

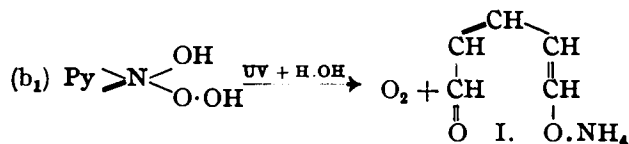
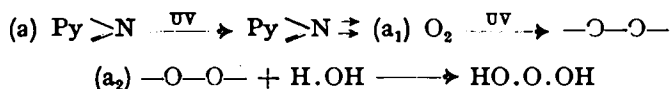
7. Hans Freitag: Neue Reaktionen des Photo-pyridins, sowie das Verhalten einiger Pyridin-Abkömmlinge im UV-Strahlen-Bereich¹⁾.

[Aus d. Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie u. Mykologie an d. Deutsch. Techn. Hochschule zu Brünn.]

(Eingegangen am 14. November 1935.)

In letzter Zeit sind — offenbar durch meine Arbeiten¹⁾²⁾ veranlaßt — Studien unternommen worden, die die Ergebnisse meiner Untersuchungen überprüften und in bemerkenswerter Weise erweiterten. So konnte A. Müller gemeinsam mit M. Dorfman³⁾ meine Angaben über die Notwendigkeit des Sauerstoffs zur Bildung des Ammoniumsalses des *enol*-Glutaconaldehyds (I) — welche Verbindung den schon eingebürgerten Namen „Photo-pyridin“ beibehalten möge — aus Pyridin unter dem Einfluß kurzwelliger UV-Strahlung völlig bestätigen und noch dahin präzisieren, daß in sauerstoff-freiem Wasserdampf keine Photo-pyridin-Bildung erfolgen kann. Die Autoren geben ihrer Vermutung Ausdruck, daß dem Sauerstoff entweder bei der Aufspaltung des Pyridin-Kerns im UV unter Aufnahme zweier Wassermoleküle (aus der Atmosphäre) eine unbekannte Funktion zukommt, oder daß Pyridin-Moleküle eine derart tiefgreifende Zerstörung erfahren, daß der Luft-Sauerstoff mit dabei frei werdendem Wasserstoff das zur Photo-pyridin-Bildung aus anderen Molekülen notwendige Wasser erzeugt.

Beide Reaktionsweisen scheinen möglich zu sein; jedoch dürfte es zu einem so hohen Energie-Verbrauch, wie ihn eine vollständige Photolyse des Pyridins erfordert, nur dann kommen, wenn Wasser der Reaktion überhaupt nicht zur Verfügung steht. Hingegen geht die Photo-pyridin-Bildung in Wasser-Gegenwart anscheinend nur unter Vermittlung des Sauerstoffs hinreichend leicht vonstatten, vielleicht nach folgendem Schema:



¹⁾ VI. Mitteil. der Arbeits-Reihe: „Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin“; V. Mitteil.: H. Freitag, Journ. prakt. Chem. [2] **139**, 44 [1934].

²⁾ Hans Freitag u. W. Neudert, Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 15 [1932]; H. Freitag, *ibid.* **136**, 193 [1933]; H. Freitag u. F. Hlučka, *ibid.* **136**, 288 [1933]; H. Freitag, *ibid.* **138**, 264 [1933]. — Ferner: H. Freitag u. A. Müller, Naturwiss. **21**, 720 [1933].

³⁾ A. Müller u. M. Dorfman, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-Naturw. Kl. IIb, 144, 101 bzw. Monatsh. Chem. **65**, 11 [1935]. — Ferner: A. Müller u. M. Dorfman, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 2787 [1934].

Hiermit knüpfte ich gewissermaßen an eine Auffassung von K. Gebhard⁴⁾ an, die er bezüglich der licht-bewirkten Kern-Zerstörung des Alizarins vertrat. Danach wäre das Pyridin-*N*-peroxyd-hydrat (II) das — noch nicht nachgewiesene — Zwischenprodukt, das die durch die UV-Strahlung aktivierten zwei Rest-Wertigkeiten des Pyridin-Stickstoffs vorübergehend auf dem Wege über den UV-aktivierten Sauerstoff und das Wasserstofftrioxyd absättigt und durch diese Art „Beschwerung“ des Stickstoffs (Übergang N^{III} in N^{V5)}) die Pyridin-Aufspaltung infolge Aufnahme eines Moleküls Wasser unter dem weiteren Einfluß der UV-Strahlen vermutlich ermöglicht.

Augenscheinlich dürfte es sich bei der Photo-pyridin-Bildung um eine an sich sogar im Dunkeln stattfindende Reaktion handeln⁶⁾, die jedoch durch UV-Strahlen von λ 270³⁾ bis λ 238 m μ ²⁾ ganz bedeutend beschleunigt wird.

Zum Nachweis der Aldehyd-Natur der Verbindung I und auch des einen gelbbraunen Photo-produkts des 2-Benzyl-pyridins verwendeten A. Müller und M. Dorfman⁵⁾ u. a. die Entfärbung einer sehr verdünnten soda-alkalischen KMnO₄-Lösung. Dieser Nachweis erscheint mir — ebenso wie der mit fuchsin-schweflicher Säure — unzuverlässig, da er keineswegs eindeutig ist. Bestrahlt man nämlich reines destilliertes Wasser nur etwa 20 Min. mit UV, so entfärbt dieses sofort die Permanganat-Lösung. Es ist dies auf die photochemische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen, was bereits H. Thiele⁷⁾ und A. Kailan⁸⁾ nachgewiesen haben.

Ich war nun bemüht, noch andere und eindeutige Nachweis-Reaktionen aufzufinden; als nächstliegende Reagenzien erschienen mir: 1) Das Dimedon von D. Vorländer⁹⁾, 2) das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (dessen Kondensation mit z. B. Benzaldehyd bekannt ist) und 3) das Indol. Zu erwarten war, daß alle diese Verbindungen infolge der Häufung von Doppelbindungen in der Methin-Kette stark farbig sein würden. Dies traf tatsächlich zu und erleichterte bzw. ermöglichte die Erkennung und Identifizierung der Verbindung I mit dem ihr entsprechenden Na-Enolat (vergl. Versuchs-Teil). Die Darstellung der drei Kondensationsprodukte und auch des Glutacon-di-anästhesids mittels des Na-Enolats gelang, jedoch konnte ich mit meinen bescheidenen Mitteln nur die letztgenannte Verbindung so weit reinigen, daß sie analysiert werden konnte. Die aus Photo-pyridin hergestellten analogen Verbindungen fielen in derart geringen Mengen an, daß ich — trotz wiederholter Versuche — auf ihre Reinigung auch im Falle des Di-anästhesids leider verzichten mußte.

Ich kann also mit Sicherheit nur die Formel des salzsauren Glutacon-di-anästhesids (III) angeben, während die Formeln der anderen Kondensationsprodukte lediglich einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen. Während — wie III — das Na- bzw. NH₄-Salz des Glutaconal-dimedons (IV) und des 1-Phenyl-3-methyl-4-glutaconal-5-pyrazolons (V) bisher unbekannt war, ist die Verbindung VI aus Indol und Glutacondialdehyd ein bereits bekannter (symm.) Polymethin-Farbstoff¹⁰⁾.

⁴⁾ K. Gebhard, Ztschr. angew. Chem. **22**, 1890 [1909].

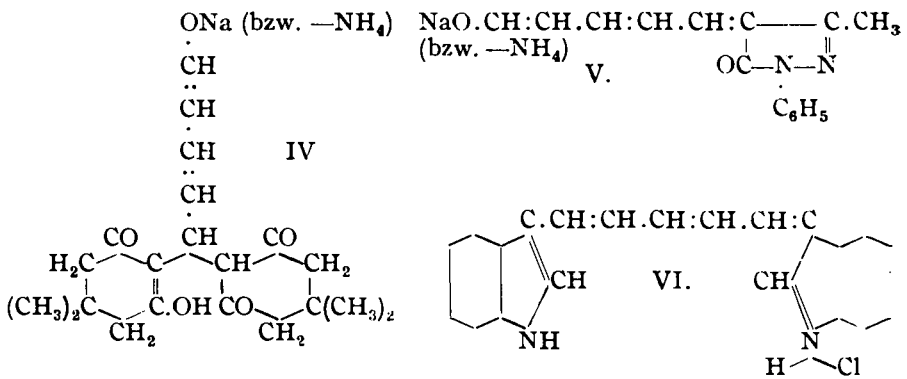
⁵⁾ vergl. hierzu F. Reitzenstein u. W. Breuning, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 97 [1911]. ⁶⁾ Hans Freitag, B. **67**, 1995 [1934].

⁷⁾ H. Thiele, Ztschr. angew. Chem. **22**, 2472 [1909].

⁸⁾ A. Kailan, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-Naturwiss. Kl. IIa, **122**, 751 [1913].

⁹⁾ D. Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. **77**, 241 [1929].

¹⁰⁾ E. Nebe, Dissertat., Dresden 1930.

III. $(\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)$, HCl

Von besonderem Interesse ist die Reaktion des Photo-pyridins mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, da sie sowohl die Sauerstoff-Notwendigkeit zu veranschaulichen vermag als auch die Ausarbeitung einer Tüpfel-Photoreaktion gestattet, die an anderer Stelle beschrieben wird¹¹⁾. Diese Reaktion läßt schließlich eine gewisse Beurteilung des Einflusses der CH_3 -Gruppen am Kern der Pyridin-Homologen auf die Bildung der dem Photo-pyridin analogen Photo-produkte zu. Tüpfelt man nämlich frisch vorbereitetes Pyrazolon-Papier mit den reinen Pyridin-Basen an und bestrahlt mit UV, so tritt bei 2-Methyl-pyridin nach 30 Sek. blau-violette, bei 4-Methyl-pyridin blau-lila Färbung am raschesten von allen Homologen, nämlich bereits nach 10 Sek., auf, während das 3-Methyl-pyridin erst nach 1—2 Min. eine ganz schwache rot-lila Farbe liefert. Die genannten Färbungen erscheinen — wie beim Pyridin (vergl. a. a. O.) — zuerst rötlich, dann grau und nehmen ihren endgültigen Farbton etwa 10 Min. nach erfolgter Bestrahlung an. 2,4-Dimethyl-pyridin gibt überhaupt keine Reaktion, 2,6-Dimethyl-pyridin eine sehr schwer beobachtbare lila-graue Färbung (Bestrahlungsdauer 2 Min.), und ebenfalls keine wird vom 2,4,6-Trimethyl-pyridin gegeben. Es zeigt sich auch hier, daß die CH_3 -Gruppe in 3-Stellung die Photo-reaktion erschwert, was im Einklang mit früheren Befunden steht¹⁾. Nachfolgend sei eine Übersicht über die Reaktionen der Photo-produkte der Pyridin-Homologen (einschließlich 2-Benzyl-pyridin) in äthylalkohol. Lösung mit Pyrazolon (a), Dimedon (b), Indol und Salzsäure (c) und fallweise Anästhesin und Salzsäure (d) gegeben.

Aus diesen Ergebnissen kann wohl mit Recht gefolgert werden, daß die Photo-produkte der Pyridin-Homologen, mit Ausnahme jenes des *symm.* Kollidins, dem Photo-pyridin analog sind. Wie im Falle des Pyridins kann die Bildung weiterer, noch unbekannter Photo-produkte angenommen werden, jedoch dürften sie nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein.

¹¹⁾ vergl. Hans Freitag, Ztschr. analyt. Chem. **103**, (im Druck) [1935].

UV-bestrahlte Lösung von	Ausfall der Reaktionen mit			d
	a	b	c	
Pyridin ¹²⁾	grünlich-blau	rot (grünl.), in Durchsicht grün	grün-blau, dann blau, nach Er- wärmen per- manganat-farben	roter, flockiger Ndschl.
2-Methyl-pyridin	rot-gelb, nach Erwärmen dunkelrotbraun	tief citronengelb, nach Erwärmen orange	violett, braunstich., nach Erwärmen dunkelbraun	orange
3-Methyl-pyridin	rosa	deutlich hellgelb	grün-blau- stichig	
4-Methyl-pyridin	beim Erwärmen tief gelb-braun	beim Erwärmen dunkelgelb	veilchenblau, beim Erwärmen schmutzig braun-grün	
2.4-Dimethyl- pyridin	sofort stark gelb	sofort citronengelb	sofort braun- gelblich, beim Erwärmen rot	
2.6-Dimethyl- pyridin	schwach bräun- lich bis rosa	keine Rk.	lila, blau, beim Erwärmen grasgrün	
2.4.6-Trimethyl- pyridin	keine Rk.	keine Rk.	keine Rk.	keine Rk.
2-Benzyl- pyridin ¹³⁾	himbeerrot, beim Erwärmen dunkelrot	dunkel- rotbraun	sofort blau- violett, beim Erwärmen dunkel- bis braunrot	sofort weinrot

Ein anderes Verhalten weisen bei UV-Bestrahlung gewisse Pyridin-Derivate¹⁴⁾ auf; manche färben sich zwar in wäßriger oder äthylalkohol. Lösung gelb bis gelb-braun, geben jedoch mit den hier üblichen Reagenzien keine Reaktionen, so daß ich die Entstehung anderer Photo-produkte als solche von Aldehyd-Natur annehmen muß. Eine Gruppe zeigt wieder über-

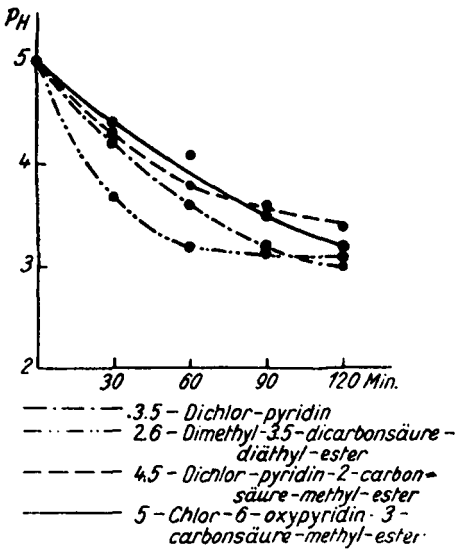
¹²⁾ Die benutzte Lösung war 8 Stdn. UV-bestrahlt und dunkel gelbbraun gefärbt. Genau die gleichen Reaktionen wurden mit einer äthylalkohol. Lösung des Na-Salzes des *enol*-Glutaconaldehyds erhalten.

¹³⁾ In diesem Falle wurde die UV-Bestrahlung auch mit kurzwelligen Strahlen vorgenommen und auch nicht mein Verfahren zur Herstellung des Reagens auf SO₂ angewendet (vergl. Hans Freitag, B. 67, 1477 [1934]), so daß in der Lösung hauptsächlich das gelb-braune Photo-produkt vorhanden war (vergl. H. Freitag u. A. Müller, a. a. O.).

¹⁴⁾ Die meisten der die Darstellung der hier untersuchten Verbindungen betreffenden Angaben finden sich bei R. Graf, B. 64, 21 [1931]; Journ. prakt. Chem. [2] 188, 19 [1932], 188, 36 [1932], 184, 177 [1932], 188, 244 [1933].

haupt keine Verfärbung. Besitzen die Substanzen aber Halogen-Substituenten oder COOH-Gruppen, die verestert sind, so konnte durch p_H -Messungen nach Bestrahlung freie Säure und auch Halogen-Ion nachgewiesen werden. Dies deutet auf einen durch UV bewirkten Austausch von Halogen-Substituenten gegen OH-Gruppen und auf eine photochemische Verseifung hin. Jene Substanzen, die sowohl Verfärbung erfuhren als auch die letztgenannten Erscheinungen aufwiesen, konnten ein dem Photo-pyridin ähnliches Photo-produkt vielleicht deshalb nicht enthalten, weil vermutlich ein Teil der im Überschuß entstandenen freien Säure seine Zerstörung (Überführung der *enol*- in die Dialdehyd-Form, Verharzung des freien Dialdehyds u. ä.) bewirkte. So war die Gelbfärbung von 5-Brom-3-amino-pyridin schon nach kurzer Zeit sehr stark. Die Lösung gab keine Aldehyd-Reaktion. Br-Ion konnte nachgewiesen werden. Die Aciditäts-Erhöhung war nur in den ersten 60 Min. Bestrahlungszeit beträchtlich (vergl. Abbild. 2), dann sehr gering. Dies dürfte wahrscheinlich auf die Änderung der Absorptions-Verhältnisse infolge der Verfärbung, die eine Art „Licht-Schutz“ ausübt, zurückzuführen sein. Da die Verfärbung an der Grenze Lösung/Luft begann, ist erfahrungsgemäß eine Mitwirkung des Luft-Sauerstoffs ziemlich sicher; es ist auch nicht unmöglich, daß die Aminogruppe photo-oxydativ angegriffen wird. Dies trifft anscheinend auch auf das 2-Methyl-5-amino-pyridin zu, das sich in wäßriger Lösung durch UV-Bestrahlung gelb-bräunlich (von der Flüssigkeits-Oberfläche weg) färbt, keine p_H -Änderung zeigt und keine Aldehyd-Reaktion gibt. In diesem Zusammenhange ist die Tatsache bemerkenswert, daß die 5-Amino-pyridin-3-carbonsäure überhaupt keine Veränderung durch auch noch so lange UV-Bestrahlung erfährt. Vielleicht hängt dies mit der prachtvoll blaulila leuchtenden Fluorescenz ihrer wäßrigen Lösungen zusammen. Diese Verbindung ist also meines Erachtens völlig UV-fest. Im gleichen Sinne verhält sich die 4-Chlor-picolinsäure. Diese UV-Widerstandsfähigkeit des Chlors in 4-Stellung ist auch beim 4-Chlor-2-amino-pyridin feststellbar. Allerdings verfärbt sich die wäßrige Lösung dieser Substanz nach gelb-braun und gibt die Chlor-Ion-Reaktion vor und nach der Bestrahlung, so daß die eventuelle Chlor-Abspaltung qualitativ nicht nachweisbar ist. Die Verfärbung rührt hier anscheinend von einem photo-oxydativen Angriff auf die Aminogruppe her. Welche Rolle die —CHO-Gruppe beim 5.6-Dichlor-pyridin-3- und 4.6-Dichlor-pyridin-2-aldehyd spielt, oder welche Änderung sie erfährt, ist ungewiß. Im Hinblick auf die rasche Braungelb-Färbung, die beide Verbindungen in wäßriger Lösung erleiden, kann nur die Vermutung ausgesprochen werden, daß sie vielleicht von an den Aldehyd-Gruppen angreifenden Kondensations-Reaktionen stammt (Cl-Abspaltung vergl. Abbild. 2). Unverändert nach extremer UV-Bestrahlung waren ferner noch folgende Verbindungen: Pyridin-2.3-dicarbonensäure und Pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (Coramin; verwendet wurde der Inhalt einer Ampulle).

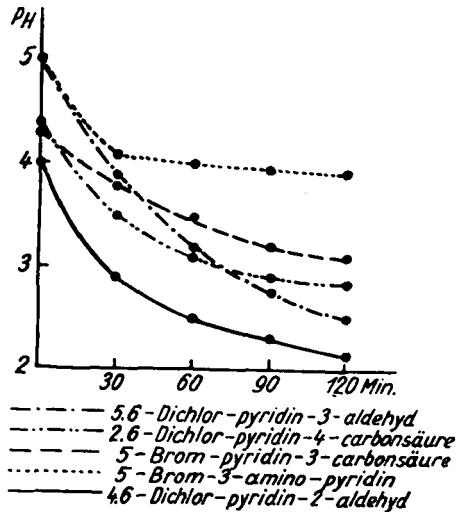
Eine Sonderstellung nimmt offenbar die 4-Jod-pyridin-2-carbonsäure ein. Durch UV-Bestrahlung in saurer wäßriger Lösung spaltet sie elementares Jod ab, verhält sich also wie viele andere jod-haltige Verbindungen. Primär bildet sich Jodwasserstoffsäure, die sekundär zu freiem Jod und Wasser photo-oxidiert wird. Dies kann man dadurch nachweisen, daß man die zu bestrahlende Lösung alkalisch macht; in ihr ist dann Jodid feststellbar. Die Verminderung der Alkalität wurde durch p_H -Messungen, die Freisetzung des Jods titrimetrisch verfolgt (vergl. Abbild. 3a und 3b).



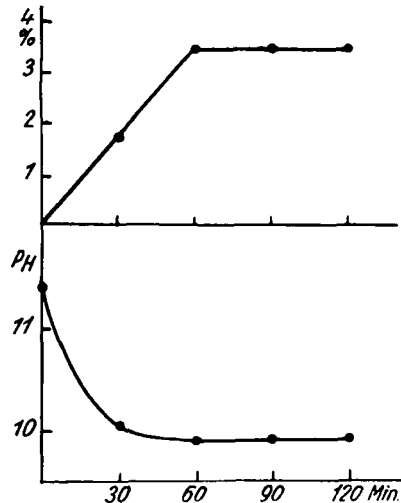
Abbild. 1.

Für die photochemische Verseifung spricht zweifellos das Verhalten des 2.6-Dimethyl-pyridin-3.5-dicarbon-säure-diäthylesters. Die Zunahme der sauren Reaktion (vergl. Abbild. 1) ist in den ersten 30 Min. im Gegensatz zu jener der nachfolgenden so groß, daß sie keinesfalls von der Oxydation der CH_3 -Gruppe(n) verursacht sein kann, sondern nur durch Verseifung. Im Hinblick auf die geringen Substanzmengen und das Übergehen des Esters bei der Destillation mußte vom Nachweis freien Äthylalkohols Abstand genommen werden.

Wirksam erwiesen sich in allen Fällen die UV-Strahlen $\lambda < 300 \text{ m}\mu$.



Abbild. 2.



Abbild. 3a:

Jod-Abspaltung aus 4-Jod-picolinsäure.

Abbild. 3b:

Bildung von Jodid aus 4-Jod-picolinsäure

Für Unterstützung meiner Arbeit bin ich zu besonderem Dank verpflichtet der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. (Duisburg-Meiderich) und Hrn. Doz. Dr. R. Graf (Deutsche Universität Prag), die mir alle hier untersuchten Pyridin-Homologen bzw. Pyridin-Substitutionsprodukte und das Na-Enolat des Glutaconaldehyds gütigst zur Verfügung stellten.

ferner Hrn. Doz. Dr. A. Müller (Universität Wien), der mir liebenswürdigst eine weitere Probe der vorgenannten Verbindung, wie auch das 2-Benzylpyridin abtrat. Dank gebührt endlich Hrn. Prof. Dr. O. Richter, der meiner Arbeit stets größtes Interesse entgegenbrachte.

Beschreibung der Versuche.

1) UV-Strahlenquelle: Die Bestrahlungen wurden stets in Quarzkolben in etwa 10 cm Entfernung vom eingebraunten Brenner der „künstlichen Höhensonne — Original Hanau“ vorgenommen. Zur Verfügung stand außerdem noch die sog. „Perihel-Lampe“¹⁵⁾. Diese eignet sich jedoch zu photochemischen Untersuchungen sehr wenig, da sich ihre Intensität zu jener der Hanauer Quarzlampe etwa wie 1 : 10 verhält.

2) Darstellung des salzsauren Glutacon-di-anästhesids (II):
a) Aus dem Na-Enolat des Glutaconaldehyds: 0.5 g (1 Mol.) dieser Verbindung werden in etwa 30 ccm Wasser gelöst und mit 1.8 g (2 Mol.) Anästhesin und verd. Salzsäure im Überschuß versetzt. Das Di-anästhesid fällt sofort in roten Flocken aus. Der Farbstoff wird abgesaugt, dann in sehr kaltem, etwa 60—70-proz. Äthylalkohol aufgenommen und nochmals abgesaugt. Er wird mit warmen Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gewaschen, nachher mit lauem. Die Trocknung erfolgt über Chlorcalcium.

Das Di-anästhesid ist in Äther und in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem; mit Leichtigkeit wird es von Aceton, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol gelöst. Insbesondere in diesem zeigt der Farbstoff im Sonnenlicht eine schöne grün-gelbe und im filtrierten UV-Licht eine gelb-grüne Fluorescenz⁶⁾. Die alkoholische Farbstoff-Lösung als solche oder die mit ihr hergestellte Färbung auf Papier schlägt mit verd. NaOH sofort nach gelb um. Mit verd. Säuren kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Die Substanz, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, besitzt einen sehr schwer zu beobachtenden Schmelzpunkt bei etwa 154—155° (unkorr.).

6.111 mg Sbst.: 2.206 mg AgCl. — Cl ber. 8.28, gef. 8.9.

b) Aus Photo-pyridin: Die durch 10-stdg. UV-Bestrahlung eines Pyridin-Wasser-Gemisches (1 : 4) hergestellte dunkel rötlichbraune Photo-pyridin-Lösung eignet sich sehr wenig zur Farbstoff-Ausfällung. Daher wurde der Versuch unternommen, das Na-Enolat selbst photochemisch zu erzeugen. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch von 20 ccm Pyridin (Merck) und 150 ccm Wasser, das 8 g NaOH enthielt, 36 Stdn. UV-bestrahlt. Die Lösung war dann stark gelb-braun gefärbt. Ihr wurden 0.5 g Anästhesin zugegeben und sofort konz. Salzsäure zugetropft. Der Farbstoff schied sich in Flocken ab, die abgesaugt wurden. Weiter wurde wie vorhin angegeben verfahren. Um eine genügende Ausbeute zu erhalten, wurden 8 solcher Lösungsmengen gleicherweise behandelt. Aus den angewendeten 160 ccm Pyridin konnten jedoch nur etwa 0.015 g Di-anästhesid hergestellt werden. Es gelang nicht, diese geringe Menge zu reinigen, wie zwei Mikro-Chlor-Bestimmungen, die ich ausführen ließ, bewiesen.

Jedoch kann gar kein Zweifel darüber bestehen, daß die auf beiden verschiedenen Wegen dargestellten Farbstoffe identisch sind, da ihr Verhalten

¹⁵⁾ Die mir freundlichst von der Firma Tellux G. m. b. H., Prag, geliehen wurde.

Lösungsmitteln gegenüber, ihre Fluorescenz und ihre Reaktionen mit NaOH bzw. Säure vollkommen übereinstimmen.

3) Im folgenden sei die Darstellung der Verbindungen IV, V und VI aus dem Na-Enolat des Glutaconaldehyds und aus Photo-pyridin, sowie deren Verhalten beschrieben. Weshalb sie nicht analysiert wurden, wurde bereits weiter oben begründet¹⁶⁾.

a) Na-Salz des Glutaconal-dimedons: 0.21 g (1 Mol.) Na-Enolat werden in Äthylalkohol gelöst, mit 0.5 g (1 Mol.) Dimedon versetzt und zum Sieden erhitzt. Man erhält eine in Aufsicht rote, in Durchsicht grüne, konzentrierte Lösung, die im direkten UV blutrot erscheint. Beim Vertreiben des Alkohols bleibt ein rötlich-orange gefärbtes Pulver zurück, das sich schwer in kaltem, leicht — anscheinend unter Zersetzung — in heißem Wasser, leicht in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol mit roter Farbe (Aufsicht) löst und in Äther, ebenso in Chloroform, unlöslich ist. Eine alkohol. konz. Lösung wird durch Salzsäure entfärbt, mit NaOH kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Läßt man die alkohol. Lösung sehr langsam abdunsten, zeigt die Substanz Neigung zur Krystallisation in Form gekreuzter Nadeln, die von einem weißen Häutchen bedeckt sind. Die Entfärbung durch Säure und die Wiederkehr der roten Färbung deuten auf die Anwesenheit des $-\text{ONa}$ bzw. $-\text{O.NH}_4$ hin. Lösungen von genau dem gleichen Verhalten erhält man, wenn man alkohol. Photo-pyridin-Lösungen mit Dimedon erhitzt oder eine Pyridin-Lösung (in Wasser oder Alkohol) in Gegenwart von etwas Dimedon UV-bestrahlt.

b) Na-Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-glutaconal-5-pyrazolons (V): 0.17 g (1 Mol.) des Pyrazolons und 0.12 g (1 Mol.) des Na-Enolats werden in 40 ccm Äthylalkohol gelöst. Die Reaktion beginnt in geringem Ausmaße sofort. Nach etwa 10 Min. langem Sieden färbt sich die Lösung über blaugrün schließlich dunkelchlorophyllgrün. In Durchsicht erscheint sie rubinrot. Vom unverbrauchten Aldehyd wird abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft oder bedeckt stehengelassen. Die Substanz haftet auf dem Glase als spröder, dunkelgrün-lackglänzender Überzug, der leicht in kaltem Wasser oder in Alkoholen und Aceton, nicht in Chloroform, löslich ist. Seine Lösungen schlagen mit Säuren scharf nach rot, diese mit Alkalien scharf nach grün um ($-\text{ONa}$; $-\text{O.NH}_4$). Wird Verbindung V längere Zeit über Chlorcalcium aufbewahrt und dann in Wasser gelöst, so erteilt sie diesem nicht mehr eine grüne, sondern eine nicht näher bestimmbare, braune Färbung.

Lösungen grüner, aber bedeutend blaustichiger Farbe erhält man mit Photo-pyridin-Lösungen. Das überschüssige Pyridin scheint — wie ich mich auch für den vorhin geschilderten Fall eigens überzeugte — die Färbung dahin zu beeinflussen, daß eine fast blaue zustande kommt. Besonders deutlich ist dies bei Ausführung der Tüpfel-Photoreaktion¹¹⁾, bei der die Tüpfelstelle ultramarinblau ist. Bei der mit Pyrazolon möglichen Demonstration der Sauerstoff-Notwendigkeit zur Photo-pyridin-Bildung entsteht sogar eine mehr violette Mischfarbe, herrührend vom gleichzeitig sich bildenden Photo-produkt des Pyrazolons¹¹⁾. Der Demonstrations-Versuch wird wie folgt angestellt: Es wird in Äthylalkohol etwas Pyrazolon gelöst und die Lösung mit einem Tropfen Pyridin versetzt. Fast zugleich mit Bestrahlungs-Beginn beobachtet

¹⁶⁾ Einem an diesen Substanzen interessierten Fachgenossen überlasse ich gern die Proben.

man ein Herabsinken von Farbstoff-Schlieren von der Flüssigkeit-Luft-Grenze weg. Man darf das Quarzgefäß hierbei natürlich nicht schütteln.

c) Symmetrischer Pentamethin-Indol-Farbstoff (VI): 0.12 g (1 Mol.) Na-Enolat werden mit 0.37 g (1 Mol.) Indol in 40 ccm Wasser-Alkohol (1:1) gelöst. Hinzu fügt man 5 ccm konz. Salzsäure. Die Lösung färbt sich sofort grün-blau, dann blau. Führt man die Kondensations-Reaktion durch Erhitzen zum Sieden weiter, entsteht eine tiefe Permanganat-Färbung; aus der Lösung wird beim Erkalten und bei Wasser-Zusatz der Farbstoff größtenteils fest abgeschieden. Er ist sehr leicht in Alkohol, schwer in siedendem Wasser löslich und unlöslich in kaltem Wasser.

In genau der gleichen Weise erhält man (nur in sehr geringen Mengen) einen Farbstoff aus Photo-pyridin-Lösungen, der sich ebenso wie der vorhin gewonnene verhält, danach mit ihm identisch sein dürfte.

4) p_H -Messungen: Verschiedene Mengen der auf ihr Verhalten im UV zu prüfenden Substanzen wurden in destilliertem Wasser heiß gelöst und im verkorkten Quarzkolben nach der ersten p_H -Messung der UV-Bestrahlung ausgesetzt. Die Bestrahlung einer Probe erfolgte immer in genau der gleichen Entfernung vom Brenner; der Kolben wurde zeitweilig geschüttelt. Alle 30 Min. wurde mit Hilfe der Indicator-Folien nach Wulff das p_H colorimetrisch gemessen. In den Abbild. 1, 2 und 3b wurden die Schaulinien durch Auftragen der Bestrahlungszeit in Minuten auf der Abszisse und der entsprechenden p_H -Werte auf der Ordinate erhalten. Der niedrige p_H -Wert der noch unbestrahlten Lösungen (Abbild. 1 u. 2) ist zumeist auf die im Wasser enthaltene Kohlensäure zurückzuführen. Kontrolle-halber benützte ich anfangs sorgfältig ausgekochtes Wasser von einem $p_H = 6.3$ und auch 6.7; der Verlauf der p_H -Bestrahlungszeit-Schaulinie blieb qualitativ immer der gleiche, so daß ich später auf das Kochen des Wassers verzichtete.

5) Nachweis der Halogen-Ionen: Er geschah in der üblichen Weise mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung. Die entstandenen Niederschläge wurden auf ihre Löslichkeit in Ammoniak, Thiosulfat und Kaliumcyanid geprüft. Zur Kontrolle wurden stets die unbestrahlten Lösungen ebenfalls mit dem Reagens versetzt.

6) Jod-Titration: Es wurde eine Stammlösung von 0.1073 g 4-Jod-pyridin-2-carbonsäure in 100 ccm Wasser bereitet (Auflösung erfolgte in der Wärme). Davon wurden je 25 ccm der Bestrahlung zugeführt. Der Quarzkolben mußte, da die Jod-Abscheidung nur an der Grenze Flüssigkeit/Luft erfolgte, häufig geschüttelt werden. Nach 30, 60, 90 und 120 Min. wurden je 5 ccm entnommen und nach Zugabe von Stärke-KJ-Lösung mit n_{100} -Thiosulfat abtitriert. Die Schaulinie der Abbild. 3a gibt an, wieviel an 4-Jod-picolinsäure im untersuchten Falle dem freigesetzten Jod entspricht. Man erkennt, daß schon nach 60 Min. eine weitere Jod-Zunahme nicht mehr möglich war.