

0.1197 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.92, H 10.36.

Der *p*-Nitro-benzoesäure-ester des Pentanol-oxyds krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen, rhombischen Prismen und schmilzt bei 69—70°.

3.874 mg Sbst.: 0.198 ccm N (16°, 739.5 mm). — C₁₈H₁₃O₆N. Ber. N 5.58. Gef. N 5.87.

3-Chlor-pentan-1.5-oxyd, C₅H₉OCl.

Zu einem Gemisch aus 25 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid und 25 ccm Chloroform werden unter gutem Umschütteln 10.2 g Pentanol-oxyd getropft. Nach dem Nachlassen der anfangs sehr lebhaften Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt man vorsichtig noch einige Minuten und arbeitet dann wie üblich auf. Das Reaktionsprodukt, ein farbloses, leichtflüssiges Öl, ist beinahe reines Chlor-pentan-oxyd vom Sdp.₁₂ 46°. Ausbeute 7.3 g, Vorlauf und Destillationsrückstand gering.

0.0876 g Sbst.: 0.1606 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.2380 g AgCl.

C₅H₉OCl. Ber. C 49.80, H 7.53, Cl 29.93. Gef. C 50.02, H 7.74, Cl 29.84.

Die Umsetzung zwischen Pentanol-oxyd und Phosphorpentabromid verlief dagegen ebensowenig einheitlich wie beim Heptanol-oxyd. Das normale Bromid haben wir dabei im Reaktionsgemisch überhaupt nicht feststellen können.

39. K. Ziegler und F. A. Fries:

Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs, IV.:

Über *N*-Methyl-polyaryl-dihydropyridyle. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

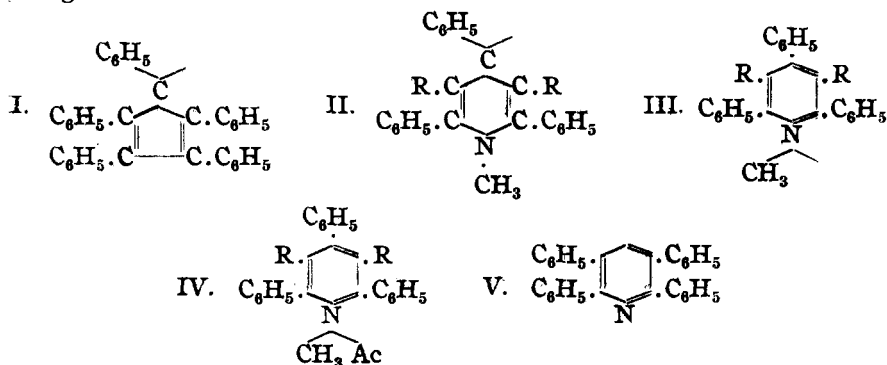
(Eingegangen am 30. Dezember 1925.)

Aus dem durch die 3. Mitteilung¹⁾ „zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs“ bekannt gewordenen Pentaphenyl-cyclopentadienyl (I) kann man theoretisch durch Einfügen einer Methyl-imido-Gruppe etwa zwischen die Kohlenstoffatome 3 und 4 des Cyclopentadien-Ringes ein Pentaphenyl-*N*-methyl-dihydropyridyl (II, R = C₆H₅) ableiten. Nach den Erfahrungen in der Cyclopentadien-Reihe war zu erwarten, daß ein solches Radikal wohl sehr wenig assoziationsfähig sein würde, so daß die Synthese dieses Körpers noch am ehesten ein wirkliches freies Dihydropyridyl-Radikal zu liefern versprach, nachdem bisher lediglich eine gewisse vorübergehende Existenzfähigkeit derartiger Dihydropyridyl-Radikale durch die Beobachtung wahrscheinlich gemacht worden ist, daß die C—C-Bindung in den Tetrahydro- γ , γ' -dipyridylen außerordentlich locker ist²⁾.

¹⁾ A. 445, 266 [1925].

²⁾ Am auffälligsten kann man dies wohl an den durch die Arbeiten von Mumm und seinen Mitarbeitern (B. 54, 1591 [1921], 57, 865 [1924]) bekannt gewordenen Estern von Tetrahydrodipyridyl-polycarbonsäuren beobachten. Die in der an zweiter Stelle zitierten Arbeit studierten Zerfallserscheinungen sind übrigens völlige Analoga zu der Disproportionierung der Tetraphenyl-dialkyl-äthane, die etwa gleichzeitig von dem einen von uns zusammen mit B. Schnell (A. 487, 232, 233 [1924]) aufgefunden wurden. Im Zusammenhang mit dem hier angeschnittenen Problem sei auch an die zahlreichen Arbeiten von Dimroth, Emmert und Weitz erinnert, die in den letzten Jahren über gewisse Dipyridylderivate erschienen sind.

Der nächstliegende Weg zur Herstellung des angedeuteten Radikals bestand in der Wegnahme des Säurerestes aus einem *N*-Methyl-pentaphenyl-pyridiniumsalz (IV, R = C₆H₅); denn man konnte nach zahlreichen Analogien erwarten, daß sich ein primär etwa gebildetes echtes Pyridinium-Radikal (III, R = C₆H₅) unter Bindungsverschiebung in ein Dihydropyridyl (II, R = C₆H₅) mit „dreiwertigem“ Kohlenstoff umlagern würde.



Der Verwirklichung dieses Gedankens stand zunächst der Umstand im Wege, daß der Stickstoff im Pentaphenyl-pyridin nach den Angaben der Literatur nur eine sehr geringe Neigung zum Übergang in den 5-wertigen Zustand besitzen sollte, stieß doch Dilthey³⁾ schon bei Versuchen zur Anlagerung von Jodmethyl an das 2.4.6-Triphenyl-pyridin auf Schwierigkeiten, die allerdings bei gewissen durch Hydroxylgruppen substituierten Derivaten desselben nicht zu beobachten waren⁴⁾. So sind bisher quartäre Verbindungen des Tri-, Tetra- und Pentaphenyl-pyridins so gut wie völlig unbekannt geblieben.

Wir haben die Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen zunächst am leichtest zugänglichen 2.4.6-Triphenyl-pyridin aufgenommen, um unsere hier etwa zu gewinnenden Erfahrungen dann für die Synthese der höher phenylierten Pyridiniumsalze auszunutzen. Wir fanden hierbei sehr bald, daß sich das bekanntlich sehr reaktionsfähige Dimethylsulfat bei 100° recht rasch an das Triphenyl-pyridin anzulagern vermag, unter Bildung des sehr krystallisationsfähigen *N*-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridinium-methylsulfats (IV, R = H, Ac = SO₄CH₃), aus dem sich mit Leichtigkeit zahlreiche andere Salze des *N*-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniums gewinnen lassen, von denen im praktischen Teil ein saures und ein normales Chlorid, die in Wasser leicht löslich sind, und das recht charakteristische schwer lösliche Permanganat beschrieben sind. Diese quartären Salze zeigen eine recht große Tendenz zur Abspaltung der Addenden in der Wärme. So findet beim längeren Erhitzen der Chloride auf 100°, ja schon beim andauernden Erhitzen im Hochvakuum auf 60–66° eine allmähliche Rückbildung von Triphenyl-pyridin statt, während diese

³⁾ J. pr. [2] 102, 211, 212 [1921].

⁴⁾ Ebenda. — Auch die nach einem anderen Prinzip hergestellten *N*-Phenyl-derivate sind bisher nur bei solchen hydroxyl-substituierten Triphenyl-pyridinen bekannt geworden (B. 55, 57 [1922]; J. pr. [2] 104, 28 [1922]).

Abspaltung von Chlormethyl bei raschem Erhitzen sich erst bei 122° bemerkbar macht. Am wenigsten ausgeprägt ist diese Neigung zur Zersetzung beim Methylsulfat, das sie erst bei 174° zeigt, und daher kommt es wohl auch, daß man dieses Salz als einziges direkt aus dem Triphenylpyridin erhalten kann. Die wäßrigen Lösungen der quartären Salze sind übrigens im Gegensatz zu den festen Substanzen in der Siedehitze durchaus beständig, da man sie stundenlang kochen kann, ohne daß eine Trübung, d. h. eine Bildung des Pyridins zu beobachten wäre.

Hinsichtlich der Anlagerungsfähigkeit für Dimethylsulfat konnten wir beim 2.3.5.6-Tetraphenyl- (V) und dem Pentaphenylpyridin keinen Unterschied gegenüber dem Triphenylpyridin feststellen; sie zeigen genau dasselbe Verhalten: Beim Erwärmen mit etwas überschüssigem Dimethylsulfat auf 100° gehen sie zunächst in Lösung, worauf die Schmelzen nach spätestens einer Stunde wieder zu einem festen krystallinen Kuchen der Methylsulfate erstarren. Auch hier kann man aus diesen primär zu erhaltenden Produkten andere Salze herstellen. Da diese aber fast alle sehr schwer löslich sind und deshalb mit ihnen weniger gut zu arbeiten ist als mit den quartären Salzen des Triphenylpyridins, so haben wir sie einstweilen noch nicht genauer untersucht.

Wir konnten auf eine solche genauere Bearbeitung der Pentaphenylpyridin-Derivate (IV, R = C₆H₅), die uns ja zunächst am meisten interessiert hatten, deshalb vorläufig verzichten, da schon die Prüfung der *N*-Methyl-2.4.6-triphenylpyridiniumsalze (IV, R = H) von dem weiter oben angedeuteten Gesichtspunkt aus zur Auffindung von Erscheinungen führte, die vom radikal-chemischen Standpunkt aus recht bemerkenswert sind.

Gibt man zu einer wäßrigen Lösung des quartären Chlorids Zinkstreifen oder Magnesiumspäne, so beobachtet man, daß die Oberfläche des Metalls sich im ersten Falle nach einiger Zeit, im zweiten sofort mit einer dunkelblauen Schicht überzieht. Da die so entstehende Haut eine weitere Einwirkung der Lösung auf die Metalle verzögert, so gelingt es nicht, in dieser Weise größere Mengen des blauen Körpers herzustellen^{4a)}. Gibt man aber ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel zu und schüttelt, so färben sich die im Wasser aufsteigenden Tropfen desselben rotviolett, entfärben sich aber sofort vollständig, wenn sie an die Oberfläche kommen. Macht man den Versuch in einer völlig gefüllten Flasche oder unter Stickstoff, so färbt sich die über dem Wasser schwebende Flüssigkeitsschicht bald so intensiv rotviolett, daß sie völlig undurchsichtig wird. Bei Gegenwart eines Lösungsmittels verläuft demnach die Einwirkung des Metalls auf die Lösung unter Bildung des gefärbten Körpers sehr rasch. Auch diese stark gefärbten Lösungen werden durch Luft sehr rasch und vollständig entfärbt, womit es sehr wahrscheinlich wird, daß man es hier tatsächlich mit einem freien Radikal vom Typus eines substituierten Methyls zu tun hat.

Von den bisher geprüften Lösungsmitteln scheint Essigester die Reaktion am meisten zu beschleunigen. Mit Petroläther verläuft sie langsamer, dafür scheidet sich aber der in diesem Lösungsmittel schwer lösliche

^{4a)} Anmerkung bei der Korrektur: Dies gelingt jedoch mit Natrium-Amalgam.

Körper zwischen den Magnesiumspänen und im Petroläther selbst in anscheinend amorphen Flocken aus.

Zur Beurteilung der Konstitution dieser Substanz sind noch zwei andere Bildungsweisen derselben von Wichtigkeit: Einwirkung von Magnesiumbrombenzol⁵⁾ auf das *N*-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumchlorid (IV, R = H, Ac = Cl) führt ebenfalls zu den charakteristisch gefärbten luftempfindlichen Lösungen, während bei der Elektrolyse dieses Salzes in wäßriger Lösung an der Kathode sich dieselben in Wasser unlöslichen, blauen Flocken abscheiden, die aus ihnen auch mit Magnesium allein oder bei Gegenwart von Petroläther entstehen.

Diese Bildungsweisen machen es wohl zur Gewißheit, daß in der fraglichen gefärbten Substanz das *N*-Methyl-2.4.6-triphenyl-dihydropyridyl (II, R = H) vorliegt, und wenn auch die Isolierung derselben in analysenreiner Form noch nicht möglich war (nicht zuletzt wegen der immensen Empfindlichkeit derselben), so wird man doch schon mit ziemlicher Sicherheit behaupten können, daß man es hier mit einem sehr wenig assoziationsfähigen, wenn nicht völlig monomolekularen Radikal zu tun hat.

An den oben flüchtig erwähnten Salzen des Pentaphenyl-*N*-methylpyridiniums (IV, R = C₆H₅) kann man die gleichen Erscheinungen bei der Einwirkung von Magnesium beobachten, wenn sie hier auch wegen der Schwerlöslichkeit der Salze nicht mit derselben Deutlichkeit zu sehen sind. Dagegen zeigen sie die entsprechenden Verbindungen des 2.3.5.6-Tetraphenylpyridins (V) nicht, ob wegen zu geringer Löslichkeit in Wasser oder, was wahrscheinlicher ist, wegen der unbesetzten γ -Stellung, sei einstweilen dahingestellt.

Vielleicht werden manche Fachgenossen geneigt sein, die von uns entdeckten neuen Radikale nicht wie wir als Polyaryl-*N*-methyl-dihydropyridyle (II) mit „dreiwertigem“ Kohlenstoff (in γ - oder eventuell α -Stellung), sondern als Pyridinium-Radikale (III) mit 4-wertigem Stickstoff aufzufassen. Eine eingehende Diskussion dieser Frage möchten wir uns für später vorbehalten. Hier sei nur gesagt, daß wir eine Pyridinium-Formel für sehr unwahrscheinlich halten. Bei der oben erwähnten Elektrolyse der Triphenylpyridin-halogenalkylate beobachtet man nämlich bei Verwendung einer Quecksilber-Kathode nicht das geringste Anzeichen einer Amalgambildung, während echte Ammonium-Radikale leicht Amalgame bilden. Außerdem zeigt bekanntlich der Stickstoff im Tetraäthylammonium-Radikal eine so große Neigung zum Übergang in den dreiwertigen Zustand, daß dieses Radikal schon bei -30° eine Äthylgruppe abspaltet und Triäthylamin bildet⁶⁾. Da bei einem Pyridinium-Radikal eine solche „Valenz-Degradation“ des Stickstoffs ohne durchgreifenden Zerfall des ganzen Moleküls durch eine Verschiebung der Valenzen unter Bildung eines Dihydropyridyls möglich ist, so wird diese bei der im vorliegenden Fall wesentlich höheren Versuchstemperatur sicher eintreten, zumal Umlagerungen ähnlicher Art auch schon für die Chemie der valenzmäßig gesättigten Pyridinium-Verbindungen charakteristisch sind.

Unsere Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin ausgebaut und fortgesetzt, und es soll daher die vorliegende kurze Veröffentlichung lediglich dazu dienen, uns die ungestörte Bearbeitung der aryl-substituierten Dihydropyridyl-Radikale für die nächste Zeit zu sichern.

⁵⁾ vergl. B. 55, 2276 [1922]; A. 434, 47 [1923].

⁶⁾ B. 53, 1691 [1920].

Beschreibung der Versuche.

Unseren Ausführungen über die Bildungsweisen des rot-violetten *N*-Methyl-2.4.6-triphenyl-dihydropyridyls haben wir hier keine Einzelheiten mehr hinzuzufügen. Wir beschränken uns daher im Folgenden auf die Beschreibung der Herstellungsweise und der Eigenschaften der quartären Salze des Triphenyl-pyridins.

N-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridinium-methylsulfat (IV, R = H, Ac = SO₄CH₃).

Man erwärmt Triphenyl-pyridin mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen d. Th. an reinem, säurefreien Dimethylsulfat auf 100°. Innerhalb von etwa 1 Stde. entsteht eine klare, ziemlich dicke Schmelze, die meist nach einer weiteren Stunde erstarrt, sich aber auch mitunter bei Abwesenheit von Krystallisationskeimen länger flüssig erhält. Man gibt jetzt etwas Wasser hinzu, verteilt den Krystallkuchen unter Erwärmen auf dem Wasserbade und spült den Inhalt des Reaktionskolbens in ein geräumiges Gefäß über, in dem man das Reaktionsprodukt mit ca. dem 20-fachen seines Gewichts an Wasser auskocht. Man filtriert heiß vom Ungelösten ab und kocht dieses noch so lange mit kleineren Wassermengen aus, bis wäßrige Überchlorsäure in einer Probe des Auszugs höchstens noch eine geringe Trübung hervorruft. Es bleibt hierbei ein Rückstand, der etwa $\frac{1}{5}$ des Gewichts des angewandten Triphenyl-pyridins ausmacht, in dem aber kaum noch von dieser Substanz etwas enthalten ist, und dessen Natur zur Zeit noch nicht aufgeklärt ist.

Die wäßrigen Auszüge, die das Hauptreaktionsprodukt enthalten, werden auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie sich auch in der Hitze zu trüben beginnen, wieder mit etwas Wasser versetzt zur Beseitigung der Trübung und dann langsam abgekühlt. Das Methylsulfat scheidet sich dann bald, besonders wenn man anfangs kratzt und etwas animpft, in Form schöner, großer, derber, farbloser Krystalle ab. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge kann man eine zweite, ziemlich kleine Krystallisation erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 110% vom Gewichte des angewandten Triphenyl-pyridins, was ca. 75% der Theorie entspricht.

Das so erhaltene Salz enthält noch ein Molekül Krystallwasser. Daher schmilzt es bei raschem Erhitzen schon bei 101°, erstarrt wieder bei 100° und schmilzt endgültig erst bei 174° unt. Zers., während bei allmählichem Anheizen direkt der höhere Schmelzpunkt zu beobachten ist.

0.4921 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 140°: 0.0197 g. — 0.3000 g Sbst.: 0.1598 g BaSO₄⁷⁾.

C₂₆H₂₃NSO₄ + H₂O. Ber. H₂O 3.99, S 7.10. Gef. H₂O 4.00, S 7.32.

Saures Chlorid des *N*-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniums (IV, R = H, Ac = Cl.HCl).

Mit dem in Wasser ziemlich schwer löslichen Methylsulfat läßt sich schlecht arbeiten. Man stellt daher aus ihm am besten das leicht lösliche saure Chlorid dar: Man verreibt das erstgenannte Salz mit wenig Wasser zu einem Brei und gibt so lange vorsichtig in kleinen Anteilen unter weiterem Verreiben konz. Salzsäure zu, bis klare Lösung eingetreten ist. Man versetzt

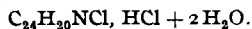
⁷⁾ Zur Schwefel-Bestimmung wurde das Methylsulfat mehrere Stunden mit etwas konz. Salzsäure auf 100° erhitzt und dann mit BaCl₂ gefällt.

dann die eventuell nochmals durch ein Glasfilter gesaugte Lösung mit ihrem 3-fachen Volumen an konz. Salzsäure, worauf beim Kratzen das gesuchte Chlorid in Form schneeweißer, kleiner, glänzender Kryställchen ausfällt. Man vervollständigt die Abscheidung durch längeres Einstellen in Eis, saugt dann den Krystallbrei durch eine Jenenser Glasfilternutsche ab, wäscht mit etwas konz. Salzsäure nach und läßt dann das Chlorid an der Luft auf einem Tonteller trocknen. Die Substanz ist in Wasser spielend leicht löslich, die Lösung muß auch nach dem Verdünnen mit Wasser völlig klar bleiben. Trübt sich die Lösung einer Probe in ziemlich viel Wasser, so muß die Gesamtmenge der Substanz in Wasser gelöst und nach dem Aufkochen und Filtrieren erneut — am besten durch Einleiten von Salzsäuregas — gefällt werden, wobei man die Lösung vorher auf dem Wasserbade einengen kann. 20 g des Methylsulfats liefern 18 g = 90% der Theorie an saurem Chlorid.

Wie unten näher gezeigt werden wird, hat das Chlorid die Zusammensetzung $C_{24}H_{20}NCl, HCl + 2 H_2O$. Bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 118—120° und zersetzt sich von 122° an unter Gasentwicklung. Bei langsamem Erhitzen sintert es bei 104°, ist bei 123° wieder völlig fest, ohne vorher ganz geschmolzen gewesen zu sein, und zersetzt sich bei 143° unter Gasentwicklung. Als Rückstand bleibt nach der Zersetzung reines Triphenylpyridin vom Schmp. 137—138° zurück (Mischprobe!).

Zur Analyse titrierte man das Gesamt-Halogen in einer Probe, zersetzte eine andere Probe in einer kleinen gläsernen Ente bei 140—160° völlig, führte die bei der Zersetzung frei werdende Salzsäure mittels eines indifferenten Gasstromes in Wasser über, bestimmte sie ebenfalls nach Volhard und wog das zurückbleibende Triphenylpyridin.

0.5408, 0.2715 g Sbst.: 24.9, 12.45 ccm $n/10$ -AgNO₃. — 0.2302 g Sbst.: 5.18 ccm $n/10$ -AgNO₃ (der Salzsäure entsprechend). — 0.3000 g Sbst.: 0.2133 g Triphenylpyridin.



Ber. Cl 16.48, HCl 8.48, Triphenylpyridin 71.43.

Gef. „ 16.18, 16.24, „ 8.20, „ 71.10.

Neutrales Chlorid des *N*-Methyl-triphenylpyridiniums (IV, R = H, Ac = Cl).

Löst man eine Probe der eben beschriebenen Substanz in Wasser auf und versetzt mit etwas konz. Chlornatrium- oder Salmiak-Lösung, so erscheint eine Trübung, die sofort wieder verschwindet. Man gibt dann vorsichtig mehr von der genannten Lösung bis zur eben bleibenden Trübung, darauf wieder etwas Wasser zu und kratzt. Es setzt dann bald eine reichliche Krystallisation des neutralen Chlorids ein, die man durch weiteres Zugeben von Kochsalz-Lösung vervollständigt. Man saugt dann ab und wäscht 2—3-mal mit recht wenig Wasser nach, wobei allerdings ein Teil des in Wasser mäßig löslichen Chlorids wieder in Lösung geht. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser kann man schöne, derbe, farblose Krystallindividuen erzeugen, doch ist schon das zunächst erhaltene Krystallpulver analysenrein. Die Substanz krystallisiert mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

0.1505 g Sbst.: 0.3933 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 4.98 ccm $n/10$ -AgNO₃. — 0.3000, 0.3000 g Sbst.: 0.2276, 0.2274 g Triphenylpyridin.

$C_{24}H_{20}NCl + 2 H_2O$. Ber. C 73.17, H 6.14, Cl 9.01, Triphenylpyridin 78.04.

„ „ + $2\frac{1}{2}$ „ „ „ 71.53, „ 6.26, „ 8.80, „ 76.52.

„ „ + 3 „ „ „ 69.97, „ 6.36, „ 8.61, „ 74.63.

Gef. „ 71.29, „ 6.50, „ 8.82, „ 75.9. 75.8

Die Lösungen der beiden Chloride bleiben auf Zusatz von verdünnter Natronlauge klar, färben sich aber gelblich⁸⁾. Mit konz. Natronlauge fällt eine gelbe Substanz aus, mit konz. Sodalösung eine farblose, die anscheinend nicht das Carbonat, sondern die „Pseudobase“ ist. Mit Brom- und Jodkalium-Lösungen, mit Überchlorsäure, mit Salpetersäure bilden sich die entsprechenden, schwerlöslichen Salze, die nicht analysiert wurden. Leicht löslich ist anscheinend das Sulfat, schwer dagegen wieder Zink- und Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Recht charakteristisch ist das Permanganat, das in Form eines violett-roten Krystallpulvers ausfällt, wenn man die verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat und der Chloride in der Kälte zusammenbringt. Beim Erwärmen in wäßriger Suspension auf 100° zersetzt es sich, doch läßt es sich in der Kälte gut isolieren. Nach dem Absaugen wäscht man es mit wenig Methylalkohol, in dem es mäßig leicht löslich ist, darauf mit absol. Äther aus, worauf es durch Trocknen im Vakuum-Exsiccator leicht analysenrein zu erhalten ist. Erwärmt man das trockne Salz auf einem Uhrglas auf dem siedenden Wasserbade, so verpufft es nach kurzer Zeit unter lebhaftem Funkensprühen. Zur Analyse wurde es daher in einem Tiegel zunächst mit etwas Wasser durchfeuchtet zersetzt, worauf man das Wasser verdampfte und den Rückstand glühte.

0.2986 g Sbst.: 0.0528 g Mn_2O_4 . — $C_{24}H_{20}NMnO_4$. Ber. Mn 12.45. Gef. Mn 12.74.

40. Emil Abderhalden: Richtigstellung zu Oskar Loew: Einige Bemerkungen zur Chemie des Eiweißes.

[Aus dem Physiol. Institut d. Universität, Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Die Behauptung von Oskar Loew¹⁾, ich hätte den Befund von Oxamid bei der Oxydation von Eiweiß durch Permanganat als neu mitgeteilt, steht mit den Tatsachen in Widerspruch. In der von Emil Klarmann, Ernst Komm und mir²⁾ veröffentlichten Arbeit, in der über die Oxydation von 2.5-Dioxo-piperazinen, Polypeptiden und Seidenpepton mittels Permanganats berichtet wird, steht: „Vorausgeschickt sei, daß bereits Versuche über Oxydation von Eiweiß mittels des genannten Oxydationsmittels vorliegen“. Hier folgt das Zitat: vgl. Loew, J. pr. [2] 31, 29 [1885]; F. Kutscher und Schenk, B. 38, 455 [1905].

Es ist somit weder der Befund von Oxamid bei der Oxydation von Eiweiß als von mir erhoben verkündet worden, noch handelt es sich um oxydative Abbaustudien am Eiweiß selbst, und nun die Hauptsache: es ist Loew ausdrücklich genannt!

⁸⁾ Das echte Pyridiniumhydroxyd scheint durchaus keine so schwache Base zu sein, wie man auf Grund der sehr geringen Neigung des Triphenyl-pyridins zur Salzbildung etwa erwarten könnte. Diese Verhältnisse werden von uns näher untersucht.

¹⁾ B. 58, 2805 [1924].

²⁾ H. 140, 92 [1924].