

mittels benutzen (5 ccm auf 100 ccm Versuchslösung), muß dann aber natürlich die Volumvermehrung der Versuchslösung in Rechnung stellen.

In einigen Sonderfällen, wie bei der Extraktion des Eisens aus an sich unlöslicher Substanz (biologisches Material), muß das in Acetatpufferlösung suspendierte Versuchsgut mit einer Mischung von Hydrosulfit und schwefeliger Säure (5 ccm 10-proz. Hydrosulfitlösung, 1 ccm gesättigte SO_2 -Lösung, auf 100 ccm aufzufüllen) behandelt werden, um den Ferrokomplex in die Lösung überzuführen.

In der Komplexbindung ist das Ferro-Eisen gegen nachträgliche Oxydation geschützt, so daß man mit Hilfe der Dipyridylmethode den augenblicklichen Ferrogehalt einer Lösung fixieren kann, ohne während der Aufbewahrungszeit den Luftsauerstoff absperrern zu müssen. Die Komplexfärbung ist viele Stunden unverändert haltbar.

Leider hat diese ausgezeichnete Methode vorläufig noch einen Fehler, der ihre allgemeine Verwendbarkeit einschränkt: das Reagens α, α' -Dipyridyl ist so teuer, daß jede Bestimmung zurzeit nicht weniger als 0.40 RM. kostet. Das ist natürlich für die praktische Anwendung — abgesehen von Sonderfällen, in denen die hohe Empfindlichkeit der Methode entscheidend für die Wahl ist — ein ernstes Hindernis.

Wir hoffen, daß Bemühungen um die Verbilligung des Reagens erfolgreich sind; dann wird die Dipyridylmethode sich sehr bald zahlreiche Freunde erwerben.

419. Felix Seidel und Adolf Brösamle: Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen (II. Mittel.).

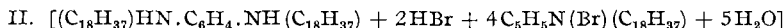
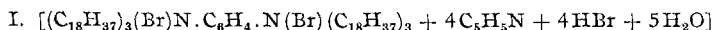
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November 1937.)

In einer ersten Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns mit O. Engelfried über die Beobachtung berichtet, daß durch Acylieren mittels Stearoylchlorids und Pyridins und ebenso durch Alkylierung mittels Octadecylbromids und Pyridins aus verschiedenen aromatischen Mono- und Diamino-Verbindungen Präparate erhalten werden können, die je nach der Art der angewendeten Grundsubstanz in höherem oder geringerem Grad die Fähigkeit besitzen, gleich substantiven Farbstoffen auf tierische Faser und auf Cellulosefaser „aufzuziehen“. Schwierigkeit bereitet die chemische Deutung der Produkte, zu denen die Behandlung mit Octadecylbromid und Pyridin führte; denn diese Substanzen enthielten Pyridin, jedoch in verschleierte Form, insofern als dieser Bestandteil aus ihnen nicht beim Behandeln mit Alkalilaugen, sondern nur beim trocknen Erhitzen frei wurde. Es mußte deshalb z. B. unentschieden gelassen werden, ob das komplexe

¹⁾ B. 69, 2567 [1936].

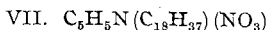
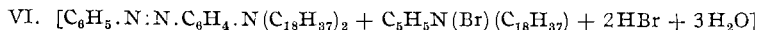
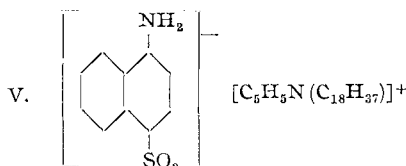
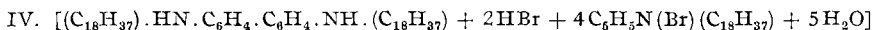
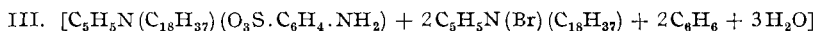
Produkt, zu dem die Behandlung von *p*-Phenylendiamin mit Octadecylbromid und Pyridin führte, sinngemäß durch die Formel I oder II dargestellt wird.



Der prinzipielle Unterschied zwischen den beiden Deutungen liegt darin, daß bei I das Pyridin als Bromhydrat, bei II dagegen als Octadecyl-pyridiniumbromid Baustein des Komplexes ist. Prinzipiell dieselben unterschiedlichen Deutungsmöglichkeiten bestanden bei den aus Sulfanilsäure, Benzidin, Naphthionsäure und auch bei den aus *p*-Amino-azobenzol mittels Octadecylbromids und Pyridins gebildeten Substanzen.

Eine Entscheidung in dieser Frage hat nunmehr folgender Umstand ermöglicht: Werden die aus den genannten Aminen gebildeten Komplexe in verdünnten wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur mit wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt, so entstehen langsam gelbe Fällungen, die (nach mehrtägigem Stehenlassen der Lösungsgemische) nach der Isolierung und Reinigung durch Umkrystallisation eindeutig als Octadecyl-pyridiniumpikrat identifiziert werden konnten. Dieses Pikrat entsprach mengenmäßig in den einzelnen Fällen sogar angenähert quantitativ dem durch Elementaranalyse festgestellten Pyridingehalt.

Obige Feststellung besagt, daß nicht Pyridin an sich (oder als Bromhydrat), sondern Octadecyl-pyridiniumbromid Baustein unserer Komplexe ist, und daß die angewandten aromatischen Amine nur jene Zahl von Octadecyl-Resten tragen, um welche die Gesamtzahl der vorhandenen Octadecyl-Reste die Zahl der Pyridinmoleküle übersteigt. Die Komplexverbindungen der oben genannten Amine sind also sinngemäß zu formulieren:



Eine experimentelle Schwierigkeit bot bei dieser Konstitutionsaufklärung nur das aus Amino-azobenzol, Octadecylbromid und Pyridin entstandene Produkt. Bei seiner Behandlung mit Pikrinsäure störte nämlich die Oxydationskraft der letzteren; an Stelle gelben Octadecyl-pyridiniumpikrates entstanden grüne, bis zu schwarz nachdunkelnde Fällungen. Zum Ziel kamen wir hier dadurch, daß wir an Stelle von Pikrinsäurelösung wäßrige Salpetersäure zur Einwirkung brachten, nachdem uns eine frühere Beobachtung

das Octadecyl-pyridiniumnitrat (VII) als schwer lösliche Verbindung kennen gelehrt hatte. Unser Abkömmling des *p*-Amino-azobenzols lieferte mit Salpetersäure eine stark graublauere Verbindung. Wiederholtes Umkrystallisieren solchen Rohproduktes ergab dann reines Octadecyl-pyridiniumnitrat (VII).

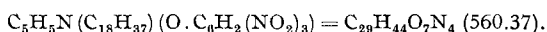
Es liegt für den Außenstehenden die Frage nahe, ob dann diese von uns als komplex bezeichneten Substanzen nicht einfach Gemische der Komponenten sind. Diese Auffassung träfe indes nicht das Richtige. So eigentümlich die Komplexe auch zusammengesetzt sind: die konstante, durch Umkrystallisieren nicht zu verändernde molekulare Zusammensetzung läßt an der individuellen Natur der Substanzen keinen Zweifel zu.

Beschreibung der Versuche.

Octadecyl-pyridiniumpikrat.

a) Aus Octadecyl-pyridiniumbromid: 2.2 g Octadecyl-pyridiniumbromid wurden in 70 ccm heißem Wasser gelöst. Dann wurde die Flüssigkeit bei Raumtemperatur mit überschüssiger wäßr. Pikrinsäurelösung versetzt. Die gelbe, milchige Abscheidung wurde nach 4-tägigem Stehenlassen pulvrig; sie wurde dann abgesaugt und auf Ton abgepreßt: 2.8 g, halogenfrei. Zur weiteren Reinigung wurde sie jeweils in der eben hinreichenden Menge Aceton gelöst, die Flüssigkeit filtriert und dann daraus mit dem 10-fachen Volumen Ligroin gefällt. Nach 3-maligem Umlösen bildete das Octadecyl-pyridiniumpikrat gelbe Nadelchen vom Schmp. 57—61°.

0.1529 g Sbst.: 0.3496 g CO₂, 0.1094 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 731 mm). — 0.1826 g Sbst.: 16.9 ccm N (23°, 731 mm).



Ber. C 62.10, H 7.91, N 9.99. Gef. C 62.36, H 8.00, N 10.22, 10.27.

b) Aus der Verbindung III: 1.0 g Substanz wurde in 80 ccm kaltem Wasser gelöst, dann mit überschüssiger wäßr. Pikrinsäurelösung versetzt und die Fällung nach 5-tägigem Stehenlassen abgesaugt. Der Niederschlag wurde in 25 ccm Aceton zum Sieden erhitzt, die Lösung filtriert und auf mindestens 5 ccm eingeeengt und dann aus ihr — wie im voranstehenden Versuch — durch Zugabe von viel Ligroin das Octadecyl-pyridiniumpikrat abgeschieden. Nach 3-maliger Reinigung in der geschilderten Art war es analysenrein; Schmp. 56—60°. Die Verbindung ist frei von Halogen und von Schwefel.

0.1026 g Sbst.: 0.2339 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 15.7 ccm N (24°, 731 mm).

Gef. C 62.17, H 7.96, N 10.32.

c) Aus der Verbindung II: Von dieser Verbindung wurden 1.5 g zunächst in 80 ccm heißem Wasser gelöst, dann bei Raumtemperatur mit wäßr. Pikrinsäurelösung versetzt und die Fällung (1.8 g) in bekannter Weise 4-mal gereinigt; Schmp. 53—55°.

0.1384 g Sbst.: 0.3167 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 731 mm).

Gef. C 62.41, H 8.23, N 10.19.

d) Aus der Verbindung IV: Das Octadecyl-pyridiniumpikrat wurde aus der Verbindung IV in bekannter Weise isoliert und 4-mal gereinigt; Schmp. 55—56°.

0.0825 g Sbst.: 0.1883 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 11.7 ccm N (16°, 721 mm).

Gef. C 62.25, H 8.20, N 10.21.

e) Aus der Verbindung V: Aus 1.0 g Sbst., in 250 ccm Wasser gelöst, wurde das Octadecyl-pyridiniumpikrat in gleicher Weise wie früher gewonnen (0.6 g, Schmp. 55—58°). Bei dem üblichen Umlösen aus Aceton wurden etwa 0.3 g eines unlöslichen grauen, unbekannt gebliebenen Nebenproduktes abgetrennt.

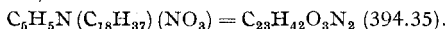
0.1101 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.0977 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 730 mm).

Gef. C 62.17, H 8.09, N 10.31.

Octadecyl-pyridiniumnitrat (VII).

a) Aus Octadecyl-pyridiniumbromid: Zu der Lösung von 1.5 g Octadecyl-pyridiniumbromid in 150 ccm Wasser wurden bei Raumtemperatur 30 ccm 2-*n*.Salpetersäure zugegeben. Die anfangs noch klare Flüssigkeit erfüllte sich allmählich mit einem weißen, flockigen Niederschlag. Der Rohkörper (1.2 g) wurde 3-mal aus Essigester umgelöst: fast farblose Blättchen, die erstmals zwischen 75 und 78° und dann bei 238° schmelzen.

0.1602 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.1550 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 8.0 ccm N (21°, 731 mm).



Ber. C 69.99, H 7.10, N 7.10. Gef. C 69.89, H 10.83, N 7.32.

b) Aus der Verbindung VI: Zu 1.0 g der Verbindung VI, in 100 ccm Wasser gelöst, wurden 30 ccm 2-*n*.Salpetersäure gegeben. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung einer amorphen, blaugrauen Substanz. Nach 3-stdg. Stehenlassen wurde sie abgesaugt, 4-mal aus Essigester umgelöst. Das Octadecyl-pyridiniumnitrat ist noch von zarter, blaugrauer Farbe; es sintert bei 75° und schmilzt bei 238°.

0.1130 g Sbst.: 0.2881 g CO₂, 0.1091 g H₂O. — 0.1166 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 723 mm).

Gef. C 69.53, H 10.80, N 7.20.

420. Paul Baumgarten: Ein Vorschlag zur vereinfachten Schreibweise von Elektronenformeln.

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

(Eingegangen am 16. November 1937.)

Das Schreiben der üblichen Elektronenpunktformeln läßt sich durch die Einführung eines Striches an Stelle des am häufigsten gebrauchten Doppelpunktes als Symbol für ein Elektronenpaar wesentlich verein-