

478. Ernst Weitz und Erich Meitzner¹⁾: Über farbige Salze der Dipyridyl-Reihe; ein Beitrag zur Theorie der Chinhydrone.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Gießen u. Illinois, Urbana Ill., U. S. A.]
(Eingegangen am 10. November 1931.)

Wie der eine von uns vor einiger Zeit ausgeführt hat²⁾, können die Chinhydrone aufgefaßt werden als Verbindungen von Anion- mit Kation-Radikalen, d. h. als salzartige Gebilde, in denen jedoch wegen der zu großen Edelkeit ihrer Komponenten die Heteropolarität nicht voll zur Ausbildung gekommen ist. Die Chinhydrone erscheinen demnach als die organischen Analoga der anorganischen, von farblosen Ionen abgeleiteten, farbigen Salze wie HgJ_2 , PbJ_2 u. dergl.; auch diese Salze sind unvollständig heteropolar, weil das relativ edle Anion-Radikal (z. B. das Jod-Atom) nur eine geringe Neigung zur Aufnahme, andererseits das relativ edle Metall nur geringe Tendenz zur Abgabe von Elektronen hat.

In den gleichen Zusammenhang³⁾, das Bindeglied zwischen den rein anorganischen Salzen und den organischen Chinhydrone bildend, gehören die von vielen quaternären Pyridinium-, Chinolinium- und anderen ringförmigen ungesättigten Oniumbasen abgeleiteten Jodide (und z. T. Bromide), die farbig sind, während die entsprechenden Chloride und die Salze der Sauerstoffsäuren keine Farbe aufweisen.

Nach Hantzsch⁴⁾ ist der Unterschied zwischen den farblosen und den farbigen Oniumsalzen (des gleichen Kations) so zu erklären, daß nur die farblosen Verbindungen echte Ammoniumsalze im Sinne Werners, mit indirekt gebundenem Säure-Rest, sind, die farbigen hingegen Pseudosalze, mit unmittelbar an das Zentralatom (z. B. den Stickstoff) gebundenem Säure-Rest (Halogen).

Die Ursache der in dieser Formulierung zum Ausdruck kommenden unvollständigen Heteropolarität der farbigen Oniumsalze ist die gleiche wie bei den rein anorganischen Salzen vom Typus des HgJ_2 : die ringförmigen ungesättigten Onium-Radikale sind nämlich, wie aus der leichten chemischen oder elektrochemischen Reduzierbarkeit ihrer Salze ersichtlich ist, ebenfalls verhältnismäßig edel, viel edler als die alkali-ähnlichen Tetraalkyl-ammonium-Radikale⁵⁾. Daß die Farbintensität der Jodide mit der Edelkeit des Onium-Radikals zunimmt, zeigt sich z. B. sehr schön beim Vergleich⁶⁾ der Jodide des *N, N'*-Dibenzyl- γ, γ' -dipyridiniums und des um 0.2 Volt edleren Diphenyl-dipyridiniums oder des Jodmethylats des Chinolins mit dem seiner Nitroverbindungen⁷⁾.

¹⁾ vergl. Erich Meitzner, Dissertat., Gießen 1930.

²⁾ E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

³⁾ Auf die Analogie der anorganischen Salze vom Typus des Quecksilberjodids und der farbigen Oniumjodide hat zuerst Decker, B. **37**, 2938 [1904], aufmerksam gemacht

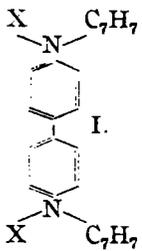
⁴⁾ B. **52**, 1569 [1919].

⁵⁾ Daß das, an sich zwar noch farblose, Methyl- oder Benzyl-triphenyl-phosphoniumjodid und das Tetrabenzyl-arsoniumjodid in Acetylen-tetrachlorid gelbe Lösungen geben (vergl. Hantzsch, B. **52**, 1556, 1558 [1919]), spräche demnach für einen relativ edlen Charakter der betr. Phosphonium- bzw. Arsonium-Radikale.

⁶⁾ E. Weitz u. Th. König, B. **55**, 2869 [1922]. Dieselben u. L. v. Wistinghausen, B. **57**, 161ff., 171 [1924]. ⁷⁾ H. Decker, B. **37**, 2938 [1904].

Auch die bekannte, ebenfalls von Hantzsch (l. c.) näher untersuchte Tatsache, daß die Farbintensität der gelösten Oniumjodide, d. h. die Beständigkeit der Pseudosalze, je nach dem Lösungsmittel verschieden ist und allgemein in der Reihenfolge Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform zunimmt, findet nun ihre ungezwungene Erklärung: Beobachtungen über die Oxydierbarkeit der Dipyridinium-Radikale und Messungen der Zersetzungs-Spannung ihrer Salze haben nämlich gezeigt, daß die Edelkeit dieser Radikale stark vom Lösungsmittel abhängt; ordnet man die Lösungsmittel nach abnehmender Zersetzungs-Spannung des in ihnen gelösten Dipyridinium-Salzes (d. h. nach zunehmender Edelkeit des Radikals), so erhält man wieder die Reihenfolge: Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform⁸⁾. Es ist anzunehmen, daß auch die Edelkeit anderer Onium-Radikale die gleiche Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt.

Wie von der Edelkeit des Kation-Radikals, so muß aber nach unseren Anschauungen die Farbe der Oniumsalze auch von der Elektroaffinität des Anion-Radikals abhängen. Bisher ist anomale Färbung von Oniumsalzen hauptsächlich bei Bromiden und Jodiden, des öfteren auch bei Rhodaniden, vereinzelt bei Sulfiten und Nitriten⁹⁾, beobachtet worden. Wir haben nun durch doppelte Umsetzung des farblosen, leicht löslichen *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniumdichlorids eine Anzahl von neuen Dipyridiniumdisalzen (I) erhalten und festgestellt, daß, abgesehen von dem bereits bekannten gelben Bromid und dem als Tetrahydrat rotgelben, als Anhydrid ziegelroten Jodid, noch folgende Salze farbig sind: Nitrit (hellgelb), Azid (gelb), Bisulfit (orange-gelb), Rhodanid (orange-gelb), Thiosulfat (als Hydrat kräftig rot, wasser-frei fast schwarz) und Selencyanid (tief dunkelrot). Cyanid und neutrales Sulfid, die nicht in Substanz dargestellt werden konnten, zeigen in wäßriger Lösung gelbe Farbe. Farblos sind (außer dem schon bekannten Perchlorat, Nitrat, Sulfat und Bicarbonat) das Fluorid, Cyanat, Acetat und das Oxalat; Pikrat und Chromat sind gelb, entsprechend der Eigenfarbe ihres Anions



In der Tabelle auf S. 2911 sind die einzelnen Dibenzyl-dipyridiniumdisalze nach zunehmender Farbintensität geordnet, außerdem sind die Normal-Potentiale der betr. Säure-Reste (soweit Messungen vorliegen) und die Spannungsreihe der Halogene und Pseudohalogene nach Birckenbach und Kellermann¹⁰⁾ angegeben. Wie man sieht, besteht volle Parallelität zwischen der Farbtiefe der Salze und der Edelkeit der Anion-Radikale^{11), 12)}. Unsicher ist dabei nur, ob in der Spannungsreihe das Thio-

⁸⁾ Frieda Richter, Dissertat., Halle 1924; vergl. E. Weitz u. Mitarbeiter, B. 55, 2869 [1922], 57, 162 [1924].

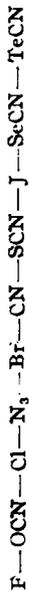
⁹⁾ vergl. z. B. Hantzsch, B. 42, 71, 73 [1909], 44, 1784 [1911].

¹⁰⁾ B. 58, 786, 2377 [1925].

¹¹⁾ Bei den *N*-Methyl-phenyl-acridoniumsalzen hat schon Hantzsch, B. 44, 1786 [1911], eine Vertiefung der Farbe in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Rhodanid, Jodid festgestellt.

¹²⁾ Durch Umsetzung von Dibenzyl-dipyridiniumdibromid mit salicylsaurem bzw. anthranilsaurem Barium haben Emmert, Schneider u. Koberne, B. 64, 950 [1931], kürzlich ein orangerotes salicylsaures und ein violettes anthranilsaures Dibenzyl-dipyridinium erhalten; die Autoren führen die Farbe dieser Salze auf intramolekulare Komplexbildung zurück.

	Fluorid Cyanat Chlorid	Nitrit	Azid Bromid	Rhodianid	Jodid	Thiosulfat	Selen- cyanid
Salz							
Farbe	weiß	hellgelb	gelb	orange gelb	Hydrat rotgelb; wasserfrei ziegelrot	Hydrat kräftig rot; wasserfrei schwarzrot	tief dunkel- rot
Normal-Potential	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ + 1.36	$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2$ + 1.23 + 1.1 ¹³⁾	$2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$ + 1.08	$2 \text{CNS}^- \rightarrow$ (CNS) ₂ + 0.769 ¹⁴⁾	$2 \text{J}^- \rightarrow \text{J}_2$ + 0.54	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ + 0.181 ¹⁵⁾	
Spannungsreihe nach Birckenbach und Kellermann							



sulfat vor oder nach dem Selencyanid einzuordnen ist. Die in der Tabelle angegebene Zahl für das Normal-Potential des Thiosulfat-Ions ist nicht exakt, da es sich bei der elektrochemischen Oxydation des Thiosulfats zum Tetrathionat nicht um einen reinen Entladungs-Vorgang handelt. Die geringe Elektro-affinität des Thiosulfat-Restes, wenigstens soweit es sich um die Wegnahme eines Elektrons handelt, zeigt sich jedoch auch in der bekannten Wechselwirkung zwischen Jod und Thiosulfat: $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{J}_2 \rightarrow 2 \text{J}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, sowie an der Unbeständigkeit, d. h. Selbst-Oxydation und -Reduktion des Kupfer(II)- und des Eisen(III)-thiosulfats, z. B. $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{Cu}^+$, die ganz dem Zerfall der betr. Jodide entspricht.

In diesem Zusammenhang muß es auffällig erscheinen, daß, im Gegensatz zu den Jodiden, die Thiosulfate des Bleis, Quecksilbers und Silbers farblos sind. Vielleicht ist diese Farblosigkeit auf eine starke Auto-Komplex-Bildung zurückzuführen. Für eine besondere Struktur dieser Thiosulfate spricht jedenfalls die Tatsache, daß sie nicht Disproportionierung wie das Kupfer(II)- und Eisen(III)-Salz zeigen.

Gegenüber Lösungsmitteln zeigen die neuen farbigen Dipyridiniumsalze ganz dasselbe Verhalten wie die bekannten farbigen Oniumsalze. Die Lösungen in organischen Medien sind dunkler, wäßrige heller, bei genügender Verdünnung sogar farblos. Wie beim Jodid und beim Thiosulfat ersichtlich, bewirkt schön das Krystallwasser eine starke Aufhellung.

¹³⁾ Abegg, Ztschr. Elektrochemie 13, 440 [1907].

¹⁴⁾ Bjerrum u. Kirschner, Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Kopenhagen 1918.

¹⁵⁾ Thatcher, Ztschr. physikal. Chem. 47, 641 [1904]; Loimaranta, Ztschr. Elektrochem. 13, 33 [1907].

Die Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Farbe der Oniumsalze und der Edelkeit ihrer Komponenten wird, insbesondere auch nach der quantitativen Seite hin, fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der *N,N'*-Dibenzyl- γ, γ' -dipyridiniumdisalze erfolgte meist durch doppelte Umsetzung konz. wäßriger Lösungen des Dibenzyl-dipyridiniumdichlorids¹⁶⁾ mit einem Alkalisalz des gewünschten Anions.

Di-rhodanid: Aus dem Dichlorid und Rhodankalium. Wird aus Wasser umkrystallisiert, wobei es anfangs leicht ölig ausfällt. Orangegelbe Krystalle, die beim Erhitzen allmählich, d. h. ohne bestimmten Umwandlungspunkt, orangerot und dann rot werden. Gegen 180° tritt Zersetzung ein.

0.1744 g Sbst.: 0.1264 g AgCNS. — $C_{24}H_{22}N_2(CNS)_2$. Ber. CNS 25.5. Gef. CNS 25.3.

Di-selencyanid: Analog dem Rhodanid, mit Selencyankalium: dunkelrote Krystalle mit rotgoldenen Oberflächenglanz.

0.1866 g Sbst.: 0.0526 g Se. — $C_{24}H_{22}N_2(CNSE)_2$. Ber. Se 28.8. Gef. Se 28.2.

Diquaternäres Thiosulfat: Vermischt man die konz. wäßrigen Lösungen von Dichlorid und Natriumthiosulfat, so fallen zunächst rotgelbe Täfelchen von quadratischem Umriß aus; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bildet das Thiosulfat derbe, rote Krystalle mit 4 (oder 5?) Mol. Wasser.

Im Phosphorpenoxyd-Exsiccator verliert die Substanz langsam Wasser und wird dabei schwarz. War das Salz nur kurze Zeit getrocknet, so nimmt es an der Luft wieder Wasser auf unter Rückkehr der roten Farbe; nach längerem Trocknen ist es z. T. zersetzt und in Wasser nicht mehr klar löslich. Beim Trocknen über P_2O_5 zur Gewichtskonstanz (5 Tage) zeigte eine Probe eine Abnahme von 11.6%; ber. für das Tetrahydrat 13.8, für das Pentahydrat 16.7% H_2O .

0.1491 g lufttr. Sbst.: 0.1307 g $BaSO_4$. — 2.905 mg lufttr. Sbst.: 0.140 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{24}H_{22}N_2(S_2O_3) + 4H_2O$. Ber. S 12.26, N 5.4. Gef. S 12.04, N 5.4.

Di-nitrit: Durch Fällen mit Natriumnitrit erhalten; bildet hellgelbe Krystalle, die sich bald zersetzen. Das Salz zeigt nach kurzer Zeit schwachen Geruch nach Benzaldehyd.

0.1573 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{24}H_{22}N_2(NO_2)_2$. Ber. N 13.0. Gef. N 13.5.

Di-azid: Durch Umsetzung der auf 0° abgekühlten Lösungen von Dichlorid und Natriumazid erhalten; bildet gelbe Stäbchen, die schon bei geringer Temperatur-Erhöhung schmelzen.

Diquaternäres Bisulfit: Das neutrale Sulfit läßt sich durch Umsetzung des Dichlorids mit Natriumsulfit nicht darstellen. Ist die Sulfit-Lösung nur mäßig stark, so beobachtet man das Auftreten einer gelben Färbung, die jedenfalls dem Dipyridiniumsulfit zuzuschreiben ist; stärkere Sulfit-Lösungen bewirken wegen ihrer alkalischen Reaktion die schon früher beschriebenen¹⁷⁾ (auf Disproportionierung des Dihydroxyds zurückzuführende)

¹⁶⁾ Dargestellt nach Weitz u. Ludwig, B. 55, 407 [1922].

¹⁷⁾ Weitz u. Th. König, B. 55, 2865 [1922], 57, 157 [1924]; Emmert, B. 54, 3175 [1921]; W. König, B. 56, 754 [1923].

Bildung des blauen, radikal-artigen Dibenzyl-dipyridiniumhydroxyduls. Mit Natriumbisulfit-Lösung hingegen erhält man leicht das orangerote Bisulfit.

Die Darstellung des Di-cyanids gelang ebensowenig wie die des neutralen Sulfits. Mischt man mäßig starke Lösungen von Dichlorid und Kaliumcyanid, so tritt deutliche Gelbfärbung auf, ein Zeichen dafür, daß auch das Cyanid farbig ist. Konzentriertere Lösungen von Kaliumcyanid bewirken wegen ihrer stärker alkalischen Reaktion wieder die Alkali-Zersetzung unter Blaufärbung. Auch bei der Einwirkung von freiem Dicyan auf das Dibenzyl-dipyridinium-Radikal läßt sich, wie frühere Versuche zeigen¹⁸⁾, das Dicyanid nicht fassen. Vielleicht kann man es analog dem Acetat (s. u.) durch Einwirkung von wäßriger Blausäure auf das Bicarbonat darstellen.

Das Di-cyanat, aus dem Dichlorid und Natriumcyanat-Lösung bei 0° dargestellt, ist farblos und schon bei Zimmer-Temperatur ölig.

Di-acetat: Man löst das Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat, das aus dem Radikal bei der Einwirkung von NO (oder O₂) + CO₂ in Chloroform-Lösung als farbloses Pentahydrat¹⁹⁾ entsteht, in Eisessig auf und fällt mit Äther. Das Acetat bildet farblose, lange Krystallfäden, die gewebeartig einander durchdringen und noch bei großer Verdünnung die Flüssigkeit gallertartig erstarren lassen. Beim Versuch, das Salz abzusaugen, trat Zersetzung ein.

(Di-)Pikrat: Kann durch Einwirkung von Pikrinsäure auf das (Di-)Bicarbonat oder auf das Dichlorid gewonnen werden. Aus viel verd. Alkohol umkrystallisiert, bildet es, ähnlich wie das Di-acetat, dünne, jedoch gelbe, Fädchen.

479. Kurt H. Meyer und H. Mark: Bemerkungen zur 56. Mitteilung von H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen.

(Eingegangen am 6. November 1931.)

Zu der soeben erschienenen¹⁾ Veröffentlichung möchten wir uns folgende kurze Bemerkungen gestatten: Der Nachweis, daß in Cellulose kristallinische Micelle vorliegen, ist bekanntlich von Ambronn auf polarisationsoptischem und von Herzog und Jancke und Scherrer auf röntgenographischem Wege erbracht worden. Wir selbst haben nur versucht, das gesamte vorliegende physikalische und chemische Tatsachen-Material zu einem einheitlichen Gesamtbilde zu vereinigen und dieses Bild durch eigene Versuche möglichst genau zu gestalten, so daß es den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cellulose gerecht wird. Wir halten es daher nicht für zweckmäßig, von einer besonderen Micellar-Theorie K. H. Meyers zu sprechen.

Unsere Ansichten haben selbstverständlich in vielen Punkten sich weiter entwickelt und modifiziert; aber gerade in bezug auf die Natur der in Lösung vorliegenden Micelle (Teilchen, Molekül-Assoziate oder nach Sörensen reversibel dissoziabile Komponenten-Systeme) haben sie sich kaum geändert, wie wir kürzlich ausgeführt und mit Zitaten belegt haben und wovon sich jeder Fachgenosse anhand der Original-Arbeiten überzeugen kann.

Ludwigshafen a. Rh., November 1931.

¹⁸⁾ E. Weitz u. Th. König, B. 55, 2870 [1922].

¹⁹⁾ Weitz u. Th. König, B. 55, 2864 [1922].

¹⁾ B. 64, 2721 [1931].