

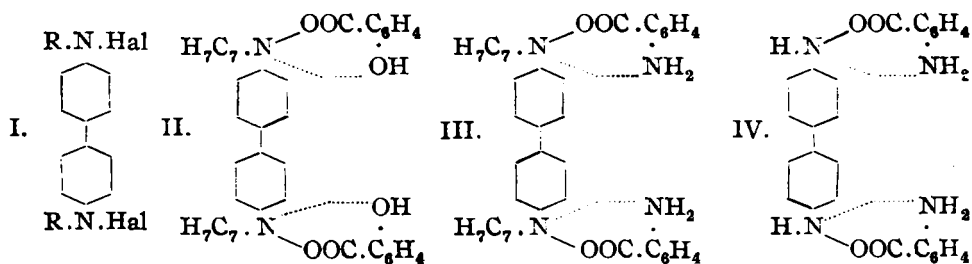
139. Bruno Emmert, Oskar Schneider und Max Koberne: Über Molekül-Verbindungen der Dipyridylium- und Pyridiniumsalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Januar 1931.)

Vor einigen Jahren konnten Emmert und Roh¹⁾ zeigen, daß den γ, γ' -Dipyridyliumhalogeniden (I) im Vergleich zu den aliphatischen Ammoniumsalzen ein recht vielseitiges Additionsvermögen zukommt, das sich insbesondere auf aromatische Amine und Phenole erstreckt. Die größte Zahl der Addenden, die auf ein Dipyridylium treffen, war bisher vier. Neuerdings fanden wir nun eine Verbindung, welche sechs Addenden enthält, nämlich das Dipyridyl-Dibrom-isoamylat + 6 Diphenylamin. Es ist somit nunmehr sechs als die maximale Koordinationszahl der Dipyridyliumsalze anzusehen oder, auf den einfachen Pyridinkern berechnet, drei.

Interessante Verbindungen erhielten wir durch Einwirkung von salicylsaurem oder anthranilsaurem Barium auf Dipyridyl-Dibrombenzylat. Es tritt dabei Bariumbromid aus, und die entstehenden Produkte haben die Zusammensetzung des salicylsauren resp. anthranilsauren Dibenzyl-dipyridyliums. Sie sind aber nicht, wie z. B. das entsprechende salpetersaure Dipyridyliumsalz, farblos, sondern tief gefärbt (orangerot resp. violett). Da, wie früher gezeigt wurde, durch Nebervalenz-Bindung von aromatischen Oxy- und Aminogruppen an Dipyridyliumsalze erhebliche Farbvertiefung hervorgebracht wird, so ist auch hier anzunehmen, daß zwischen der Oxy- bzw. Aminogruppe der reagierenden Säuren und dem Dipyridylium eine Nebervalenz auftritt (II und III). Die Säure ist also mit Haupt- und Nebervalenz an das Dipyridylium gebunden, so daß eine Art



organischer Innerkomplexsalze vorliegt. Wenn man die wahrscheinliche Annahme macht, daß die Valenz zwischen der quartären Stickstoffgruppe und dem Säurerest ionogen²⁾ ist, kann man die Substanzen auch mit Betainen vergleichen, nur daß im Gegensatz zu bekannten Betainen der Zusammenhalt des Moleküls an einer Stelle durch Nebervalenz statt ausschließlich durch Hauptvalenzen bewirkt wird. Auch dem gelb gefärbten anthranilsauren Dipyridyl geben wir eine entsprechende Formel (IV).

Schon früher konnte an einem Beispiel, nämlich der Verbindung Pyridinium-Jodmethylat + 1 Benzidin gezeigt werden, daß Additions-

¹⁾ B. 58, 503 [1925].

²⁾ In diesem Fall müssen der positiv geladene Ammoniumrest und die negative Carboxylgruppe nicht benachbart stehen, d. h. sie brauchen nicht einen Ring abzuschließen.

vermögen nicht nur den Dipyridylumsalzen, sondern auch den einfacher konstituierten Pyridiniumsalzen zukommt. Wir können nun noch eine Reihe ähnlicher Additionsverbindungen hinzufügen, deren Bildungsweisen und Eigenschaften aus der Tabelle auf S. 952 ersichtlich sind.

Das Additionsvermögen der Pyridiniumsalze scheint sich, soweit unsere Versuche reichen³⁾, nur auf Diamine zu erstrecken, wenigstens konnten wir trotz zahlreicher Versuche Stoffe anderer Substanzklassen, insbesondere aromatische Monoamine und Diphenole, die sich so leicht mit den Dipyridylumsalzen verbinden, nicht zur Addition bringen. Die Farbe ist bei den komplexen Pyridiniumsalzen viel weniger tief (gelb bis rot) als bei den Dipyridylumsalzen mit den gleichen Addenden (blau bis grün). Die Lösungsfarbe, welche man beim Zusammengeben der Komponenten, z. B. in Alkohol, beobachtet, entspricht etwa der Farbe der festen Substanzen, woraus hervorgeht, daß die Verbindungen auch in Lösung nicht völlig dissoziieren. Durch Lösungsmittel, in denen die eine Komponente leicht, die andere schwer löslich ist, z. B. Äther, werden die Verbindungen, wie vorauszusehen⁴⁾, völlig gespalten.

Auf die Frage, welcher Stelle der Dipyridylum- resp. Pyridinium-Moleküle die Addenden zugeordnet sind, scheint uns die nunmehr wahrscheinlichste Antwort, daß die Gruppe des quartären Stickstoffs, ähnlich wie sonst ein Metallatom als Träger der Nebenvalenz auftritt, also der ganze Ammoniumrest die Stelle des Zentralatoms einnimmt. Ähnlich werden von P. Pfeiffer⁵⁾ die von Reynolds aufgefundenen Additionsverbindungen von Ammoniumsalzen mit 4 Mol. Thioharnstoff aufgefaßt, nämlich so, daß die Thioharnstoff-Moleküle um den Ammoniumrest gelagert sind. Hervorgehoben sei jedoch, daß diese Annahme bei den Dipyridylumsalzen insofern etwas unsicher wird, als nicht nur diese, sondern auch schon das zugrunde liegende Dipyridyl Additionsvermögen besitzt, wenn auch durchaus nicht in dem gleichen Ausmaße wie die Dipyridylumsalze. Denn wir konnten Additionsverbindungen des Dipyridyls nur mit aromatischen Diaminen, z. B. *o*- und *p*-Phenylendiamin, Benzidin, Diaminostilben, Diaminotolan, erhalten, und zwar trifft auf ein Dipyridyl höchstens 1 Mol. der Komponente. Vielleicht sind bei diesen Molekülverbindungen die gleichen, von den Stickstoffatomen ausgehenden Nebenvalenzen für die Bindung maßgebend, welche Säuren oder Halogenalkyle an das Dipyridyl zu binden vermögen, und welche demnach bei den quartären Dipyridylumsalzen abgesättigt sind. Dann würde die oben gemachte Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Schreibt man in den besprochenen Verbindungen dem Ammoniumrest die Rolle eines Koordinations-Zentrums zu, so kann man konsequenterweise auch die sog. „anormalen“ Ammoniumsalze so formulieren, daß um einen zentralen Ammoniumrest die weiteren Ammoniak-Moleküle gruppiert sind,

³⁾ Auf die von E. Jacobsen, Steinkopf, Fulton und anderen Autoren untersuchten Additionsverbindungen der Pyridinium- und Chinoliniumsalze und zahlreicher anderer Oniumsalze mit Chloroform, Bromoform, Jodoform, Acetylen-tetrabromid sei hier besonders hingewiesen. Zu der Frage, ob diese Halogenverbindungen an das Anion oder Kation der Oniumsalze gebunden sind, wollen wir hier nicht Stellung nehmen. Literatur vergl. P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 375 [1927], ferner Journ. prakt. Chem. [2] 127, 337 [1930].

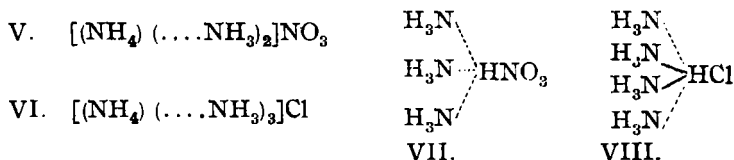
⁴⁾ vergl. Dimroth, A. 488, 71 [1924].

⁵⁾ P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 167 [1927].

Substanz	Bei d. Darstellg. verwendetes		Umkrystalli- siert aus	Farbe, Habitus etc.
	Mengen- verhältnis der Kom- ponenten	Lösungs- mittel		
Anthranilsaures Dipyridyl	3 : 1.6	99-proz. Alkohol	99-proz. Alkohol	Citronengelbe Nadeln, Schmp. nach Sintern 150—152°
2 <i>N</i> -Methyl-pyridiniumjodid + 1 <i>p</i> -Phenylendiamin	6 : 1.3	Pyridin	phenylendi- amin-haltig. Pyridin	Gelbe, verwachsene Prismen
<i>N</i> -Methyl-pyridiniumjodid + 1 <i>p, p'</i> -Diamino-diphenyl- äthan	1 : 1	99-proz. Alkohol	99-proz. Alkohol	Citronengelbe Nadeln
<i>N</i> -Methyl-pyridiniumjodid + 1 <i>p, p'</i> -Diamino-stilben ⁷⁾	1 : 1	Alkohol	—	Citronengelbe, lange Nadeln
<i>N</i> -Methyl-pyridiniumjodid + 1 <i>p, p'</i> -Diamino-tolan	1 : 1	99-proz. Alkohol	99-proz. Alkohol	Gelbe, langgestreckte Prismen
<i>N</i> -Äthyl-pyridiniumbromid + 2 Benzidin	1 : 1	Alkohol	benzidin-halt. Alkohol	Gelbe Prismen
<i>N</i> -Isoamyl-pyridiniumjodid + 2 Benzidin	2.8 : 4	99-proz. Alkohol	99-proz. Alkohol	Braunrote Prismen
2 <i>N</i> -Benzyl-pyridiniumchlorid + 3 Benzidin	8 : 7	Alkohol	Alkohol	Gelbrote, derbe Prismen
<i>N</i> -Methyl-kollidiniumjodid + 1 Benzidin	4 : 3	Alkohol	—	Grüngelbe, dünne Prismen
<i>N</i> -Methyl-chinoliniumjodid + 1 <i>o</i> -Phenylendiamin	2.6 : 1	Alkohol	—	Rote, stark verwachsene Krystalle
2 <i>N</i> -Methyl-chinoliniumjodid + 1 <i>p</i> -Phenylendiamin	2.8 : 1	Alkohol	—	Rautenförmige, ver- wachsene Krystalle. Strich rotbraun
<i>N</i> -Methyl-chinoliniumjodid + 1 <i>p, p'</i> -Diamino-diphenyl- äthan	8 : 3	99-proz. Alkohol	Alkohol von höchstens 65°	Rote, verwachsene Prismen
<i>N</i> -Methyl-chinoliniumjodid + 1 <i>p, p'</i> -Diamino-stilben	1 : 0.8	Alkohol	—	Dunkelrote Nadeln
<i>N</i> -Methyl-chinoliniumjodid + 1 <i>p, p'</i> -Diamino-tolan	1 : 0.8	99-proz. Alkohol	—	Gelbrote Nadeln
γ, γ'-Dipyridyl-Dibrom-isoamyl- lat + 6 Diphenylamin	1 : 2.4	Alkohol	—	Dunkelblaue Prismen
γ, γ'-Dipyridyl + 1 <i>o</i> -Pheny- lendiamin	1 : 0.7	Äther	phenylendi- amin-haltig. Äther	Grünstichig gelbe, stark verwachsene Prismen. Schmp. 95—97°
2 γ, γ'-Dipyridyl + 1 <i>p</i> -Phe- nylendiamin	3 : 1	Essigester	—	Gelbe, verwachsene Prismen. Schmp. 113° bis 115°.
γ, γ'-Dipyridyl + 1 Benzidin	1 : 1	Alkohol	—	Gelbe, parallel ver- wachsene, derbe Pris- men. Schmp. 193°—195°
γ, γ'-Dipyridyl + 1 <i>p, p'</i> -Di- amino-stilben	1 : 1	Alkohol	—	Gelbe, dünne Prismen. Schmp. 224—227°.
γ, γ'-Dipyridyl + 1 <i>p, p'</i> -Di- amino-tolan	3 : 2	Benzol	—	Gelbe, stark verwachs. Prismen. Schmp. 205° bis 207°.

⁷⁾ Die Additionsverbindungen mit Diamino-stilben als Komponente wurden von Hrn. W. Wachter untersucht.

z. B. V und VI; während nach der von A. Werner angeregten und jetzt üblichen Formulierung ein Wasserstoffatom für alle Ammoniak-Moleküle gleichmäßig Zentralatom ist⁶⁾ (VII und VIII).



Beschreibung der Versuche.

Salicylsaures Dibenzyl-dipyridylum + 4H₂O: Krystallisiert aus der tief orangefarbenen Lösung von 5 g Dipyridyl-Dibrom-benzylat und 4 g salicylsaurem Barium in wenig Wasser. Umkrystallisieren aus Wasser. Rautenförmige Blättchen von der Farbe des Kaliumbichromats.

Anthranilsaures Dibenzyl-dipyridylum + 4H₂O: Darstellung ähnlich wie bei der vorhergehenden Substanz aus ungefähr gleichen Gewichtsmengen Dipyridyl Dibrom-benzylat und anthranilsaurem Barium. Violette, derbe Prismen.

Die Darstellungsweise der anderen Substanzen ist in der Tabelle auf S. 952 angedeutet, welche auch deren wichtigste Eigenschaften enthält.

140. J. Salkind und Z. Stetzuro: Umlagerungen der Dibrom-naphthaline durch Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 7. Februar 1931).

Im September-Heft der vorjährigen Berichte¹⁾ ist eine Abhandlung von H. Lohfert erschienen („Umlagerungen bromierter Naphthaline durch Aluminiumchlorid“), die, unserer Ansicht nach, einiger Berichtigungen bedarf.

H. Lohfert nimmt nämlich an, mit 1.2-Dibrom-naphthalin gearbeitet zu haben. Dieses Dibromid wurde von ihm nach Guareschi²⁾ durch Eintropfen von Brom in eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von Naphthalin dargestellt. Nun ist aber das Produkt vom Schmp. 68°, das auf diese Weise erhalten werden kann, gar nicht 1.2-Dibrom-naphthalin, sondern ein Gemisch von 1.4- und 1.5-Dibrom-naphthalin, wie zuerst schon Armstrong und Rossiter³⁾ erkannt haben und unlängst⁴⁾ in unserem Laboratorium eingehend geprüft und bestätigt wurde. Dieses Gemisch läßt sich allerdings nicht durch Krystallisation aus Alkohol in seine Komponenten zerlegen, kann aber, z. B. durch Krystallisation aus Petroläther, gespalten werden.

Die Herkunft von 1.4- und 1.5-Dibrom-naphthalin, die H. Lohfert beim Erwärmen des Gemisches von Schmp. 68° mit Aluminiumchlorid erhalten hat, bleibt also unbewiesen: das Ausgangsprodukt enthält schon beide

⁶⁾ vergl. auch P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 11 [1927].

¹⁾ B. 63, 1939 [1930].

²⁾ A. 222, 265.

³⁾ Chem. News 65, 59.

⁴⁾ J. Salkind u. S. Faermann, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 62, 1028; C. 1930, II 3282.