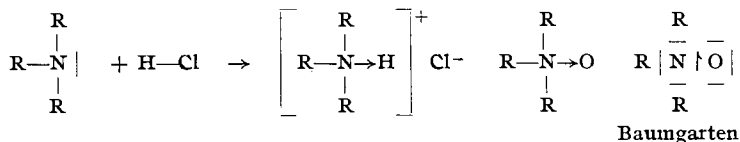
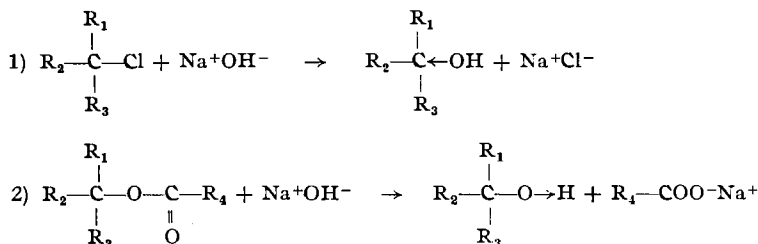


zu bringen; dieses Zeichen ist zweifellos handlicher als das von Baumgarten vorgeschlagene Fähnchen:



Es ergibt sich hieraus weiter ein ganz allgemeiner Vorschlag für die formelmäßige Darstellung solcher Reaktionsabläufe, die man als Ionen- (bzw. „Krypto-Ionen“<sup>10</sup>) Reaktionen ansehen muß: Wenn man die bei der Reaktion neu gebildeten Bindungen ebenfalls als vom El-„Donator“ ausgehende Pfeilstriche schreibt, erhält man ein sehr übersichtliches Bild vom Reaktionsablauf, aus welchem man z. B. im Falle einer Substitution an einem asymmetrischen Atom sofort ablesen kann, ob eine Änderung der opt. Konfiguration möglich war:



Im ersten Falle erfolgt bekanntlich Änderung der opt. Konfiguration, im zweiten nicht. Nur im ersten ist nämlich, wie die Formel zeigt, vorübergehend eine Oktettlücke (Sextett) am Asymmetriezentrum, und das gibt Anlaß zu Umlagerungen<sup>11</sup>.

Diese wenigen Beispiele dürften die Nützlichkeit einer klaren und zugleich anschaulichen Schreibweise der chemischen Formeln, die sich keineswegs von den klassischen Strukturformeln zu entfernen braucht, sondern ihr nur tieferen Sinn geben muß, genügend erweisen.

### 38. Bruno Emmert und Heinrich Lauritzen: Über Verbindungen von Dipyridyliumsalzen mit Metallsalzen<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Bei früheren Arbeiten mit  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl-dijodalkylaten (I) war immer wieder bei der Bestimmung des Jodgehalts dieser Substanzen mit Silbernitrat aufgefallen, daß statt des hellgelben Jodsilbers zunächst ein orangefarbener Niederschlag ausfiel, der erst dann in reines Silberjodid

<sup>10</sup>) H. Meerwein, A. **455**, 227 [1927].

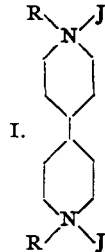
<sup>11</sup>) F. Arndt u. H. Scholz, B. **66**, 1013 [1933]; vergl. auch W. Hückel, A. **533**, 1 [1937] u. dort angegebene Lit.

<sup>1)</sup> Über experimentelle Einzelheiten s. H. Lauritzen, Dissertat. Würzburg 1937.

übergang, wenn ein größerer Überschuß von Silbernitrat in Gegenwart von viel Salpetersäure zugegeben wurde.

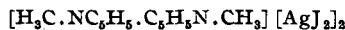
Es lag die Annahme nahe, daß in der orangen Substanz eine Additionsverbindung von Silberjodid mit Dipyridyl-dijodalkylat vorlag, was allerdings insofern auffallend war, als die Silberhalogenide nur eine geringe Neigung besitzen, Doppelsalze zu bilden. So werden Natrium-silberchlorid, Kalium-silberjodid usw. schon durch Wasser praktisch vollkommen zerlegt.

Durch Schütteln von frisch gefälltem Silberjodid mit der Lösung eines Überschusses des Dipyridyl-jodalkylats konnten die Substanzen rein erhalten werden, und auf analoge Weise gelang es auch, ein Bromid herzustellen. Die Analyse ergab Substanzen folgender Zusammensetzung:

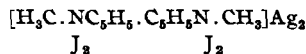


Dipyridyl-dijodmethylat + 2AgJ .....	rotorange
Dipyridyl-dijodbenzylat + 2AgJ .....	braunstichig rotorange
Dipyridyl-dijodphenylat + 3AgJ .....	dunkelrot
Dipyridyl-monojodmethylat + AgJ .....	gelb
Dipyridyl-dibrombenzylat + 3AgBr .....	gelb.

Besonders erwähnenswert ist, daß Silberjodid noch eine Dipyridyl-dijodmethylat-Lösung, die im Verhältnis 1:1000 verdünnt ist, ausziehen vermag. Auch durch die photographische Platte wird das Dijodmethylat aus ähnlich verdünnten Lösungen ausgezogen. Das ganze Verhalten der Substanzen deutet bei der Verschiedenheit der Löslichkeit der Komponenten auf eine enorme Beständigkeit im festen Zustand oder, präziser ausgedrückt, auf einen ungewöhnlich hohen Wert der Dimrothschen Stabilitätskonstante  $G^2$ ). Zur Erklärung dieser Stabilität kann man sowohl an Nebervalenzen als auch, da es sich um den festen Zustand handelt, besonders an Gitterkräfte denken. Für gelöste Moleküle der Jodmethylat-Jodsilber-Verbindung kann die Formel



oder u. U. auch, wenn man das Jod dem Dipyridylium-Rest koordiniert, die Formel



in Betracht gezogen werden.

Auch einkernige Pyridiniumsalze bilden z. Tl. mit Silberjodid oder auch Silberbromid Molekülverbindungen: so erhielten wir

$\alpha$ -Picolin-jodmethylat + AgJ .....	annähernd farblos
Chinolin-jodmethylat + AgJ .....	gelb
Acridin-jodmethylat + AgJ .....	tiefrot
Chinolin-brombenzylat + AgBr .....	blaßgelb

Von diesen zeigt nur das Chinolin-jodmethylat + AgJ eine ähnliche Beständigkeit wie die obigen Verbindungen.

Eine Reihe sehr unlöslicher und beständiger Verbindungen der Dipyridyl-Halogenalkylate wurde noch mit anderen Metallsalzen erhalten:

<sup>2)</sup> O. Dimroth u. C. Bamberger, A. 438, 67 [1924].

Dipyridyl-dijodmethylat + 2CuJ	braunschwarz
Dipyridyl-dijodbenzylat + 4CuJ	braunschwarz
Dipyridyl-dijodphenylat + 6CuJ	braunschwarz
Dipyridyl-monojodmethylat + 2CuJ	dunkelcarminrot
Dipyridyl-dibrombenzylat + 2CuBr	schwarzbraun
Dipyridyl-dichlorbenzylat + 2CuCl	dunkelbraun
Dipyridyl-dijodmethylat + 2HgJ <sub>2</sub>	leuchtend rot
Dipyridyl-dijodmethylat + 4PbJ <sub>2</sub>	braunstichig orange
Dipyridyl-dijodphenylat + 2PbJ <sub>2</sub>	grünstichig schwarz
Dipyridyl-monojodmethylat + 2PbJ <sub>2</sub>	orange
Dipyridyl-dijodmethylat + 2CdJ <sub>2</sub>	orange.

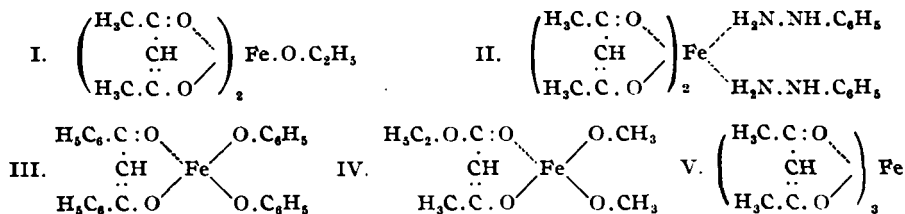
Daß quartäre Dipyridyliumsalze, in geringerem Umfange auch quartäre Pyridiniumsalze, die Neigung besitzen, aromatische Amine und Phenole zu addieren, wurde in früheren Arbeiten<sup>3)</sup> gezeigt.

### 39. Bruno Emmert und Wilhelm Seebode: Über Alkoholate innerkomplex gebundenen dreiwertigen Eisens.

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

(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

In einer früheren Arbeit mit dem gleichen Titel<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß durch Oxydation von Acetyl-aceton-eisenII und Benzoyl-aceton-eisenII in verschiedenen Alkoholen mit Luft-Sauerstoff Alkoholate des dreiwertigen Eisens entstehen, welche die Diketon-Komponente noch immer innerkomplex gebunden enthalten, so z. B. Acetyl-aceton-ferriäthylat (Formel I).



In Fortsetzung der Arbeit wurden unter Variation der Komponenten, sonst aber ähnlichen Versuchsbedingungen, noch andere Alkoholate hergestellt:

Di-[acetyl-aceton]-ferribenzylat Di-[benzoyl-aceton]-ferribenzylat Di-[dibenzoyl-methan]-ferrimethylat Di-[dibenzoyl-methan]-ferriäthylat Di-[dibenzoyl-methan]-ferribenzylat	} (analog Formel I)
Dibenzoyl-methan-ferridiphenolat (Formel III)	
Acetessigester-ferridimethylat (Formel IV)	
Salicylaldehyd-ferridimethylat	
Di-[salicylaldehyd]-ferriäthylat.	

<sup>3)</sup> Emmert u. Roh, B. 58, 503 [1925]; Emmert, Schneider u. Koberne, B. 64, 950 [1931].

<sup>1)</sup> Emmert u. Jacob, B. 67, 286 [1934].