

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 8. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1645–1835 — 4. August.

284. Wilhelm Schneider, Walter Döbling und Ruth Cordua: Über Mesomerie bei *N*-Oxyphenyl-pyridinium-Basen.

[Aus d. organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 22. Juni 1937.)

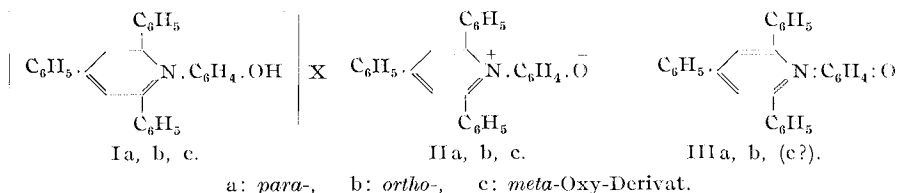
Im Anschluß an die Entdeckung und Untersuchung der farbigen Pyridin-arylimine¹⁾ war schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht worden, daß aus arylierten Pyryliumverbindungen bei der Umsetzung mit Aminophenolen *N*-Oxyphenyl-pyridiniumsalze entstehen, deren Anhydrobasen ebenfalls durch z. Tl. sehr intensive und tiefe Farben ausgezeichnet sind²⁾. Allerdings weisen diese Basen in ihren Eigenschaften gegenüber den Pyridin-iminen gewisse Besonderheiten auf: einmal sind sie als solche nicht krystallisierbar, manche von ihnen bilden aber sehr gut krystallisierende, weniger farbige Hydrate; sodann lösen sie sich in verschiedenen Flüssigkeiten mit oft recht unterschiedlichen Färbungen. Ganz allgemein erinnern sie sehr an Cyclammonium-phenolbetaine ähnlich den Basen, die von Claus und Howitz³⁾ aus *Bz*-Oxychinoliniumhalogeniden hergestellt worden sind. So wurde z. B. die Base des *N*-*p*-Oxyphenyl-2.4.6-triphenylpyridiniumsalzes Ia als rotes Hydrat krystallisiert gewonnen, das beim Erhitzen im Vakuum unter Verlust von 6 Mol. Wasser bei Erhaltung der äußeren Krystallstruktur in ein schwarzblaues Anhydrid übergeht und das sich auch in Chloroform unter Abscheidung des Hydratwassers mit einer intensiv blauen Farbe auflöst. Da andererseits die verdünnte wäßrige Lösung nur hellgelb ist, offenbar infolge noch weitergehender Hydratisierung, legte der so große Unterschied der Farbe der Verbindung in wasserfreiem und hydratischem Zustande die Auffassung nahe, daß sie beidemal Chromophore von wesensverschiedener Struktur enthält. Es wurde deshalb vermutet, daß die Base in der verdünnten wäßrigen Lösung in Form eines stark hydratisierten Zwitterions, also eines wahren Phenolbetains IIa

¹⁾ W. Schneider, A. **438**, 115 [1924]; W. Schneider u. K. Weiß, B. **61**, 2445 [1928].

²⁾ vergl. die Dissertationen von Walter Döbling: Farbe und Konstitution von substituierten Pyridin-phenyliminen und *N*-Oxyphenyl-pyridiniumbasen, Jena 1926, sowie von Johannes Lippold: Über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution von *N*-Oxyphenyl-pyridiniumbasen, Jena 1928.

³⁾ Journ. prakt. Chem. **43**, 522, 526 [1891]; **45**, 257 [1892]; **47**, 421, 432 [1893].

enthalten sei. Für die blaue Anhydroverbindung dagegen wurde die Struktur eines Pyridino-*N*-chinons IIIa in Anlehnung an die ursprüngliche Formulierung der Pyridinimine in Betracht gezogen.



Allerdings macht sich auch in der Anhydroform der polare Betain-Charakter noch geltend, wie aus der Unlöslichkeit in dipol-freien Flüssigkeiten wie Hexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetranitromethan, aber auch in Äther hervorgeht. Mit anderen organischen Lösungsmitteln erhält man je nach deren Solvatationsvermögen Lösungsfarben, welche fast die ganze Skala des Spektrums umfassen, namentlich wenn man noch geeignete Mischungen, z. B. von Chloroform und Alkohol, hinzuzieht. Dazu kommt, daß die Färbungen in hohem Maße von der Temperatur abhängig sind. Erhitzen ruft allgemein eine Vertiefung, kräftiges Abkühlen eine z. Tl. starke Farberhöhung hervor. Das Blau der Chloroformlösung hellt sich z. B. beim Eintauchen in flüssige Luft über Violett, Rot bis schließlich zu Gelb auf. Diese Farberscheinungen wurden so gedeutet, daß in dem Maße, wie durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an die vom chinoiden Komplex in IIIa ausgehenden Partialvalenzen eine Absättigung des ganzen Systems erfolgt, auch die Struktur der Base von der chinoiden zu der eines Betains kontinuierlich verschoben wird. In praktisch vollem Umfange wäre die letztere in der verdünnten wäßrigen Lösung erreicht, während im roten Hydrat sowie in den roten und violetten Lösungen das Molekül sich in Zuständen befindet, die energetisch differenzierten Zwischenstufen zwischen den beiden durch die Formeln IIa und IIIa ausgedrückten Grenzzuständen entsprechen⁴⁾. Daß auch in Chloroform noch Solvatbildung statt hat, geht außer aus der erwähnten Erscheinung beim Abkühlen besonders noch daraus hervor, daß

⁴⁾ vergl. W. Schneider: Strukturchemische Zwischenstufen und ihre kontinuierliche Verschiebung durch Solvatbildung, Ztschr. angew. Chem. **39**, 412 [1926]. Inzwischen haben sich auch W. Dilthey u. H. Dierichs (Journ. prakt. Chem. **144**, 1 [15. 10. 1935]) mit der gleichen Base beschäftigt. Diese Forscher geben dem roten Hydrat jedoch die Formel $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ und entwickeln auf Grund ihrer Ergebnisse wesentlich andere Anschauungen über die Konstitution der Verbindung. Unsere in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen, ein größtenteils andersartiges experimentelles Material erbringenden Versuche lagen sämtlich vor dem Erscheinen der genannten Veröffentlichung abgeschlossen vor. (Die letzte der den Gegenstand betreffenden Dissertationen — von Frä. Ruth Cordua: „Zur Kenntnis der *N*-Oxyphenyl-pyridiniumbasen und ihrer Substitutionsprodukte“ — wurde im Oktober 1935 bei der Fakultät eingereicht). Soweit es ohne Schaden für das Verständnis unserer Ausführungen möglich ist, vermeiden wir die Wiedergabe von Versuchen, über die mit gleichem Ergebnis Dilthey und Dierichs schon berichtet haben, sowie auch eine ausführliche Prörterung der Ansichten dieser Autoren. Nur da, wo mir unser Tatsachenmaterial mit deren Auffassung nicht vereinbar scheint, soll kurz darauf hingewiesen werden. W. Schneider.

sich die Base aus diesem Lösungsmittel auf vorsichtigen Zusatz von Ligroin in roten, Chloroform enthaltenden Kryställchen abscheiden läßt.

Ähnliche Farbeigenschaften waren auch bei den isomeren Basen IIb und IIc beobachtet worden, wenn es hier auch infolge der sehr großen Wasserlöslichkeit nicht gelang, die Verbindungen, sei es als Hydrate, sei es als Anhydride, in einer zur Analyse geeigneten Form zu isolieren. Sie geben aber ihren Charakter als nahe verwandte Cyclammonium-phenolbetaine in ihrem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln zu erkennen. Die Lösungsfarben der *o*-Oxyphenyl-Verbindung IIb sind nur allgemein nicht unerheblich hypsochrom verschoben im Vergleich mit denen der *p*-Oxy-Base. Das deutet auf eine stärkere elektrostatische Absättigung der beiden Ladungen infolge ihrer größeren Nähe hin, wodurch das Molekül in diesem Falle sowohl in Chloroform (nur violettrot) wie auch in Pyridin (nur violett) weniger weit vom Betain-Zustand nach einem chinoiden IIIb gerückt erscheint, als dies in den gleichen Lösungen für die *p*-Oxy-Verbindung angenommen wurde.

Wider Erwarten gibt auch die *m*-Oxy-Base IIc eine, wenn auch wenig intensive, violettstichig rote Chloroformlösung, deren Farbe beim Erhitzen sogar sprunghaft in Grün umschlägt, um bei Raumtemperatur den ursprünglichen Ton wieder anzunehmen. Hier ist es nicht möglich, für das Molekül einen chinoiden Grenzzustand IIIc mit Hilfe der klassischen Valenzvorstellungen zu formulieren, in dem die beiden ionoiden Atome dem Bestreben nach einem Ausgleich ihrer Ladungen durch eine Konjugationskette hindurch genügen könnten. Man sollte daher in diesem Falle allein die Betainstruktur als stabile Existenzform des Moleküls erwarten und damit das Ausbleiben des Phänomens der Solvato- und Thermochromie. Nun ist aber die erwähnte schwache Farbe der *m*-Oxy-Base in Chloroform an Intensität nicht entfernt mit jenen der beiden Isomeren zu vergleichen. Dies wie auch der auffallende grüne Farbton in der Wärme wäre beides vielleicht so zu deuten, daß zwar auch hier das Rot der Chloroformlösung auf einen Zwischenzustand zwischen der Betain-Struktur und einer rein hypothetischen *m*-chinoiden zurückzuführen ist; aber nur ein verhältnismäßig geringer Anteil der Moleküle mag sich gleichzeitig in ihm befinden, während die Hauptmenge als normales Betain gelöst ist, wobei dessen gelbe Färbung sich in der Wärme mit der dann blauen der ersteren zu Grün mischt. Der Einfluß der negativen Ladung am Sauerstoffatom in Meta-Stellung macht sich hier ganz offensichtlich in ähnlicher Weise geltend wie jener der anionoiden Nitrogruppe im Pyridin-*N*-*m*-nitrophenylimin⁵⁾.

Die vorstehenden, im wesentlichen schon vor 10 Jahren²⁾⁴⁾ entwickelten Ansichten über die Natur der interessanten Pyridinium-*N*-phenolbetaine bedurften aber doch noch weiterer experimenteller Überprüfung. So schien es vor allem erforderlich, die Frage nach dem Molekulargewicht der Basen in den verschiedenfarbigen Lösungen zu beantworten, sodann aber auch festzustellen, ob nicht etwa die Mitwirkung von Feuchtigkeitsspuren für die hypsochrome Verschiebung der Farben beim Abkühlen, d. h. also Hydratbildung, dafür verantwortlich zu machen sei. Die dahingehenden Versuche mußten allerdings auf die allein in krystallisierter Form bequem zugängliche *p*-Oxyphenyl-Base IIa und die daraus sowie

⁵⁾ vergl. die in einem der nächsten Berichtehefte folgende Abhandlung: „Über Pyridin-*N*-arylimine III“.

aus der *m*-Oxy-Verbindung IIc dargestellten Acetamino-Derivate IVc und VIc beschränkt werden.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen sowie für die exakte Feststellung der Lösungsfarben war es erforderlich, die zuverlässig wasserfreien Verbindungen zu verwenden. Bei den früheren Entwässerungen des roten Hydrats von IIa durch Erhitzen im gewöhnlichen Vakuum war nur ein Gewichtsverlust beobachtet worden, der zwischen den für 5 bzw. 6 Mol. Wasser berechneten Werten lag. Anscheinend ließ sich etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser nicht entfernen. Die bei den weiter unten beschriebenen aminosubstituierten Oxybasen beobachtete sehr große Luftempfindlichkeit ließ vermuten, daß eine während des Erhitzens selbst im Vakuum erfolgende Aufnahme von Luftsauerstoff die nicht ganz vollständige Entwässerung vortäuscht. Daraufhin wurde, wie dies inzwischen auch Dilthey und Dierichs getan haben, die Trocknung im Stickstoffvakuum vorgenommen. Die Gewichtsabnahme entspricht dann in der Tat stets einem Gehalt von genau 6 Mol. Wasser.

Das Mol.-Gewicht wurde ebullioskopisch in der roten Lösung in absol. Alkohol von 99.4% sowie in der blauen Chloroformlösung bestimmt. In Alkohol ergaben sich Werte, die auf ein einfaches Molekül hinwiesen⁶⁾. In Chloroform liegen zweifellos Doppelmoleküle vor⁷⁾. Wie weit es sich im letzteren Falle um eine echte strukturchemische Polymerisation oder nur um eine Art von Assoziation handelt, wird weiter unten erörtert werden.

Die sorgfältige Wiederholung der Versuche über die Lösungsfarben der *p*-Oxyphenyl-betainbase IIa ergab bei Verwendung der entwässerten Verbindung in gut getrockneten Lösungsmitteln unter Stickstoff im wesentlichen eine Bestätigung der früheren Befunde⁸⁾, insbesondere gilt dies auch für den Temperatureinfluß, so daß für ihn die Anwesenheit von Wasserspuren keine ausschlaggebende Rolle spielt, vielmehr die z. Tl. starke Verschiebung der Farben durch Tiefkühlung in der Tat auf eine gesteigerte Solvatisierung in allen Flüssigkeiten, welche die Base überhaupt lösen, zurückzuführen ist. Neu und bemerkenswert ist weiterhin die Feststellung, daß selbst das kristallisierte rote Hexahydrat im Gegensatz zu dem bei allen Temperaturen unverändert blauschwarzen Anhydrid durch Abkühlung mit flüssiger Luft auch im festen Zustande eine Aufhellung seiner Farbe zu Orange gelb erfährt.

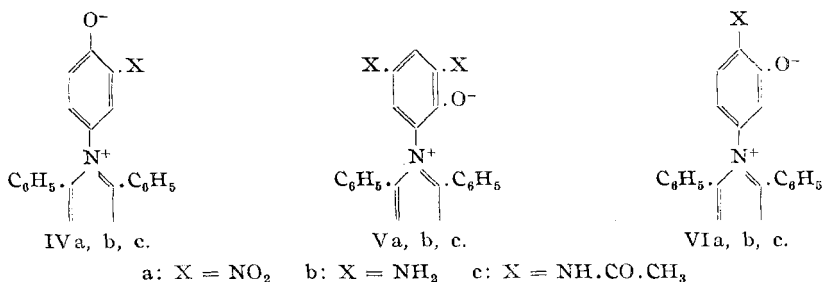
Eine weitere Klärung der Frage nach der wahren Natur der *N*-Oxyphenyl-pyridiniumbasen war möglicherweise durch Untersuchung der Eigenschaften gewisser Substitutionsprodukte zu erhoffen, namentlich solcher, die im phenolischen Ring auxo- bzw. antiauxochrome Gruppen

⁶⁾ Das einfache Molekulargewicht könnte allerdings dadurch vorgetäuscht sein, daß die nach Dilthey u. Dierichs dimolekulare blaue Base in dem nicht ganz wasserfreien Alkohol ein Mol. Wasser anlagert und dann als rote echte Base $[\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}_2]\text{OH}$ (s. D. u. D. I. c. S. 9, Formel V) praktisch völlig in Ionen dissoziiert. In dem fraglichen Lösungsmittel dürfte aber ein derartiger Dissoziationsgrad recht unwahrscheinlich sein. Die rote Lösungsfarbe des Anhydrids in Alkohol jedenfalls ist keineswegs notwendigerweise auf die Bildung einer solchen Base zurückzuführen, da die Lösungen des blauen Anhydrids auch in manchen gänzlich wasserfreien Flüssigkeiten wie Nitromethan, Nitrobenzol u. a. ebenfalls rot sind.

⁷⁾ Dilthey u. Dierichs (l. c.) finden nach der Gefrierpunktmethode in der blauen Diphenylaminlösung gleichfalls reichlich doppeltes Molekulargewicht.

⁸⁾ vgl. die Dissertationen von W. Döbling (S. 21) u. J. Lippold (S. 25).

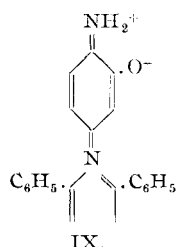
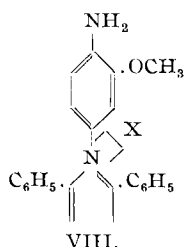
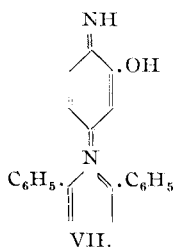
enthalten. Die drei isomeren Verbindungen lassen sich mit größter Leichtigkeit in Eisessiglösung durch Salpetersäure nitrieren. Ein Beweis dafür, daß die Nitrogruppen dabei tatsächlich in den bezeichneten Ring eintreten, wurde nicht geführt, doch ergibt sich die Konstitution der Reaktionsprodukte wie auch die der aus ihnen durch Reduktion erhältlichen Amine mit größter Wahrscheinlichkeit aus den über die Nitrierung von Phenolen vorliegenden Erfahrungen. Bei der *N*-*p*- wie auch bei der *N*-*m*-Oxyphenyl-pyridinium-Verbindung entstehen Mononitro-Derivate, offenbar unter Eintritt der Nitrogruppe jeweils in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl, während das *N*-*o*-Oxy-Isomere dagegen zwei Nitrogruppen aufnimmt, von denen man die eine in *o*-, die andere in *p*-Stellung zum Phenolatsauerstoff zu suchen haben wird (vergl. die nachstehenden Formulierungen IVa, Va und VIa).



Der zu erwartende kräftige anti-auxochrome Effekt der Nitrosubstitution macht sich in der Reihenfolge IVa → VI → Va in steigendem Maße bemerkbar; parallel damit geht die Abnahme des Vermögens zur Bindung von Hydratwasser: IVa bildet karmoisinrote Krystalle mit $1\frac{1}{2}$ H₂O, VIa orangefarbene mit $\frac{1}{2}$ H₂O, Va endlich nur wasserfreie von gelber Farbe. In ihren Lösungen sind alle drei Nitroverbindungen monomolekular, ihre Schmelzpunkte liegen sehr hoch, und ihre Lösungsfarben sind nur wenig von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig. Der basische Charakter ist bei ihnen gegenüber dem des jeweiligen Ausgangsstoffes merklich abgeschwächt, doch bilden sie sämtlich noch beständige Pyridiniumsalze (Nitrate). Man wird nicht fehl gehen, wenn man den Molekularzustand der Nitrobasen als in hohem Grade, im einzelnen allerdings im Sinne der oben aufgestellten Reihenfolge noch zunehmend, angenähert ansieht dem durch die formulierten Phenolbetainstrukturen jeweils ausgedrückten.

Durch Reduktion der Nitro-Derivate kommt man leicht zu den entsprechenden Aminoverbindungen IVb, Vb, VIb, die sich infolge ihrer großen Löslichkeit sowie ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff allerdings nicht in Substanz fassen ließen. Das Amin IVb des *N*-*p*-Oxyphenylbetains wurde jedoch als Benzoat, das der *m*-Oxyphenyl-Verbindung (VIb) als Chlorid charakterisiert. Von dem Diamin Vb konnte kein analysenreines Salz einheitlicher Zusammensetzung bereitet werden; seine Natur geht aber aus der Analyse des Chlorids der Diacetyl-Verbindung Vc einwandfrei hervor. Im Falle der beiden Monoamino-Verbindungen ergab sich die Möglichkeit, ihre Lösungsfarben durch Umsetzung der erwähnten Salze mit trockenem Kaliumcarbonat in

dem jeweiligen Lösungsmittel unter Stickstoff-Atmosphäre sichtbar zu machen. Wie erwartet, wirkt der Eintritt der Aminogruppen bathochrom: die auch hier recht intensiven Farben sind im Vergleich zu denen der nicht substituierten Oxy-Basen beträchtlich vertieft. Die Solvatochromie ist wieder ebenso wie bei jenen stark von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängig. Überraschend und die Erwartung übertreffend ist nur der Grad des Einflusses der Aminogruppe in VIb: die Intensität und Tiefe der Lösungsfarben ist hier durchaus mit denen der isomeren Base IVb vergleichbar, während die nicht aminierte *m*-Oxyphenyl-Base, wie oben hervorgehoben, nur eine sehr geringe Farbintensität und wenigstens bei Raumtemperatur auch nur eine geringe Farbtiefe (violettrot) im Unterschied zu den zugehörigen Isomeren IIa und IIb aufweist. Will man für die ausgeprägten Farbeigenschaften der Base VIb einen von dem oben herangezogenen nicht formulierbaren *m*-chinoiden Charakter (vergl. IIIc) abweichenden etwa *p*-chinoiden verantwortlich machen, so könnte ein solcher nur im Sinne einer desmotropen chinon-iminartigen Struktur VII wiedergegeben werden, mit dem die Phenolbetainformel im Tautomerie-Verhältnis stehen würde. Das wäre aber mit dem reinen Betain-Charakter der Verbindung nicht zu vereinbaren; andernfalls dürfte das Reduktionsprodukt des Nitrobetains VIa wegen der sauren OH-Gruppe aus der alkalischen Lösung nicht durch Chloroform extrahierbar sein. Zudem müßte dann auch aus einem Pyridiniumsalz VIII Alkali als Base den entsprechenden Methyläther von VII frei machen, der ähnliche Eigenschaften besitzen sollte. Wie der Versuch zeigte, ist dies aber durchaus nicht der Fall; denn aus der Mononitro-Verbindung des synthetisch bereiteten *N*-*m*-Methoxyphenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumjodids (Methylätherjodid von IIc) erhält man nach der Reduktion mit Alkali ein amorphes, wasserunlösliches Produkt, das von Chloroform mit gelber Farbe aufgenommen wird. Dagegen wäre als zweiter Grenzzustand für VIb eine Formel etwa wie IX in Betracht zu ziehen.



Das Diamin Vb endlich erwies sich als in besonders hohem Maße unbeständig. Von ihm ließen sich im allgemeinen bloß mißfarbige, selbst bei Ausschluß von Luftsauerstoff rasch veränderliche Lösungen bereiten. Nur wenn es in Stickstoff-Atmosphäre durch Alkali aus seinem Salz in Freiheit gesetzt und sofort in Chloroform aufgenommen wird, beobachtet man eine klare, aber auch wenig haltbare grüne Lösungsfarbe.

Im Gegensatz zu den drei Aminbasen sind deren *N*-Acetyl-derivate etwa ebenso beständig wie die nicht substituierten Phenolbetaine. Außer der *N*-*p*-Oxyverbindung IVc, die wieder mit 6 Mol. Wasser kristallisiert, ist auch das *m*-Oxyderivat VIc in Krystallen mit einem Gehalt

Tabellen der Lösungsfarben.

A) des *N*-*p*-Oxyphenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain-anhydrids (IIa).

in	Alkohol	Aceton	Chloroform	Pyridin
bei -190°	chromgelb	hellgelb ⁹⁾	gelb ⁹⁾	rosa ⁹⁾
$- 80^{\circ}$	orange	orange	dunkelrosa ⁹⁾	blauviolett ⁹⁾
$+ 20^{\circ}$	orangerot	kirschrot ¹⁰⁾	tiefblau	grünstichig blau
im Wärmebad	80° rosarot	68° violettstichig rot	68° blau, etwas grünstichig	120° blanstichig grün
in	Dioxan	Nitrobenzol	Anilin	
bei $+20^{\circ}$	blaustichig grün ¹¹⁾	braunrot	braunrot	
im Wärmebad	100° grün	180° smaragdgrün	170° smaragdgrün	

B) der Acetamino-betain-anhydride.

in	Alkohol	Aceton	Pyridin
IVc bei -80°	orange	himbeerrot	eben grünstichig blau ⁹⁾
$+20^{\circ}$	orangestichig rot	rotviolett	eben grünstichig blau
im Wärmebad	80° rotviolett	68° blau	120° bläulichgrün
Vc bei -80°	rot	violettrot	rotviolett ⁹⁾
$+20^{\circ}$	himbeerrot	graublau	blaustichig grün
im Wärmebad	—	68° rein blau	—
VIc bei -80°	orangestichig rot	bräunlich rot	blau ⁹⁾
$+20^{\circ}$	orangestichig rot	schmutzig kirschrot	smaragdgrün
im Wärmebad	80° schmutzig rosa	68° schmutzig rotviolett	120° gelbgrün

von 4 Mol. Wasser isolierbar. Beide Hydrate sind von fast übereinstimmender, im Vergleich zum Hexahydrat von IIa etwas dunkler roter Farbe und geben bei der Entwässerung wie jenes dunkelblaue Anhydride, von denen nur das der Formel VIc entsprechende einen etwas rotstichigen Farbton besitzt. Die Lösungsfarben sind, wie zu erwarten, etwas weniger tief als die der zugrunde liegenden Amine, aber auch wieder stark temperaturabhängig. Bemerkenswerterweise vermag die hypsochrome Wirkung der Acetylierung die oben als auffällig hervorgehobenen Farbeigenschaften des Amino-*m*-oxyphenyl-betains VIb nicht zu vernichten; insbesondere ist die starke Farbintensität der Lösungen weitgehend erhalten geblieben. Es gilt auch für VIc das dort bezüglich eines zweiten Grenzzustandes Gesagte (vergl. Formel IX). Von besonderem Interesse ist, daß für die beiden Acetamino-anhydride sowohl in ihren roten Lösungen in Alkohol, wie auch in den blauen Chloroformlösungen im wesentlichen einfache Molekulargewichte ermittelt wurden, nur scheint VIc

⁹⁾ Im erstarrten Lösungsmittel.

¹⁰⁾ Im Augenblick der Auflösung schön violettrot, dann rasch Umschlag nach etwas trübem Kirschrot.

¹¹⁾ Bei Abkühlung im erstarrenden Dioxan rotviolett.

in Chloroform etwas Assoziation zu zeigen, ohne daß diese jedoch den für Doppelmoleküle zu erwartenden Grad auch nur annähernd erreicht. Die Diacetylverbindung Vc des Diamins Vb konnte als solche nicht isoliert werden. Ihre Farbeigenschaften waren aber mit Hilfe des analysierten Chlorids in ähnlicher Weise, wie bei den Basen IIb und IIc beschrieben, der Ermittlung zugänglich und entsprachen den Erwartungen.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen. Die verschiedenen Lösungsfarben der Phenolbetaine vom Typus der *N*-Oxyphenyl-pyridiniumbasen stehen nicht im Zusammenhang mit irgendwelchem Wechsel ihrer Molekulargröße in den Lösungen. Das doppelte Molekulargewicht der *N-p*-Oxyphenyl-Verbindung IIa in Chloroform ist augenscheinlich nicht auf die Bildung eines strukturell zu formulierenden, durch Hauptvalenzen verknüpften dimolekularen Polymerisationsproduktes, sondern wohl auf Assoziation zurückzuführen. Die unsymmetrische Konstitution der Acetaminobasen scheint eine wesentlich geringere Neigung zur Assoziation auch in den blauen Lösungen zu bedingen. Das einfache Mol.-Gewicht der Verbindungen in Alkohol spricht gegen die Existenz einer dimolekularen roten Base, wie sie Dilthey und Dierichs als der von ihnen beschriebenen roten Salzreihe zugrunde liegend annehmen¹²⁾. Weiter ist der Übergang der blauen Farbe des Anhydrids von IIa über Rot nach Gelb bei starker Abkühlung der Chloroformlösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit nicht zu verstehen, wenn man für die Anhydrobase die dimolekulare Formel $C_{58}H_{42}O_2N_2$ mit zwei geöffneten Pyridinringen annimmt und den Temperatureffekt so deutet, daß das Doppelmolekül unter halbseitigen Ringschluß zunächst eine rote „echte Base“ $[C_{58}H_{43}O_2N_2]OH$ bildet, und daß diese sodann bei noch tieferer Temperatur eine Depolymerisation zum monomolekularen gelben (oder farblosen) echten Phenolbetain erfährt¹³⁾.

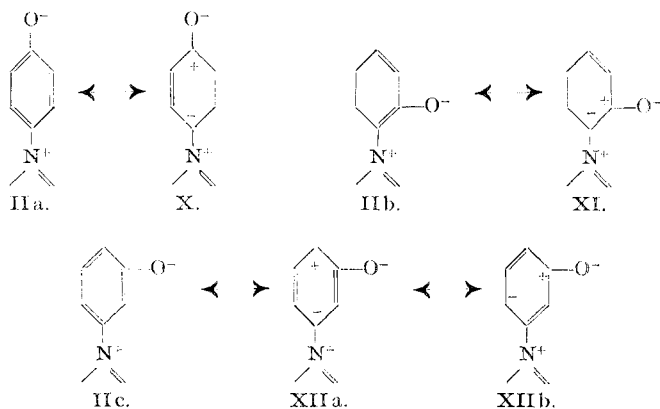
Substituenten in *o*-Stellung zum Phenolatsauerstoff beeinflussen den Charakter und die Farbeigenschaften der Betainbasen je nach ihrer auxo- oder antiauxochromen Natur. Die wenig tieffarbigen Nitrobasen sind stark ausgeprägte Betaine, da die Nitrogruppen den anionoiden Charakter des Moleküls verstärken und so den polaren Gegensatz zu seinem gleichzeitig vorhandenen, auf dem Pyridiniumkomplex beruhenden, kationoiden erhöhen. Damit verschieben diese Substituenten den Molekularzustand nach der Betainstruktur hin und stabilisieren sie zugleich, was sich auch in dem fast

¹²⁾ l. c. S. 13. Man wird durchaus zustimmen, wenn die Autoren es ablehnen, in dieser Reihe basische Salze zu sehen; dagegen dürften hier trotz des beigebrachten Argumentes (S. 6) doch wohl Molekülverbindungen aus 1 Mol. Salz und 1 Mol. Anhydrobase vorliegen. Ein solcher Salztypus auch mit einem anderen als einfachen stöchiometrischen Zahlenverhältnis der Komponenten ist in der Gruppe der Cyclammonium-Verbindungen nichts Ungewöhnliches. Für den vorliegenden Fall ist insbesondere die Auffindung eines Drittel- sowie eines Vierteljodids des *N-m*-Oxyphenyl-pyridiniumbetains IIc neben seinem normalen (vergl. den Versuchsteil) bedeutsam; ferner sei auf die zahlreichen ähnlichen Salze der Enolbetaine von Pritz Krölnke (B. 68, 1181 [1935]), die dieser Autor als Molekülverbindungen auffaßt, hingewiesen.

¹³⁾ Zu einer solchen unmöglichen Deutung der Farberscheinungen würden die Formulierungen von Dilthey u. Dierichs (l. c., vergl. dort die Formeln IIIb, V u. Vf) für die Beziehungen zwischen der Betainbase, der roten und der blauen Base zwangsläufig führen.

völligen Verschwinden der Solvatochromie verrät. Amino- und auch noch Acetaminogruppen wirken im umgekehrten Sinne, den polaren Gegensatz innerhalb des Moleküls abschwächend. Dadurch wird das an und für sich schon in einem offenbaren Zwischenzustand befindliche Molekül der Phenolbetaine mit seiner „unvollständigen Heteropolarität“ (E. Weitz¹⁴), die im vorliegenden Falle vielleicht treffender als „inadaequante Polarität“ zu kennzeichnen wäre, noch weiter von der wahren Betainform abgerückt. Solvatation verschiebt den Zustand stufenweise je nach der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger im Sinne einer Annäherung an den des Betains, indem die an die polaren Zentren des Moleküls sich anlagernden Dipole des Solvens ihrerseits die Zwitterionen als solche stabilisieren und das System nach außen hin absättigen. In den blauen und grünen Lösungen, vor allem aber in den festen Anhydriden ist das Molekül am allerweitesten vom Betainzustand entfernt: daher ist hier die Farbe am tiefsten und der chemische Charakter am meisten ungesättigt.

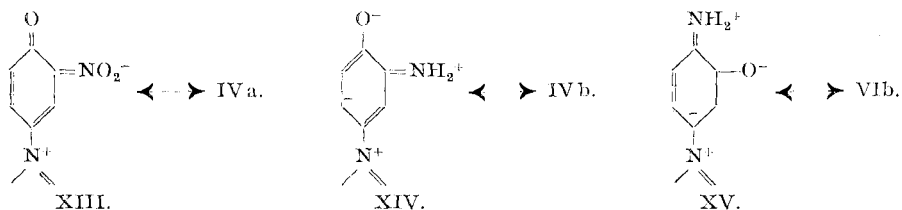
Wenn dieser zweite, ungesättigte Grenzzustand anfangs mit einer Art von chinoiden Formel, z. B. IIIa und IIIb, wiedergegeben wurde, so war das ein Notbehelf, solange unsere Vorstellungen über das Wesen der homöopolaren Bindung nicht genügend geklärt erschienen. In der Elektronenschreibweise würde ja in diesen Symbolen (ebenso wie in den ursprünglich für die Pyridin-arylimine¹) in Betracht gezogenen) das Pyridinium-Stickstoffatom eine Schale von 10 Elektronen besitzen. Die Unstimmigkeit fällt hier wie dort weg, wenn man sich dieses Atom durch eine „semipolare Doppelbindung“ mit dem Benzolring — (bzw. mit dem Iminostickstoff) — verknüpft denkt; gleichzeitig wird man dann allerdings auch in der Carbonylgruppe von IIIa und IIIb eine analoge Bindungsform zwischen dem Sauerstoff und dem Benzolkohlenstoff anzunehmen haben. Mit den hiernach sich ergebenden „polar-chinoiden“ Formelbildern X und XI dürfte der „zweite Grenzzustand“ unserer Phenolbetaine IIa und IIb zur Zeit wohl am besten charakterisiert sein. Sie lassen im Gegensatz zu der alten chinoiden Formulierung die auch für ihn noch zu fordernde polare Ausprägung erkennen, da sie ja Quadrupole darstellen. Für die *N*-*m*-Oxy-



¹⁴) Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

phenyl-pyridinium-Base IIc wird man auf Grund ihrer ähnlichen Eigenschaften neben dem Betainzustand zwei polar-chinoide Grenzzustände, wie sie in XIIa und XIIb gegeben sind, anzunehmen haben. In diesen Formeln könnte man einen Ausdruck für eine polare „meta-chinoide“ Konstitution dargestellt sehen, die einerseits nicht mit der Valenzlehre irgendwie im Widerspruch steht und die andererseits in ihren Abweichungen vom Schema der polaren *ortho*- bzw. *para*-chinoide Formeln die Besonderheiten in den Eigenschaften dieser Base gegenüber den beiden isomeren ersichtlich macht.

Selbstverständlich sind für alle drei Betaine noch weitere Quadrupolzustände möglich; die angeführten erscheinen uns aber in erster Linie für die Ausbildung des jeweiligen Zwischenzustandes ins Gewicht zu fallen, darum sei auf die Formulierung der übrigen verzichtet. Bei den Nitroverbindungen genüge der Hinweis, daß hier als Dipole neben den Symbolen IVa, Va, VIa auch noch chinoide *aci*-Nitrobetain-Formeln, wie z. B. XIII, in denen das Höchstmaß an polarem Gegensatz zum Ausdruck kommt, berücksichtigt werden müssen, und daß diesen beiden Reihen von Dipolen wieder verschiedene mehr oder weniger wahrscheinliche Quadrupole entsprechen. Da solche sich aber im Charakter der Nitrobetaine nur wenig ausprägen, möchten wir von ihrer erschöpfenden Diskussion absehen. Was schließlich die amino-substituierten Betaine anbetrifft, so beschränken wir uns auch hier auf die Formulierung der für die beiden Monoamine IVb bzw. VIb wahrscheinlichsten, den Zwischenzustand am ehesten mit bedingenden Quadrupole XIV bzw. XV. Das letztere Symbol dürfte mit seiner dem vorausgehenden sehr ähnlichen Gestaltung auch den unerwartet starken Effekt der Einführung der Aminogruppe in die *m*-Oxyphenyl-betainbase IIc verständlich machen. Im Falle des Diamins Vb liegen die Verhältnisse infolge der Anwesenheit zweier auxochromer Gruppen bei zugleich unsymmetrischer Gesamtstruktur des Moleküls noch wesentlich verwickelter, im Prinzip aber ganz analog wie bei den einfachen Aminen. Für die Acetaminobasen gelten natürlich ganz die gleichen Überlegungen.



Die im vorstehenden entwickelten Vorstellungen über die Natur der Pyridinium-*N*-phenolbetaine, als beruhend auf einem Zwischenzustand zwischen zwei oder mehreren formulierbaren Grenzzuständen (Resonanzformeln), sind denen verwandt, wie sie im Laufe des letzten Jahrzehnts von verschiedenen Forschern, in besonders umfassender Weise von Arndt und Ristert¹⁵⁾, für eine Anzahl anderer Verbindungsklassen, bei denen Elektronenisomerie eine Rolle spielt, be-

¹⁵⁾ B. 69, 2381, 2369 [1936]; vergl. ebenda auch die ausführlichen Literaturangaben über die gesamten vorausgehenden Arbeiten auf diesem Gebiete.

gründet wurden¹⁶⁾. Unsere Auffassung von dieser neuerdings nach dem Vorgange von Ingold¹⁷⁾ zumeist als „Mesomerie“ bezeichneten Erscheinung¹⁸⁾ unterscheidet sich von jener der beiden genannten Autoren schon in ihrer ursprünglichen Form¹⁹⁾ in einem, wie wir glauben, nicht unwesentlichen Punkte. Wir erachten den Begriff des Zwischenzustandes nicht als durch eine Oscillation der verschiebbaren Elektronen zwischen den mesomeren Grenzzuständen charakterisiert, sondern sehen ihn entsprechend den von Sidgwick²⁰⁾ präzisierten Gedanken im Sinne von dessen „Hybrid-Molecules“ als gegeben durch eine ganz bestimmte, wenn auch vorläufig noch nicht näher durch eine Einzelformel ausdrückbare, in Zukunft vielleicht wellenmechanisch zu erfassende Konstitution.

Beschreibung der Versuche.

N-*p*-Oxyphenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (IIa),
 $C_{29}H_{21}ON + 6H_2O$, Schmp. 199° (D.²¹⁾ u. C.²²⁾).

1 g 2.4.6-Triphenyl-pyryliumjodid²³⁾ wird mit 0.4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0.4 g *p*-Aminophenol in 25 ccm Eisessig 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Man gießt die heiße Lösung auf Eis und läßt langsam Natronlauge zufließen. Die anfänglich ausfallenden gelben Flocken lösen sich im Überschuß der Lauge wieder mit roter Farbe. Nach einiger Zeit scheidet sich eine rote, noch jodhaltige Substanz ab, aus der man durch Umkrystallisieren mit verd. Natronlauge oder konz. Ammoniak das reine Betain-hexahydrat vom Schmp. 199° in schönen roten Nadeln gewinnt.

Die Entwässerung zu dem dunkel-blauschwarzen Anhydrid erfolgt in der mit Phosphorpentoxyd beschickten Trockenpistole nach Verdrängung der Luft durch reinen Stickstoff. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wurde die Apparatur zunächst mit siedendem Xylol, sodann mit Anisol beheizt.

Lufttrocken: 155.0, 4.874 mg Sbst.: 388.8, 12.185 mg CO₂, 95.0, 2.820 mg H₂O. — 0.1472, 0.1472, 0.3782 mg Sbst.: 0.0314, 0.0313, 0.0806 g H₂O.

$C_{29}H_{21}ON + 6H_2O$ (507). Ber. C 68.61, H 6.55, H₂O 21.30.

Gef. „ 68.43, 68.18, „ 6.85, 6.47, „ 21.33, 21.21, 21.31.

Entwässert: 0.1956 g Sbst.: 0.6241 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 2.963 mg Sbst.: 0.095 ccm N (26°, 746.5 mm).

$C_{29}H_{21}ON$ (399). Ber. C 87.19, H 5.30, N 3.51. Gef. C 86.67, H 5.47, N 3.59.

¹⁶⁾ Es steht nichts im Wege, die von uns gegebenen Formulierungen für die Grenzzustände unserer Verbindungen in der von Arndt u. Eistert vorgeschlagenen Weise unter Kennzeichnung der unverbundenen Elektronenpaare durch einen nur einseitig an ein Atom gebundenen Strich zu vervollständigen. Im vorliegenden, etwas komplizierteren Falle möchten wir jedoch die vereinfachte Schreibweise vorziehen, da die Anbringung der Minuszeichen neben den unverbundenen Strichen das Bild weniger übersichtlich gestaltet. Es reicht hin, wenn man beim Lesen unserer Formeln sich immer gegenwärtig hält, daß am anionischen Sauerstoff stets drei unverbundene Elektronenpaare, am Carbonylsauerstoff deren zwei und schließlich am Aminostickstoff wie am negativ geladenen Kohlenstoff je ein solches Paar zur Auffüllung der Oktettschalen hinzuzudenken sind, und daß jedes C⁺-Atom nur von einem Elektronensextett umgeben ist.

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 142.

¹⁸⁾ vergl. z. B. Krollpfeiffer, A. 580, 34 [1937].

¹⁹⁾ vergl. die Dissertat. von W. Döbling, Seiten 13—14, 19—20 u. 25, sowie die in FuBn. 4 dieser Arbeit zitierte Stelle. ²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London, April 1937, 694.

²¹⁾ Dissertat. W. Döbling, Jena 1926. ²²⁾ Dissertat. R. Cordua, Jena 1935.

²³⁾ W. Schneider u. F. Seebach, B. 54, 2297 [1921].

Molekulargewichtsbestimmungen (C.): Sie wurden nach dem ebullioskopische Mikroverfahren von Rieche²⁴⁾ ausgeführt. Die entwässerte Betainbase wurde möglichst kurz vor dem Versuch zu Pastillen von 10 bis 20 mg Gewicht gepreßt. Von diesen wurden mehrere in ein Wägegglas mit Schliffstopfen eingebracht, das Bruttogewicht notiert und das verschlossene Gläschen im Exsiccator aufbewahrt. Das Gewicht der in den Mikrosiedeapparat eingeworfenen Pillen wurde durch sofortige Rückwägung des Gläschens ermittelt. Wenn sich das Beckmann-Thermometer nach Einwurf der ersten Substanzmenge (1 bis 3 Pillen) konstant eingestellt hatte, wurde eine zweite Portion zugegeben, nach wieder eingetretener Temperaturkonstanz die dritte usf. Bei der Errechnung der Molekulargewichte wurden stets die jeweiligen Summen der eingebrachten Substanzmengen zu den entsprechenden Summen der Siedepunktserhöhungen in Beziehung gesetzt.

In 4 ccm = 3.16 g Alkohol ²⁵⁾ :	0.0253,	0.0461,	0.0747,	0.1009 g	Sbst.:
Sdp.-Erhöhung	0.024°	0.041°	0.066°	0.079°	
Mol.-Gew. gef.	400	426	429	485	
In 4 ccm = 5.92 g Chloroform ²⁶⁾ :	I	0.0354,	0.0564,	0.0832 g	Sbst.:
Sdp.-Erhöhung	0.029°	0.050°	0.070°		
Mol.-Gew. gef.	800	810	853		
II a) 0.0206, 0.0325, 0.0487, 0.0634 g	Sbst.:				
Sdp.-Erhöhung	0.019°	0.030°	0.041°	0.054°	
Mol.-Gew. gef.	710	710	779	770	
II b) 0.0286, 0.0444, 0.0678, 0.0829 g	Sbst.:				
Sdp.-Erhöhung	0.026°	0.042°	0.056°	0.068°	
Mol.-Gew. gef.	721	693	794	799	

Farbeigenschaften (C.): In Glasröhrchen eingeschmolzen und in ein Bad von flüssiger Luft getaucht, zeigen in festem Zustande

- das Hexahydrat: reversiblen Farbwechsel rot → orange-gelb,
das Anhydrid: unveränderte blauschwarze Farbe.

Die Feststellung der Lösungsfarben in organischen Flüssigkeiten und ihrer Temperaturabhängigkeit (vergl. die Tabelle im theoret. Teil) geschah in folgender Weise: Eine Probe der wie oben entwässerten, bis zur Verwendung im zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrten Base wurde in ein von reinem und trockenem Stickstoff durchspültes Schlenk-Gefäß eingebracht, z. Tl. unter Beigabe eines passenden alkalischen Trocknungsmittels (s. u.), und darauf mit soviel von dem Lösungsmittel übergossen, daß der Farbton der Lösung im durchfallenden Tageslicht gut zu erkennen war. Schließlich wurden die Rohansätze des Gefäßes zugeschmolzen.

Als Lösungsmittel nebst den dazu gegebenenfalls angewandten Trocknungssubstanzen als Bodenkörper dienen: 1) absol. Alkohol (in der üblichen Weise mit Kalk getrocknet) + Kalk als Bodenkörper, 2) Aceton aus der Bisulfitverbindung (erst mit Chlorcalcium, dann mit Pottasche behandelt und frisch destilliert) ohne Bodenkörper, 3) Chloroform (aus der Salicylidverbindung frisch bereitet) + geglühte Pottasche als Bodenkörper, 4) Pyridin („puriss.“ von Merck über Bariumoxyd getrocknet) + Bariumoxyd als Bodenkörper, 5) Dioxan („Exlun 06“ von Haardt & Co. A.-G., Berlin, mit Natrium von Peroxydgehalt befreit) + Bariumoxyd als Bodenkörper, 6) Nitrobenzol

²⁴⁾ B. 59, 2181 [1926].

²⁵⁾ Absol. Alkohol des Instituts (etwa 99.4-proz.).

²⁶⁾ Zu I wurde Chloroform mehrfach mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert, darauf über frisch geglühter Pottasche aufbewahrt, jedoch nicht länger als ein paar Tage. In diesem so vorbehandelten Chloroform lösten sich nur die allerersten geringfügigen Anteile der ersten Pille mit gelber Farbe (Spuren von HCl oder COCl₂?), und nach ganz kurzer Zeit wurde die Lösung rein blau. Zu II wurde über die Salicylid-Verbindung gereinigtes Chloroform benutzt, in dem sich auch die kleinsten Spuren der Base sofort rein blau auflösten.

und 7) Anilin wurden 2 Stdn. im Vak. auf dem Wasserbade von Feuchtigkeitsspuren befreit und mehrfach destilliert, bis die Destillate nahezu farblos waren. Beide ohne Bodenkörper.

Die unter diesen Bedingungen in Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrten Lösungen behielten ihren anfänglichen Farbton während mehrerer Monate unverändert bei. Durch Eintauchen in ein Kühl- bzw. Wärmebad ließ sich an ihnen der reversible Farbwechsel in beliebiger Wiederholung beobachten.

Verhalten der Anhydrobase gegen Jodmethyl (D.): Die Anlagerung dieses Reagens an die Base erfordert in der roten alkoholischen Lösung bei Raumtemperatur etwa 12 Stdn. bis zur Einstellung des rein gelben Farbtones; in der blauen Chloroformlösung macht sie sich schon nach 1 bis 2 Min. an der Verfärbung kenntlich und ist nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. vollendet.

Das Jodmethyl für sich löst die blaue Verbindung langsam mit goldbrauner Farbe auf, und Äther scheidet daraus ein bei etwa 302° schmelzendes Jodidgemisch ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform-Benzol-Mischung erhält man ein reines Jodmethylat vom Schmp. 305—306°, das, mit Alkali zersetzt, Chloroform nicht mehr blau oder violett, sondern nur noch schwach rötlich-gelb färbt. Die Verbindung ist identisch mit dem *N*-*p*-Methoxy-2.4.6-triphenyl-pyridiniumjodid, bereitet aus Triphenyl-pyryliumjodid und *p*-Anisidin in siedendem Benzol²⁷⁾.

0.1301 g Sbst.: 0.0571 g AgJ (Carius).

$C_{20}H_{24}ONJ$ (540). Ber. J 23.45. Gef. J 23.72.

N-*o*-Oxyphenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumjodid
(Ib), Schmp. 188° (D.).

Bringt man eine Mischung von 1 g Pyryliumjodid mit 0.4 g Natriumacetat und 0.4 g *o*-Amino-phenol in Eisessig zum Sieden, so hellt sich die Flüssigkeit vorübergehend auf, um sich nach kurzer Zeit braungelb zu färben. Wasser fällt nach 5—10 Min. Siededauer aus der erkalteten Lösung ein rohes Pyridiniumsalz. Dieses wird in warmer verd. Essigsäure aufgelöst und daraus durch Zugabe von etwas Jodkalium wieder abgeschieden, sodann noch durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig weiter gereinigt. Man gewinnt es so in gelben, 1 Mol. Essigsäure enthaltenden Rhomben vom Schmp. 188°. Die Essigsäure entweicht im Vak. bei 100° unter Vertiefung der gelben Farbe.

0.1923 g Sbst.: 0.0107 g $C_2H_4O_2$. — 0.1987 g Sbst.: 0.0837 g AgJ.

$C_{20}H_{22}ONJ + \frac{1}{2} C_2H_4O_2$ (557). Ber. $C_2H_4O_2$ 5.37, J 22.78. Gef. $C_2H_4O_2$ 5.56, J 22.77.

Die freie Betainbase IIb ist in Wasser sehr leicht löslich. Nach Abdampfen ihres mit Alkali aus dem Jodid gewonnenen Chloroform-Auszuges im Vak., Aufnehmen des rotbraunen Rückstandes in Wasser und Filtration vom Ungelösten krystallisieren beim freiwilligen Eindunsten der wäßrigen Lösung kleine Mengen gelbroter Sphärolithe. Ihre Menge war jedoch für eine Charakterisierung zu gering. Die Lösungsfarben sind: in Wasser gelb, in Chloroform bei Raumtemperatur intensiv rotviolett, in der Hitze blau, in kaltem Pyridin violett.

N-*m*-Oxyphenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumjodid (Ic),
Schmp. 300° (D.).

Das normale Salz wird aus 5 g Triphenyl-pyryliumjodid und 2 g *m*-Amino-phenol nebst 2 g Natriumacetat in 50 ccm Eisessig nach

²⁷⁾ Diltthey u. Dierichs, l. c. S. 16, finden Schmp. 309—310°.

15 Min. Sieden durch Wasser in gelben Flocken abgeschieden. Wird aus jodkaliumhaltiger verd. Essigsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 299—300° erhalten.

0.2165 g Sbst.: 0.0962 g AgJ.

$C_{20}H_{22}ONJ$ (527). Ber. J 24.07. Gef. J 24.02.

Anomale Jodide: Löst man das neutrale Jodid durch Erwärmen in Ammoniakflüssigkeit und versetzt mit verd. Natronlauge bis zur beginnenden Trübung, so erhält man beim Erkalten orangegelbe Krystalle, die bei 135° schmelzen und ein Dritteljodid darstellen.

0.3200 g Sbst.: 0.0562 g AgJ.

$(C_{20}H_{21}ON)_3, HJ$. Ber. J 9.57. Gef. J 9.49.

Gelegentlich fällt bei anscheinend gleicher Arbeitsweise statt des obigen ein mehr orangefarbenes Jodid vom Schmp. 153° von noch geringerem, einem Vierteljodid entsprechenden Jodgehalt an (C.).

0.1346 g Sbst.: 0.0180 g AgJ.

$(C_{20}H_{21}ON)_4, HJ$. Ber. J 7.37. Gef. J 7.23.

Auch hier ließ sich die zugehörige Betainbase IIc als solche in reiner Form nicht isolieren, da sie keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Dunstet man die durch Zersetzen eines der Jodide mit Alkali und Ausschütteln mit Chloroform bereitete, mit Wasser gewaschene und über Pottasche getrocknete Lösung im Vak. ein, so erhält man die Base als amorphem, braungelben, jodfreien aber chloroformhaltigen Rückstand, der sich in Wasser mit gelber Farbe und, besonders in der Hitze, deutlich alkalischer Reaktion auflöst. Die Lösungsfarben des *m*-Oxybetains sind in Methanol und Alkohol rein gelb, in Aceton orangefarben, in Chloroform bei Raumtemperatur violettstichig rötlich, beim Sieden bläulich-grün, jedoch beidemal wenig intensiv. Pyridin löst braunrot.

Die Färbungen sind dabei zweifellos der *m*-Base selbst eigen und nicht etwa durch kleine Beimengungen einer der beiden isomeren Verbindungen bedingt. Durch 6-faches Umkrystallisieren des normalen Jodids aus 20-proz. Essigsäure stieg dessen Schmp. nur um 1° an. Beim colorimetrischen Vergleich übereinstimmender Chloroformlösungen der Base aus der 1., der 3. und der 6. Krystallisation wurden absolut identische Farbtöne und -intensitäten festgestellt²⁸⁾.

N-*p*-Oxy-nitrophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (IVa),
 $C_{29}H_{20}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, Schmp. 290° (C.).

1.5g Nitrat der *p*-Oxybetain-Base werden in 20 ccm Eisessig mit 20 ccm konz. Salpetersäure bei Raumtemperatur zur Nitrierung angestellt und nach 12 Stdn. die rotbraune Mischung mit sehr viel Wasser verdünnt. Das sich dabei in amorphem gelben Flocken abscheidende Reaktionsprodukt läßt sich nur durch sorgfältiges Waschen mit Wasser, aber in keiner Weise durch Krystallisation reinigen. Die Diphenylaminprobe wie auch die Analyse und das Verhalten gegen Alkali zeigen, daß es sich um das Nitrat der Mononitroverbindung handelt. Ausb. etwa 70% d. Th. Zersetzt sich gegen 175° ohne scharfen Schmp. nach Sintern und Schwinden von etwa 145° ab.

3.183 mg Sbst.: 0.23 ccm N (23°, 746 mm). — 3.362 g Sbst.: 0.235 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{29}H_{20}O_3N_2, HNO_3$ (507). Ber. N 8.29. Gef. N 8.18, 7.89.

²⁸⁾ Dissertat. Lippold, Jena 1928, S. 25—27.

Das freie Nitrobetain erhält man durch Zersetzen seines in möglichst wenig Eisessig aufgelösten Nitrats mit einem Überschuß an Natronlauge unter Kühlung. Das orangerote amorphe Produkt wird in wenig heißem Alkohol aufgenommen und die abgekühlte Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei Zugabe von ein paar Tropfen Ammoniak und nachfolgendem gelinden Erwärmen, gegebenenfalls nach Anreiben bzw. Animpfen kommt die Verbindung in sehr kleinen Kryställchen. Sie wird in gleicher Weise noch ein zweites Mal umkrystallisiert, ist dann von karmoisinroter Farbe und schmilzt bei 290°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol. Die Lösungsfarben sind: in Alkohol dunkelgelb (beim Erhitzen gelborange), in Aceton orangerot und in Chloroform weinrot. Das Krystallwasser entweicht im Vak. bei der Temperatur des Alkoholdampfes nur teilweise (knapp 1 Mol.), der Rest erst beim Erhitzen mit siedendem Anisol.

3.343, 3.520 mg Sbst.: 0.175 ccm N (21°, 751 mm), 0.186 ccm N (22°, 751 mm). — 0.1417 g Sbst.: 0.0081 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₃N₂ + 1½ H₂O (471). Ber. N 5.95, H₂O 5.74.
Gef. „ 6.00, 6.04, „ 5.89.

4.004, 3.620 mg entwässerte Sbst.: 0.21, 0.184 ccm N (22°, 751 mm).

C₂₀H₂₀O₃N₂ (444). Ber. N 6.32. Gef. N 5.99, 5.81.

Molekulargewichtsbestimmungen mit der entwässerten Verbindung: In 4 ccm 3.16 g Alkohol: 0.0338, 0.0575, 0.0883, 0.1114 g Sbst.:

Sdp.-Erhöhung 0.033° 0.055° 0.078° 0.096°

Mol.-Gew. gef. 390 400 435 449

0.0156, 0.0432 g Sbst. in 4 ccm = 4.55 g Nitromethan: Sdp.-Erhöhung: 0.015°. Mol.-Gew. gef.: 446.

N-*m*-Oxy-nitrophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (VIa),
Schmp. 345° (C.).

Das neutrale Jodid der *m*-Oxyphenyl-Base gelangte in Eisessig aufgeschlämmt zur Nitrierung unter den gleichen Bedingungen wie oben das Nitrat der *p*-Oxy-Base. Aus der Reaktionslösung fiel Wasser gelbbraune Flocken, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sodann in wenig Eisessig wieder gelöst wurden. Beim Übersättigen mit Natronlauge unter Kühlung schied sich das freie Nitrobetain in rotgelben Flocken ab. Durch Aufnehmen in wenig Alkohol, Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung und darauf von wenig konz. Ammoniak wurde es in kleinen orange-farbenen Krystallen vom Schmp. 345° (Kupferblock, k. Th.) erhalten. Die Verbindung erleidet beim Erhitzen auf höhere Temperaturen im Vakuum einen Gewichtsverlust entsprechend ½ Mol. Wasser. Sie löst sich in Alkohol gelb, in Chloroform gelborange; in beiden Fällen ruft Erhitzen der Lösungen eine merkliche Farbvertiefung hervor.

3.599, 3.546 mg Sbst.: 0.193, 0.195 ccm N (24°, 755 mm). — 0.1441, 0.1410 g Sbst.: 0.0027 g H₂O (erhitzt mit Methanol-, Wasser-, Xyldampf), 0.0029 g H₂O (desgl. mit Xylol-, Anisoldampf).

C₂₀H₂₀O₃N₂ + ½ H₂O (453). Ber. H₂O 1.99, N 6.18.
Gef. „ 1.87, 2.06, „ 6.13, 6.28.

Mol.-Gew.-Best. mit der entwässerten Substanz (444): 0.0080, 0.0076 g Sbst.: in 4 ccm = 4.55 g Nitromethan: Sdp.-Erhöhung: 0.008°, 0.007°. Mol.-Gew. Ber. 444. Gef. 428, 464.

Ein Nitrat der Verbindung gewinnt man durch Auflösen in der gerade ausreichenden Menge Eisessig und Fällen mit stark verdünnter Salpetersäure. Zur Reinigung wird es aus seiner alkohol. Lösung mit Wasser als mikrokristallines Pulver abgeschieden. Nach Sintern und Schwinden von etwa 130° ab zersetzt es sich, ohne scharf zu schmelzen, gegen 150°. Im Vak. mit Xyldampf erhitzt, verliert das Salz 1 Mol. Krystallwasser.

3.305, 3.207 mg Sbst.: 0.223 ccm N (21°, 747 mm), 0.219 ccm N (23.5°, 747 mm). — 0.1372 g Sbst.: 0.0044 g H₂O.
C₂₉H₂₀O₃N₂, HNO₃ + 1 H₂O (525). Ber. N 8.02, H₂O 3.43. Gef. N 7.70, 7.72, H₂O 3.20.

N-*o*-Oxy-dinitrophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain
(Va), Schmp. 335° (C.).

Beim Verdünnen der durch Nitrierung des Jodids der *o*-Oxyphenyl-Base wie im vorhergehenden Falle gewonnenen Eisessiglösung mit Wasser erhält man dunkelgelbe amorphe Flocken, die nach der Analyse ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen eines Jodids und eines Nitrats der Dinitro-Verbindung darstellen. Eine Trennung der beiden Salze gelang nicht. Die Lösung des Produkts in wenig Eisessig wurde deshalb direkt unter Kühlung mit überschüssiger Lauge behandelt und das gelbe Rohprodukt der Base aus Alkohol umkristallisiert. Das freie Dinitrobetain bildet schöne, viereckige gelbe Balken, die oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, verkohlen. In einem auf etwa 330° vorgeheizten Kupferblock (k. Th.) eingeführt, schmilzt die Substanz bei weiterem Erhitzen gegen 335°. Sie hat von vornherein die Zusammensetzung einer Anhydrobase und löst sich in Alkohol und Aceton gelb, in Chloroform dunkelgelb.

3.697, 3.021 mg Sbst.: 0.265, 0.229 ccm N (23.5°, 753.8 mm). — 3.308, 3.303, 3.064 mg Sbst.: 0.242, 0.258, 0.235 ccm N (24°, 752.4 mm).

C₂₉H₁₉O₅N₃ (489). Ber. N 8.59. Gef. N 8.19, 8.66, 8.32, 8.89, 8.73.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0170, 0.0267 g Sbst. in 4 ccm = 5.92 g Chloroform: Sdp.-Erhöhung 0.022°, 0.032°. Mol.-Gew. gef.: 506, 547.

Aus der Lösung der Verbindung in wenig Eisessig fällt stark verd. Salpetersäure das Nitrat. Es kristallisiert aus sehr viel Alkohol in wasserfreien, schönen hellgelben Krystallen, die gegen 340° (Kupferblock) schmelzen.

3.582, 3.095, 3.574 mg Sbst.: 0.323, 0.29, 0.32 ccm N (25°, 744 mm).

C₂₉H₁₉O₅N₃, HNO₃ (552). Ber. N 10.15. Gef. N 10.10, 10.51, 10.06.

Reduktion der Nitrophenolbetaine zu den Aminen (C.).

Die Nitroverbindungen werden in der gerade ausreichenden Menge Eisessig gelöst und nach Zugabe des gleichen Volumens konz. Salzsäure etwa 1/4 Stde. mit reinem geraspeltm Zinn reduziert, bis eine Probe der Flüssigkeit Chloroform in Gegenwart überschüss. Alkalis rein blaugrün bzw. grün färbt.

N-*p*-Oxy-aminophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (IVb).

Benzoat, C₂₉H₂₂ON₂·2C₆H₅·CO₂H, Schmp. 219—220°. Das bei der Reduktion des Nitrats der *p*-Oxy-nitro-Verbindung entstehende Amin ist in freier Form sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich, außerdem an der Luft höchst oxydabel. Man kann es durch starken Überschuß an Alkalilauge zwar in violetten Flocken abscheiden, aber nicht durch Auswaschen reinigen. Von Chloroform wird es aus seiner wäbr. Lösung oder Suspension

mit blaustichig grüner Farbe aufgenommen. Zur Gewinnung des gut kristallisierten Benzoats wurde die frisch bereitete Chloroformlösung des Reduktionsproduktes aus 2 g Nitrat nacheinander erst mit 20 ccm, sodann nochmals mit 10 ccm einer etwa 7-proz. Salzsäure ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge des Chlorids mit reichlich Natriumacetat abgestumpft. Auf Zusatz einer Auflösung von Benzoesäure in einer möglichst konzentrierten Natriumacetat-Lösung fiel ein amorpher rötlicher Stoff aus. Er wurde abfiltriert und aus wenig Eisessig zur Krystallisation gebracht. Das Benzoat bildet hellrote Nadeln, die sich aus Wasser gut umkrystallisieren lassen und dann bei 219—220° schmelzen.

Der Gehalt an Benzoesäure wurde nach Zersetzen von etwa 0.4 g des Salzes mit 5-proz. Schwefelsäure, 2-maliges Extrahieren derselben mit insgesamt 100 ccm säure- und peroxydfreiem Äther und Ausschütteln der Ätherlösung mit einem Überschuß von $n/_{10}$ -Natronlauge durch Rücktitration mit Phenolphthalein als Indicator ermittelt. Im Blindversuch wurde für die gleiche Äthermenge in Abwesenheit von Benzoesäure ein Verbrauch von 0.3 ccm $n/_{10}$ -Alkali festgestellt und bei der Analyse in Anrechnung gebracht.

0.4214 g Sbst.: 12.7 ccm $n/_{10}$ -NaOH (Benzoesäure). — 0.1257, 0.1179 g Sbst.: 4.8, 4.4 ccm N (24°, 744.5 mm).

$C_{29}H_{22}ON_2, 2C_6H_5 \cdot CO_2H$ (658). Ber. $C_6H_5 \cdot CO_2H$ 37.09, N 4.26.

Gef. „ „ 36.77, „ 4.30, 4.20.

Von den Lösungsfarben des freienamins seien außer der oben erwähnten blaustichig grünen in feuchtem Chloroform von Raumtemperatur noch die nachstehenden angegeben: in absol. Alkohol bei —80° himbeerrot, +20° rotviolett, +80° blaviolett, in Aceton bei —80° rotviolett, +20° schmutzig blau, +80° grünstichig blau. Zu ihrer Beobachtung wurde das Benzoat im Schlenk-Gefäß unter Stickstoff mit geglühtem Kaliumcarbonat in dem betr. Lösungsmittel zersetzt. Im Falle des Acetons mußte das Benzoat zuvor mit wenig Wasser angefeuchtet werden.

N-*p*-Oxy-acetaminophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (IVc),
 $C_{31}H_{24}O_2N_2 + 6H_2O$, Schmp. 198—200°.

Die Mischung des Benzoats mit wasserfreiem Natriumacetat wird in Essigsäure-anhydrid bis zum beginnenden Sieden erhitzt, darauf unter guter Kühlung zunächst mit Wasser, sodann mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. Man erhält so feine dunkelrote Nadeln, die sich auf dem Filter mit Wasser auswaschen und sodann aus sehr viel Wasser umkrystallisieren lassen. Bei Verwendung von 25-proz. Alkohol kommt man mit weniger Lösungsmittel aus. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 198—200°.

Im Vakuumexsiccator färben sich die Krystalle unter beginnender Abgabe von Hydratwasser schon bei Raumtemperatur blaurot. Nach völliger Entwässerung durch Erhitzen im Stickstoffvakuum sind sie tief dunkelblau und dann äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, so daß man die Wägungen und das Pressen zu Pillen für die Mol.-Gew.-Bestimmungen noch rascher als bei dem Anhydrid der *p*-Oxy-Base ausführen muß. Trotz der zwischen 6 und 7 Mol. Wasser liegenden Werte bei der vollständigen Trocknung ist angesichts des Kohlenstoffgehaltes anzunehmen, daß die Acetyl-Base nur mit 6 Mol. Wasser krystallisiert. Wahrscheinlich geht neben der Entwässerung bei der erhöhten Temperatur eine geringe, je nach den

Versuchsbedingungen mehr oder weniger ins Gewicht fallende Verseifung der Acetylgruppe einher.

4.921 mg Sbst.: 11.945 mg CO₂, 2.690 mg H₂O²⁹⁾. — Entwässerungen: a) vorsichtig (Methanol-, Wasser-, Xyloldampf): 0.1727, 0.4967 g Sbst.: 0.0332, 0.1017 g H₂O. — b) rasch (Xylol-, Anisoldampf): 0.1453, 0.1103, 0.1598, 0.1416, 0.2044, 0.1478 g Sbst.: 0.0271, 0.0230, 0.0322, 0.0290, 0.0419, 0.0320 g H₂O.

C₃₁H₂₄O₂N₂ + 6 H₂O (564). Ber. C 65.92, H 6.43. Gef. C 66.20, H 6.12.

Ber. H₂O 19.16. Gef. H₂O a) 19.25, 20.48, b) 18.65, 20.85, 20.15, 20.48, 20.50, 21.65.

4.562, 3.767 mg Sbst. entwässert: 0.25, 0.20 ccm N (23°, 746 mm).

C₃₁H₂₄O₂N₂ (456). Ber. N 6.14. Gef. N 6.20, 6.00.

Molekulargewichtsbestimmungen.

In 4 ccm = 3.16 g Alkohol: 0.0277, 0.0453 g Sbst.: 0.023⁰, 0.044⁰ Sdp.-Erhöhung. Mol.-Gew. gef. 457, 391.

In 4 ccm = 5.92 g Chloroform:

I. 0.0192, 0.0382, 0.0532, 0.0774 g Sbst.:

Sdp.-Erhöhung 0.027⁰ 0.046⁰ 0.071⁰ 0.118⁰

Mol.-Gew. gef. 466 544 491 430

II. 0.0382, 0.0523, 0.0646 g Sbst.:

Sdp.-Erhöhung 0.051⁰ 0.072⁰ 0.094⁰

Mol.-Gew. gef. 491 476 450

Die Lösungsfarben wurden unter den gleichen Bedingungen beobachtet wie im Falle des *N-p*-Oxyphenyl-betains IIa (vergl. die Tabelle im theoret. Teil).

N-m-Oxy-aminophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (VIb).

Chlorid, C₂₉H₂₂ON₂, HCl + 1 H₂O, Schmp. 207—208⁰: Die mit Zinn und Salzsäure reduzierte Eisessiglösung der *m*-Oxy-nitro-Verbindung wird mit Alkali bis zur Wiederauflösung der Zinnsäure übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der grünen Lösung wird die Base durch mehrmalige Behandlung mit verd. Salzsäure entzogen. Beim vorsichtigen Abstumpfen der Säure mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion gegen Lackmuspapier fällt ein gelborangefarbener Niederschlag, der sich durch schwaches Erwärmen seiner Suspension, beim kräftigen Anreiben der Gefäßwand oder durch Animpfen zunächst in rotbraune Flocken, sodann in schöne rote Krystallnadeln eines Chlorids des Oxy-amino-betains verwandelt. Die Verbindung wird aus Wasser umkrystallisiert. Die Nadeln schmelzen bei 207—208⁰ und verlieren beim Erhitzen im Vak. 1 Mol. Krystallwasser unter Dunklerfärbung.

0.1116 g Sbst.: 6.0 ccm N (25.5°, 745.5 mm). — 3.326 mg Sbst.: 0.17 ccm N (19.5°, 752.5 mm). — 0.1233 g Sbst.: 0.0389 g AgCl. — 0.1516 g Sbst.: 0.0060 g H₂O.

C₂₉H₂₂ON₂Cl + 1 H₂O (468.5). Ber. N 6.00, Cl 7.57, H₂O 3.84. Gef. N 6.03, 5.91, Cl 7.80, H₂O 3.96.

Auch das gereinigte Chlorid liefert beim Schütteln seiner Lösung in Chloroform mit Alkalilauge eine grüne Lösungsfarbe der freien Aminbase. Zersetzt man das Salz im Schlenk-Gefäß unter Stickstoff in absol. Alkohol mittels geglühter Pottasche, so beobachtet man in dieser Lösung die folgenden Färbungen:

bei —80⁰: rosarot, +20⁰ violettrot, +80⁰ schmutzig rötlich-violett.

²⁹⁾ Analyse von Dr.-Ing. Schoeller, Berlin.

N-*m*-Oxy-acetaminophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (VIc).

$C_{31}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$, Schmp. 163—164°: Die Behandlung des vorstehend beschriebenen Chlorids mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat liefert bei der Zersetzung des Acetylierungsgemisches durch Natronlauge im Überschuß die freie Acetylverbindung in roten Nadeln von etwas dunklerem Farbton, als ihn das Chlorid besitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr viel Wasser oder aus 25-proz. Alkohol schmilzt die Base bei 163—164°. Beim Entwässern im Stickstoffvakuum färben sich die Krystalle erst dunkelrot, bei stärkerem Erhitzen schließlich dunkelblau.

4.810, 4.465 mg Sbst.: 12.415, 11.610 mg CO_2 , 2.620, 2.370 mg H_2O ³⁰⁾. — 3.634 mg Sbst.: 0.16 ccm N (22°, 750 mm). — 3.503, 3.442 mg Sbst.: 0.151, 0.161 ccm N (24°, 752.4 mm). — 0.1462, 0.1513, 0.1367 g Sbst.: 0.0195, 0.0198, 0.0183 g H_2O .

$C_{31}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$ (528). Ber. C 70.42, H 6.11, N 5.30, H_2O 13.64. Gef. C 70.39, 70.91, H 6.09, 5.94, N 5.03, 4.91, 5.32, H_2O 13.34, 13.09, 13.39.

Molekulargewichtsbestimmungen mit der entwässerten Substanz (456).

In 4 ccm = 3.16 g Alkohol: 0.0227, 0.0393, 0.0485 g Sbst.: Sdp.-Erhöhung: 0.021°, 0.032°, 0.041°. Mol.-Gew. gef. 410, 466, 449.

In 4 ccm = 5.92 g Chloroform:

1) 0.0131, 0.0291 g Sbst.: Sdp.-Erhöhung: 0.013°, 0.036°. Mol.-Gew. gef. 660, 530.

11) 0.0131, 0.0299, 0.0434 g Sbst.: Sdp.-Erhöhung: 0.016°, 0.025°, 0.042°. Mol.-Gew. gef. 537, 784, 677.

Die Lösungsfarben betreffend vergl. das bei den beiden vorangehenden krystallisierbaren Betainen Gesagte und die Tabelle im theoret. Teil.

N-*o*-Oxy-diaminophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (Vb).

Das freie Diamino-Betain ließ sich auch hier ebensowenig in Substanz isolieren, wie es bei den Amino-Verbindungen der isomeren Oxyphenylbetaine der Fall war. Ja, die Base ist noch erheblich zersetzlicher als jene. Aus der wie früher reduzierten Eisessiglösung des Dinitro-Betains erhält man beim vorsichtigen Abstumpfen mittels Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion einen hellgelben Niederschlag, bestehend aus kleinen gedrunenen Kryställchen. In besserer Ausbeute entsteht das gleiche Produkt bei der Fällung der Reduktionsmischung mit einer gesättigten Natriumacetat-Lösung. Die Substanz stellt offenbar eine Zinnchloridverbindung der Diaminbase vor, besitzt jedoch keine konstante, auf irgendwelche Formel passende Zusammensetzung. Zersetzung mit überschüss. Lauge liefert ein schmutzig grünes amorphes Produkt. Führt man diese Zersetzung in Stickstoff-Atmosphäre unter Verwendung ausgekochter Lauge aus, so wird die Base von Chloroform mit schöner smaragdgrüner Farbe aufgenommen. Aber auch diese Lösung wird selbst unter Luftausschluß bald mißfarbig, auch bei Zugabe von frisch geglühter Pottasche als Trocknungsmittel; ebenso ruft Zusatz von Alkohol zu der frischen grünen Chloroformlösung einen Farbwechsel nach Olivgrün hervor, nicht wie bei den Monoaminen einen solchen über Blau nach Violett. Schließlich gelang es auch in keiner Weise, nach Extraktion der Base aus dem Chloroform mit verd. Salzsäure irgend ein schwerlösliches Salz des Diamins darzustellen.

³⁰⁾ Analyse von Dr.-Ing. Schoeller, Berlin.

N-*o*-Oxy-diacetyl-diaminophenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumbetain (Vc).

Chlorid, $C_{33}H_{27}O_3N_3$, $HCl + \frac{1}{2}H_2O$, Schmp. 225—226°: Aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des Diamins erhält man durch Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat und Übersättigen der Mischung mit Alkali eine flockige violette Substanz. Sie wird durch Zentrifugieren von der Mutterlauge und Trocknung auf Tonteller abgetrennt und in siedendem Alkohol aufgenommen. Nach Filtration von Ungelöstem wird mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt und durch Salzsäure-Zugabe bis zum Farbumschlag nach Gelb das Chlorid der Diacetyl-Verbindung abgeschieden. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, bildet das Salz feine hellgelbe, z. Tl. sternförmig gruppierte Nadeln. Schmp. 225—226° nach Sinterung von 210° an. Die Ausb. aus 4 g Zinnchlorid-Verbindung beträgt nur etwa 0.7 g. Beim Erhitzen im Vak. entweicht $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

0.1234 g Sbst.: 0.0320 g AgCl. — 0.1383 g Sbst.: 0.0023 g H_2O .

$C_{33}H_{28}O_3N_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$ (558.7). Ber. Cl 6.53, H_2O 1.61. Gef. Cl 6.42, H_2O 1.66.

3.370, 3.382 mg Sbst. entwässert: 0.24, 0.241 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{33}H_{28}O_3N_3Cl$ (549.7). Ber. N 7.65. Gef. N 7.98, 7.99.

Da die dem Chlorid zugrunde liegende freie Base nicht in krystallisierter Form zu gewinnen war, mußte auf Mol.-Gew.-Bestimmungen verzichtet werden.

Die mit Alkalilauge durchgeschüttelte Lösung des Chlorids in Chloroform färbt sich intensiv kornblumenblau.

Zur Beobachtung der Lösungsfarben der Diacetyl-diaminbase (vergl. die Tabelle im theoret. Teil) wurde das Chlorid im Schlenk-Gefäß unter Stickstoff durch frisch geglühte Pottasche jeweils in Alkohol, Aceton und Pyridin umgesetzt.

N-*m*-Methoxyphenyl-2.4.6-triphenyl-pyridiniumjodid
(Methylätherjodid von IIc), Schmp. 232°.

In Anlehnung an die Vorschrift von W. Dilthey³¹⁾ wurde Triphenylpyryliumjodid mit einem Überschuß an *m*-Anisidin etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Behandlung mit Äther gewinnt man aus der Reaktionsmasse ein amorphes festes Produkt, das in wenig Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Eisessig aufgenommen und daraus mit jodkaliumhaltigem Wasser in gelben Flocken wieder ausgefällt wird. Man löst darauf in warmem Benzol und gibt vorsichtig Chloroform hinzu, wobei nach 24 Stdn. Krystalle in Form strahlig erstarrter Öltropfen entstehen. Diese werden schließlich aus sehr viel heißem Benzol umkrystallisiert. Das Jodid bildet feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 232°. Bei seiner Zersetzung mit Natronlauge erhält man die Base nur in amorphen, roten Flocken, die von Chloroform mit gelber Farbe aufgenommen werden.

3.963, 4.348 mg Sbst.: 0.086, 0.092 ccm N (23°, 750.5 mm).

$C_{30}H_{24}ONJ$ (541). Ber. N 2.59. Gef. N 2.47, 2.41.

Die Nitrierung der Verbindung geht in der Eisessiglösung mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Entweichen von Joddämpfen und geringer Mengen von Stickoxyden vor sich. Wenn die Farbe der Flüssigkeit

³¹⁾ B. 55, 57 [1922].

braungelb geworden ist und sich nicht weiter aufhellt, fällt man nach Abkühlung mit verd. Jodkaliumlösung und reinigt die amorphen, hellgelben Flocken durch Lösen in Eisessig und erneutes Ausfällen mit jodkaliumhaltigem, darauf durch Auswaschen mit dest. Wasser. Ein Umkrystallisieren gelang nicht. Schmp. gegen 140° (unscharf).

4.413, 4.526 mg Sbst.: 0.171, 0.181 ccm N (24.5° , 750 mm). — 0.1349 g Sbst.: 0.0570 g AgJ.

$C_{30}H_{23}O_3N_2J$ (586). Ber. N 4.78, J 21.66. Gef. N 4.39, 4.52, J 22.84.

Übersättigt man die wie früher reduzierte Eisessiglösung des nitrierten Jodids mit Alkali, so erhält man die Aminbase (von VIII) in nicht krystallisierbaren rosafarbenen Flocken, die jedoch von Chloroform nur mit einer rein gelben Farbe aufgenommen werden.

285. Fritz Wetter und Karl Dimroth: Über die Darstellung eines Homologen des Epi-koprosterins in der Ergosterinreihe.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Juni 1937.)

In der Ergosterinreihe ist bisher ein Homologes des Koprosterins oder des Epi-koprosterins nicht bekannt. Als diese Arbeit in Angriff genommen wurde, bestand noch die Möglichkeit, daß das perhydrierte Lumisterin, das Lumistanol, ein solches Epikoprosterin-Homologes sei. Diese Frage ist inzwischen durch die Arbeiten von Windaus und Dimroth¹⁾ gelöst worden. Außerdem wurde von Laucht²⁾ angenommen, daß das μ -Ergostanol, das man aus den Umlagerungsprodukten des Ergosterins mit Nickel³⁾ gewinnen kann, ein solches Derivat sei.

Reindel⁴⁾ und Fernholz⁵⁾ versuchten, auf halbsynthetischem Wege ein Homologes des Koprostanins in der Ergosterinreihe aufzubauen. Hierbei entsteht aber an C_{24} ein neues Asymmetriezentrum, über dessen Konfiguration keine Aussage gemacht werden kann.

Ein anderes Verfahren ist von Grasshof⁶⁾ und von Ruzicka⁷⁾ in der Cholesterinreihe zur Darstellung von Koprosterin und Epi-koprosterin angewandt worden. Es führt über das α, β -ungesättigte Keton des Cholesterins, das Cholestenon. Bei der Hydrierung mit Palladium in neutralem Medium entsteht fast ausschließlich Koprostanon. Die Hydrierung der Ketogruppe in neutralen Lösungsmitteln mit Platin liefert in sehr guter Ausbeute das Epi-koprosterin.

Dieses Verfahren konnte von uns auf die Ergosterinreihe übertragen werden, da wir vor einiger Zeit ein Keton des Ergosterins aufgefunden haben, das in seinem Bau ganz dem Cholestenon entspricht⁸⁾. Es entsteht bei der thermischen Zersetzung des Ergosteron-maleinsäure-anhydrids; wir haben

1) B. **70**, 376 [1937].

2) Ztschr. physiol. Chem. **246**, 171 [1937].

3) Windaus u. Auhagen, A. **472**, 185 [1929].

4) A. **522**, 218 [1936].

5) B. **69**, 1792 [1936].

6) Ztschr. physiol. Chem. **223**, 249 [1934]; **225**, 197 [1934].

7) Helv. chim. Acta **17**, 1407 [1934].

8) Dimroth, Dissertat. Göttingen 1936.