

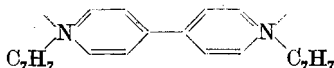
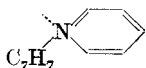
187. Eugen Müller*) und Karl August Bruhn: Über das merichinoide „*N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-subchlorid“

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena]**)

(Eingegangen am 31. Mai 1953)

Magnetische Messungen an methanolischen Lösungen von „*N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-subchlorid“ ergeben Paramagnetismus und bestätigen somit die Weitzsche Auffassung der Radikalnatur merichinoider Salze. Die methanolischen Lösungen des Radikals zeigen bei höherer Temperatur einen höheren Radikalgehalt. Quantitative Auswertungen der Meßergebnisse sind bei dem derzeitigen Stand der Untersuchungen noch nicht möglich.

In einer Abhandlung über freie Ammoniumradikale berichteten E. Weitz und A. Nelken¹⁾, daß sich das von A. W. Hofmann²⁾ durch Reduktion von *N*-Benzyl-pyridiniumchlorid mit Natriumamalgam erhaltene farblose „*N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl]“ in ätherisch-methanolischer Lösung in einen kristallisierten, braunroten, mit tiefblauer Farbe löslichen, sehr luftempfindlichen Stoff von gleicher Zusammensetzung verwandelte, den sie als freies Ammoniumradikal, *N*-Benzyl-pyridinium (siehe die nebenstehende Formel) ansprachen. Unabhängig hiervon hatte B. Emmert³⁾ bei seinen Untersuchungen über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen und anschließender Umsetzung der entstandenen metallorganischen Verbindungen mit Alkylhalogeniden die gleiche *N,N'*-Dibenzyl-tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl-Verbindung erhalten und auch das Phänomen der luftempfindlichen blauen alkoholischen Lösung beobachtet. Kurze Zeit später fanden E. Weitz und R. Ludwig⁴⁾, daß die bis dahin als „Benzylpyridinium“ angesehene Verbindung in Wirklichkeit eine Verbindung mit zwei Pyridinkernen ist. Unter Festhalten an der Radikalnatur des Stoffes wurde ihm die Formel eines *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniums, also eines „doppelten Ammoniums“ zuerteilt:



Das „*N*-Benzyl-pyridinium“ wäre — mutatis mutandis — ein organisches Analogon der Alkalimetalle gewesen. Daher erwartete man von dem dimeren „*N,N'*-Dibenzyl-dipyridinium“ Eigenschaften eines organischen Analogons der Alkali- oder Erdalkalimetalle. In der Tat standen seine chemischen Eigenschaften damit im Einklang. Es ist sehr leicht oxydierbar, also verhältnismäßig unedel wie die Alkali- und Erdalkalimetalle, und es bildet spielend leicht Dihalogenide mit Halogenen; ferner lassen sich schwer lösliche Perjodide, Perchlorate, Hexanitro-kobaltiate herstellen, aus denen z. Tl. durch Reduktion mit Zink die blauen Lösungen wieder erscheinen.

Schließlich liefert das „Dipyridinium“ nicht nur z. B. farblose Dichloride durch Aufnahme von zwei Halogenatomen, sondern es lassen sich auch farbige „Subverbindungen“, Halogenüre, in Analogie etwa zum BaCl durch Addition von nur einem Halogenatom gewinnen. Insgesamt erwies sich das „*N,N'*-Dibenzyl-dihydro-dipyridyl“ in chemischer Hinsicht tatsächlich als ein Analogon der Alkali- oder Erdalkalimetalle, was E. Weitz

*) Herrn Professor Dr. Ernst Weitz, meinem väterlichen Freunde, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet. *Eugen Müller*, Tübingen.

***) Unveröffentlichte Diplomarbeit von K. A. Bruhn, Universität Jena, 1941.

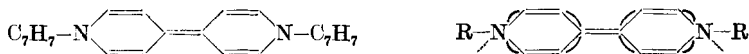
1) II. Abhandlung über freie Ammoniumradikale, Liebigs Ann. Chem. **425**, 187 [1921].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1504 [1881].

3) Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 204 [1921].

4) Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 395 [1922].

damit erklärte, daß es eben zweimal die „alkalimetallanaloge“ Ammonium-Radikalnatur besitze. Eine mögliche chinoid Formulierung wird aber nicht vollständig abgelehnt, ja ihr wird sogar bei den analogen Diacyl-dipyridinium-Verbindungen wegen der Schwächung der Basizität der Stickstoffatome der Vorzug gegeben. Unter Berücksichtigung der Restvalenzen — im Sinne J. Thieles — scheinen vielmehr die Unterschiede beider Formulierungen fast zu verschwinden:

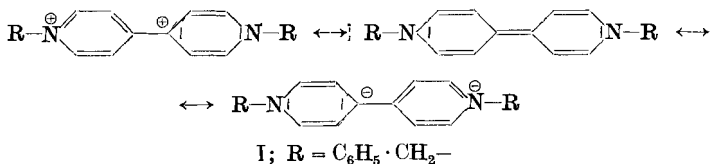


In chemisch-phänomenologischer Beziehung erscheint hier ein doppeltes Ammoniumradikal zugleich in einer besonderen Übergangsbeziehung zu dem mit normalen „Valenzen“ zu formulierenden chinoiden System stehend.

Mit der Frage nach der Existenz eines organischen Ammonium-Radikals erscheint in den Weitzschen Arbeiten das Radikalproblem, das sehr bald hier in ein Biradikalproblem überging. Dies barg wiederum neue Fragen wie die der Valenztautomerie und später der Mesomerie und schließlich der Elektronenspin-Isomerie in sich und enthüllte uns so fast kaleidoskopartig ein fließendes Bild von den wechselnden präparativen Methoden und theoretischen Anschauungen der chemischen Forschung.

Im folgenden berichten wir über einige Ergebnisse magnetischer Untersuchungen der Weitzschen Verbindungen, die, von dem magnetischen Verhalten der „Dipyridinium“-Verbindungen ausgehend, sich in der vorliegenden Arbeit insbesondere mit den „Sub“-Verbindungen beschäftigen.

Vor einiger Zeit hatten Eugen Müller und W. Wiesemann⁵⁾ das magnetische Verhalten der von E. Weitz⁶⁾ und Mitarbb. in einer Reihe von Mitteilungen beschriebenen „*N.N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-Verbindung“ (I) sowie seines Monojodids mitgeteilt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die „Dipyridinium“-Verbindung I diamagnetisch ist und daher mit Sicherheit kein echtes Biradikal darstellt. Aus diesem Befund lassen sich unter anderem folgende mesomere Grenzformeln für den Grundzustand von I ableiten⁷⁾:



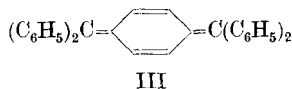
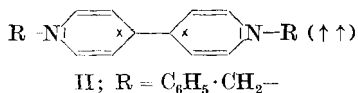
Das *N.N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridyl bezeichnen wir im folgenden entweder als „*N.N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dihydro-dipyridylen“ (die Endsilbe „en“ ist zu betonen wie bei Äthylen). Dies soll den genetischen Zusammenhang mit der Bildungsweise dieses Stoffes durch dimerisierende Reduktion von Pyridin zum Aus-

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2157 [1936]; s. ferner Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 298 [1940], Verlag Springer, Berlin.

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **425**, 187 [1921]; Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 395, 395, 2875 [1922], ebenda **57**, 153 [1924], **59**, 432, 2307 [1926], **64**, 2909 [1931], **75**, 1921 [1942]; Z. Elektrochem. **34**, 538 [1928], **47**, 71 [1941]; s. ferner B. Emmert, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1352, 2322 [1922], ebenda **56**, 491 [1923], **57**, 1792 [1924] u. O. Dimroth, ebenda **55**, 3693 [1922]; W. König, S. Ebert u. K. Centner, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 754 [1923]. ⁷⁾ B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2393 [1936].

druck bringen. Andererseits kann man I auch ableiten vom γ -Pyridon. Es könnte dann als „*N,N'*-Dibenzyl-dipyridylen“ bezeichnet werden, wodurch die Analogie zum „Dipyrylen“ oder dem „Dixanthylen“ betont würde.

Die Verbindung I kann auch als ein Biradikalett⁸⁾ angesehen werden, für das z. B. II als eine der möglichen mesomeren Formeln des Triplett-Zustandes angegeben werden kann:



Als weitere mesomere Grenzformeln des Biradikalett-Zustandes II könnten auch Formulierungen mit Elektronen-Nonetts am Stickstoffatom in Betracht gezogen werden, die auf die Alkalimetall-Ähnlichkeit der Dihydro-dipyridylene hinweisen.

Auf Grund des gefundenen Diamagnetismus von I kommt für die Formulierung des Grundzustandes dieser Verbindung aber nur die im voranstehenden unter I angegebene Formulierungsmöglichkeit mit paarweise kompensierten Elektronen in Frage. Diese Auffassung vom Bindungszustand von I wird auch durch das Verhalten gegenüber Parawasserstoff erhärtet.

Nach den von G. M. Schwab, E. Schwab-Agallidis und N. Agliardi⁹⁾ ausgeführten Versuchen kann man schließen, daß sicher weniger als 1.5% von I in einer verdünnten benzolischen Lösung als Biradikalett vorhanden sind. Das Verhalten von I im inhomogenen Magnetfeld und gegenüber den Kernspin-Modifikationen der Wasserstoffmolekel erinnert an das des Thieleschen Kohlenwasserstoffs III, bei dem ähnliche Verhältnisse vorliegen¹⁰⁾.

E. Weitz¹¹⁾ hatte sich schon früher auf keine starre Formulierung festgelegt, sondern betrachtete die beiden damals zur Wahl stehenden Symbole, Chinon oder „Biradikal“ bzw. Quasi-(bi)-radikal, als „einander recht nahestehende, valenz-tautomere Zustände desselben Strukturgebildes, zwischen denen kontinuierliche Übergänge bestehen“. Auf die Bedeutung dieser Aussage für die Entwicklung des Mesomeriebegriffs wird an anderer Stelle eingegangen¹²⁾.

Berücksichtigt man unsere Erfahrungen an den echten Biradikalen der Diphenyl-, Terphenyl- und Quaterphenyl-Reihe, so sollte es auch im Falle der Dipyridylen-Verbindungen möglich sein, durch geeignete Substitution den Energie-Unterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand so zu verringern, daß der paramagnetische Triplett-Zustand nach II auch bei normalen Bedingungen nachweisbar ist¹³⁾. Wir hoffen, darüber später berichten zu können.

Eine grundsätzlich andere Möglichkeit zu einer paramagnetischen Verbindung vom Dipyridylen-Typ zu gelangen, besteht nach den Ergebnissen der Arbeiten von E. Weitz in der Fortnahme eines Elektrons aus der Dipyridylen-Verbindung I. Führt man diese Oxydation beispielsweise durch Zugabe von

⁸⁾ Eugen Müller, *Chemiker-Ztg.* **77**, 203 [1952].

⁹⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **73**, 279 [1940].

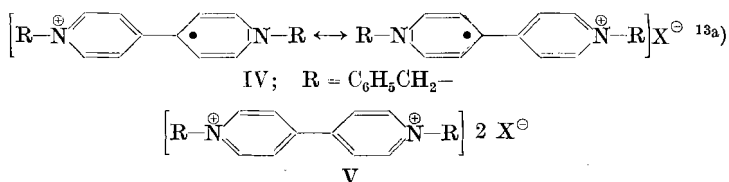
¹⁰⁾ Eugen Müller u. Ilse Müller-Rodloff, *Liebigs Ann. Chem.* **517**, 134 [1935]; Eugen Müller, *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 325 [1949].

¹¹⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 161 [1924].

¹²⁾ *Angew. Chem.*, **65**, 315 [1953].

¹³⁾ Eugen Müller, *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 368 [1949].

einem Halogenatom aus (monovalente Oxydation!), so gelangt man zu der Verbindung IV, dem Mono- bzw. Sub-halogenid der Dipyridylen-Verbindung I.



Verbindungen dieser Art sind von E. Weitz u. Mitarbb.¹⁴⁾ auch noch auf einem anderen Wege gewonnen worden, nämlich durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen der Dipyridylen-Verbindung I mit dem entsprechenden Dipyridinium-dihalogenid V. Bei dieser Reaktion wird I zum „Subhalogenid“ oxydiert und gleichzeitig das Dichlorid bis zur Stufe des Monohalogenids IV reduziert.

Das „Dipyridinium“-monohalogenid IV steht in der Oxydationsstufe, was E. Weitz schon nachdrücklich betont und durch Versuche belegt hat, zwischen den beiden diamagnetischen Verbindungen I und dem entsprechenden Dihalogenid V; es ist ein Merichinon.

Diese Subhalogenide müssen wegen der Anwesenheit eines Elektrons mit einem nicht abgesättigten Spinnmoment durch ihren Paramagnetismus leicht nachweisbar sein. G.M. Schwab, E. Schwab-Agallidis und N. Agliardi⁹⁾ konnten in der Tat mit der Parawasserstoff-Umwandlung den Nachweis führen, daß das *N.N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-subchlorid (IV) ein echtes Radikal ist. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen kommen sie zu dem Schluß, daß das Monoradikal ganz oder überwiegend als freies Radikal vorliegt.

Zur Darstellung von IV stellten die genannten Autoren die Dipyridylen-Verbindung I nicht in Substanz dar, sondern wendeten Lösungen an, deren Konzentrationsbestimmung mit einem beträchtlichen Fehler von $\pm 15\%$ infolge methodischer Unsicherheiten behaftet ist.

Dieser Befund steht in einem gewissen Gegensatz zu früheren Ergebnissen¹⁵⁾ der magnetischen Untersuchung des *N.N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-subjodids. Durch Umsetzung äquivalenter Mengen des Dihydro-dipyridylens I mit dem entsprechenden Dijodid (V; X=J) erhielten wir einen sehr schwer löslichen, dem Aussehen und den chemischen Eigenschaften nach dem in der Literatur beschriebenen Monojodid weitgehend ähnlichen Stoff. Nach seiner Analyse dürfte er aber aus einem Mol. Monojodid und einem Mol. Dihydro-dipyridylen I zusammengesetzt sein; d.h. also, das Verhältnis Dijodid : Dihydro-dipyridylen ist in dieser Verbindung nicht 1:1, dem Monojodid entsprechend, sondern 1:3¹⁶⁾. Trotzdem müßte diese Verbindung auch beim Vorliegen einer solchen stöchiometrischen Zusammensetzung Paramagnetismus

^{13a)} Ein Punkt bedeutet ein σ -Elektron, ein Kreuz ein π -Elektron.

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 165 [1924].

¹⁵⁾ Eugen Müller u. W. Wiesemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2157 [1936].

¹⁶⁾ Anomal zusammengesetzte merichinoide Salze sind auch von B. Emmert, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1792 [1924] u. von E. Weitz, ebenda **59**, 438 [1926] gefunden worden.

aufweisen. Dies ist nicht der Fall, und die gefundenen Abweichungen der Diamagnetismus-Werte von der aus den Pascalschen Inkrementen berechneten molaren diamagnetischen Suszeptibilität liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.

Da das Monojodid schwer löslich ist, wandten wir uns der Untersuchung des leicht löslichen *N.N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-subchlorids IV zu, über dessen magnetisches Verhalten im folgenden berichtet wird.

Zur Vermeidung von Schwierigkeiten in der Konzentrations-Bestimmung von IV stellten wir das Monochlorid durch Zusammengeben von äquivalenten Lösungen der in Substanz isolierten reinen Verbindungen I und des entsprechenden Dichlorides (V; X=Cl) dar.

Zur Gewinnung von V folgten wir den Angaben von E. Weitz¹⁷⁾, wobei wir einen Stoff vom Zersp. $\sim 260^\circ$ an Stelle von 233° bzw. nach Schwab 238° erhielten. Da der farblose, kristalline Stoff die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften besaß und wir in einer Reihe von Versuchen immer wieder diesen höheren Zersetzungspunkt erreichten, legten wir dieser Abweichung zunächst kein Gewicht bei. Es stellten sich jedoch bei den magnetischen Messungen so beträchtliche Schwankungen ein, daß wir uns unser Ausgangsmaterial näher ansahen. Die Elementaranalyse zeigte, daß unser Stoff einen beträchtlich geringeren C-Gehalt besitzt, als er sich für das Dichlorid V berechnet (gef. C 64.8%, ber. C 70.4%). Legt man aber der Berechnung des C-Gehaltes das Vorliegen eines Dichlorid-dihydrates zugrunde, so erhält man recht gut übereinstimmende Analysenwerte (gef. C 64.8%, ber. C 64.7%). Versuche, das Hydratwasser durch Erhitzen i. Vak. zu entfernen, blieben ohne Erfolg. In der Literatur fanden wir keine ausführliche Analysenangabe des Dichlorids. Dagegen ist Hydrat-Bildung bei dem Dicarbonat von I¹⁸⁾ (5 Moll. H₂O) und dem Dijodid¹⁹⁾ bekannt. Zur Sicherheit wandelten wir daher unser Dichlorid-dihydrat in das Dijodid um, das nach dem Entfernen des Kristallwassers den von E. Weitz und Th. König^{19a)} angegebenen Schmelzpunkt besaß.

Die Richtigkeit unserer Annahme, daß das Dichlorid als Dihydrat vorliegt, wurde ferner durch die im Rahmen unserer Meßgenauigkeit jetzt übereinstimmenden Ergebnisse der magnetischen Messungen bestätigt.

Zur Darstellung von I wählten wir einen von E. Weitz²⁰⁾ angegebenen Weg über die *N.N'*-Dibenzyl-tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl-Verbindung, der nach unseren Erfahrungen in zwar geringen und schwankenden Ausbeuten, aber dafür zu einem einwandfrei kristallinen Stoff I führte.

Zur Bildung des Monochlorids IV gingen wir zunächst so vor, daß äquivalente Mengen der beiden Ausgangsstoffe unter Stickstoff in ein Meßröhrchen eingetragen und Methanol zugegeben wurde. Dann wurde das Meßröhrchen zugeschmolzen und noch 1 Stde. im Wasserbad auf 80° erhitzt. Die Konzentration an V wurde zwischen 1.5 und 3% gewählt.

Diese Methode der direkten Einwaage und Umsetzung im Meßröhrchen mit einem verfügbaren Volumen von 2 ccm verlangte peinlichst genaue Einwaagen, um überhaupt eine einigermaßen sichere Angabe über den Prozentgehalt der Lösungen geben zu können. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, stellten wir uns in der im Versuchsteil näher

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 407 [1922].

¹⁸⁾ E. Weitz u. Th. König, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2881 [1922].

¹⁹⁾ E. Weitz u. E. Meitzner, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2911 [1931].

^{19a)} Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2880 [1922].

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **425**, 201 [1921].

beschriebenen Glasapparatur größere Mengen der Meßlösung dar, die dann auf mehrere Meßröhrchen verteilt wurden. Diese Apparatur ließ sich auch mit kleinen Abänderungen zur Herstellung von Lösungen stabiler Radikale vorteilhaft verwenden.

Das Monochlorid IV ist in Methanol gut löslich. Versuche, die feste Substanz aus der eingeeingten und abgekühlten Lösung zu erhalten, schlugen fehl, so daß wir auf die Untersuchung der festen Substanz verzichten mußten.

Die magnetischen Messungen der etwa 2-proz. methanolischen Lösung des Monochlorids IV zeigen einen beträchtlichen Paramagnetismus und damit das Vorliegen einer radikalischen Verbindung an.

Berücksichtigt man den aus dem gemessenen Diamagnetismus des Dichlorides V nach Abzug des Wertes für ein Cl-Inkrement erhaltenen Eigendiamagnetismus des Monochlorides IV ($\chi_{\text{mol}} = -225 \cdot 10^{-6}$), so erhält man aus der gemessenen Suszeptibilität einen Gehalt von etwa $38 \pm 6\%$ Monoradikal in den rund 2-proz. methanolischen Lösungen bei 20°.

Unser Ergebnis bestätigt also nur in qualitativer Hinsicht die durch Parawasserstoffmessung ($84 \pm 15\%$) erhaltenen Befunde. Das unterschiedliche Ergebnis beider Methoden könnte beispielsweise seine Ursache darin haben, daß G. M. Schwab u. Mitarbb.⁹⁾ noch verdünntere Lösungen (etwa 1-proz.) untersucht haben. Derart verdünnte Lösungen lassen sich mit der von uns angewandten magnetischen Methode nicht mehr genau messen. Falls ein von der Verdünnung abhängiges Gleichgewicht zwischen einem paramagnetischen Anteil einerseits und einem diamagnetischen Anteil andererseits vorliegt, dann sollte sich dies auch in einer Änderung des Radikalgehaltes bei Änderung der Meßtemperatur bemerkbar machen.

Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität. Die Meßgrenzen sind hier verhältnismäßig eng wegen des niedrigen Siedepunktes des Lösungsmittels. Bei 50° wird die gefundene spezifische paramagnetische Suszeptibilität in der Tat größer. Nimmt man auch hier für das Monoradikal Gültigkeit des Curieschen Gesetzes und das Vorhandensein eines Σ -Zustandes an, wie wir es bei allen Monoradikalen gefunden haben, so erhält man für $T = 323^\circ$ und eine 2-proz. methanolische Lösung einen Radikalgehalt von etwa $58 \pm 10\%$. In allen untersuchten Fällen konnten wir die Zunahme des Monoradikal-Gehalts mit zunehmender Temperatur bestätigen, ein Verhalten, das an das von Radikalen vom Trityl-Typus erinnert. Niedrige Temperaturen, höhere Konzentrationen der Lösungen bzw. fester Aggregatzustand der untersuchten Verbindung begünstigten den diamagnetischen Anteil, hohe Verdünnung und höhere Temperaturen den paramagnetischen Anteil.

Nach den Ergebnissen der Arbeiten von E. Weitz ist leicht einzusehen, daß es sich auch bei dem paramagnetischen Anteil um das *N.N'*-Dibenzyl-dipyridinium-subchlorid IV handelt, das als Merichinon ein echtes Monoradikal darstellt.

Für die Formulierung des diamagnetischen Anteils scheiden alle Formeln mit einer ungeraden Elektronenformel aus. Man muß also für den diamagnetischen Anteil eine Verdopplung der Molekel IV annehmen. Neben einer

sehr einfach zu übersehende Verhältnisse vorliegen, ein Ergebnis, das man auch aus manchen potentiometrischen bzw. magnetischen Untersuchungen von L. Michaelis ersehen kann.

Somit läßt sich bei dem derzeitigen Stand der Untersuchungen unser quantitatives Ergebnis der magnetischen Messungen an IV noch nicht auswerten, wohingegen das qualitative Ergebnis des weitgehenden Radikalcharakters von IV sicher ist.

Formal nimmt das Monohalogenid IV eine Mittelstellung in der Oxydationsstufe zwischen einem Chinon und einem Hydrochinon-Derivat ein, es erscheint als ein Chinhydron. Bereits aus dem chemischen Verhalten von IV, insbesondere der außergewöhnlich leichten Oxydierbarkeit, hatte E. Weitz²⁶⁾ geschlossen, daß der Begriff Chinhydron hierfür keine Erklärung gibt.

Dies bestätigt das magnetische Verhalten, daß das Vorliegen eines echten Radikals zu erkennen gibt. Nach unseren Messungen werden bei der Siedetemperatur des Methanols schätzungsweise 70% des Monoradikals vorhanden sein, womit auch die Molekulargewichts-Bestimmungen von E. Weitz übereinstimmen, die fast nur $\frac{1}{4}$ des für das unionisierte, dimolekulare Chinhydron berechneten Wertes ergaben²⁷⁾. Für das Vorhandensein eines von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtes (diamagnetische Verbindung \rightleftharpoons paramagnetisches Radikal) scheinen auch gewisse Farbänderungen von Lösungen dieser Stoffe zu sprechen. So beschreibt E. Weitz²⁸⁾, daß Wasser das *N.N'*-Dibenzyl- γ . γ' -dipyridinium-subchlorid beim Erwärmen mit blauer Farbe löst, während beim Abkühlen eine violette Farbe auftritt. Auch beim Einengen der methanolischen Lösung des Monochlorids IV (unter Stickstoff) haben wir eine Farbänderung nach Violett beobachtet.

Wir können daher abschließend auf Grund des magnetischen Verhaltens von IV feststellen, daß das in seiner Oxydationsstufe zwischen einer Chinon- und Hydrochinon-Verbindung stehende, monomolekulare Merichinon seine besonderen Eigenschaften in physikalischer und chemischer Hinsicht der Tatsache verdankt, daß es in verdünnter Lösung als echtes Radikal-Kation vorhanden ist.

Neben den diamagnetischen Chinhydronen²⁹⁾ erscheint somit als selbständige Zwischenstufe einer monovalenten Oxydation bzw. monovalenten Reduktion entsprechender Verbindungen das monomolekulare paramagnetische, radikalische Merichinon. Es ist daher verständlich, daß wegen der Formulierung dieser Stoffe häufig Meinungsverschiedenheiten auftauchten.

Die untersuchte Verbindung ist nur ein Beispiel für eine größere Klasse von Farbsalzen, von denen Verbindungen wie das Wurstersche Rot³⁰⁾ sehr bekannt und in der Entwicklung unserer theoretischen Vorstellungen vom Farbstoffcharakter eine wichtige Rolle gespielt haben. Stoffe dieser Art wur-

²⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 161, 163 [1924].

²⁷⁾ Das Radikalsalz bzw. das diamagnetische Dichlorid ist fast vollständig in Ionen zerfallen. ²⁸⁾ Vergl. Fußn. 22).

²⁹⁾ Sunder Lal u. Noor-ul-Haq-Khan, Current Sci. **13**, 312 [1944], (C. A. **39**, 2679⁷ [1945]).

³⁰⁾ Vergl. z. B. H. Katz, Z. Physik **87**, 238 [1932/34].

den früher von R. Willstätter und J. Piccard³¹⁾ als merichinoide Molekülverbindungen formuliert, hingegen von E. Weitz³²⁾ und später von L. Michaelis³³⁾ als monomere Radikalsalze erkannt. Ihre Existenz sowie ihre Radikalnatur dürften heute ohne jeden Zweifel feststehen.

Neben der Bedeutung, die die Merichinone für die Entwicklung unserer Vorstellung über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe haben, führten die Untersuchungen von E. Weitz über das Wesen des Bindungszustandes der Merichinone von seiten der klassischen Strukturlehre in ein Gebiet hinein, das wir heute mit dem Begriff der Mesomerie kennzeichnen.

Auf die Bedeutung der Weitzschen Vorstellungen für die Entwicklung des Mesomeriebegriffs geht der eine von uns an anderer Stelle³⁴⁾ ausführlicher ein.

Beschreibung der Versuche

N,N'-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-dichlorid (V): Dieses Salz wurde nach den Angaben von B. Emmert³⁵⁾ und E. Weitz³⁶⁾ dargestellt. Der Schmelzpunkt dieses Stoffes lag mit 260° (Zers.) 27° über dem in der Literatur mit 233° (Zers.)³⁶⁾ (Schwab: 238°³⁷⁾) angegebenen. Diese Differenz zeigte sich gleichmäßig bei den Produkten sämtlicher Ansätze.

$C_{24}H_{22}N_2Cl_2$ (409.3) Ber. C 70.42 H 5.38 N 6.85 Cl 17.36

$C_{21}H_{22}N_2Cl_2 + 2H_2O$ (445.4) Ber. C 64.73 H 5.84 N 6.30 Cl 16.00

Gef. C 64.87 H 5.77 N 6.27 Cl 16.39

Legt man der Berechnung ein Dichlorid-dihydrat zugrunde, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Die Versuche, das Hydratwasser durch Erhitzen i. Hochvak. zu entfernen, blieben ohne Erfolg. Durch Umsetzung des Dichlorids mit Jodkalium-Lösung erhielt man das Hydrat des Dijodids und daraus das ziegelrote Dijodid selbst; Schmp. des Dijodids 231°.

$C_{24}H_{22}N_2J_2$ (592.3) Ber. N 4.73 J 42.91 Gef. N 4.36 J 43.23

N,N'-Dibenzyl- γ,γ' -dihydro-dipyridylen (I): Für die Darstellung stehen 2 Wege offen: einmal der, den auch G. M. Schwab⁹⁾, den Angaben von Weitz^{38), 39)} folgend, für seine Arbeit gewählt hat, bei dem man durch Reduktion des Dichlorids in alkohol. Lösung mit Natriumamalgam zu einer Dihydro-dipyridylen-Lösung gelangt, zum anderen durch Reduktion des Dijodids, ein Weg, der ebenfalls von Weitz⁴⁰⁾ angegeben worden ist. Wir wählten diesen letzteren, da er bei zwar geringeren und wechselnden Ausbeuten sicher zu einem einwandfreien, krist. Produkt führt.

$C_{24}H_{22}N_2$ (338.4) Ber. C 85.01 H 6.49 N 8.3

Gef. C 83.99, 84.55 H 6.93, 6.75 N 7.7

Die Einwaage der Analysen erfolgte i. Ggw. von Luftsauerstoff⁴¹⁾. Dadurch sind die Abweichungen von den berechneten Werten bedingt.

³¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1458 [1908].

³²⁾ Angew. Chem. **38**, 1110 [1925]; Z. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

³³⁾ Vergl. z. B. Chem. Rev. **16**, 243 [1935], **22**, 437 [1938]; G. Schwarzenbach u. L. Michaelis, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1667 [1938].

³⁴⁾ Angew. Chem. **65**, 315 [1953].

³⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2600 [1914], **49**, 1061 [1916], **50**, 33 [1917].

³⁶⁾ E. Weitz u. R. Ludwig, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 407 [1922].

³⁷⁾ G. M. Schwab, E. Schwab-Agallidis u. N. Agliardi, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 280 [1940]. ³⁸⁾ E. Weitz u. R. Ludwig, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 407 [1922].

³⁹⁾ E. Weitz u. A. Nelken, Liebigs Ann. Chem. **425**, 201 [1921].

⁴⁰⁾ E. Weitz, Th. König u. L. v. Wistinghausen, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 163 [1924]. ⁴¹⁾ Ausgeführt von Dr. A. Schoeller.

N.N'-Dibenzyl- γ . γ' -dipyridinium-subchlorid (IV): Nach den Angaben von E. Weitz⁴²⁾ entsteht das Monochlorid in glatter Reaktion aus äquiv. Mengen des Dichlorids und des Dipyridiniums in methanol. Lösung. Die Darstellung des Monoradikals und die Füllung der Meßröhrchen wurde in dem in der Abbild. beschriebenen Glasapparat vorgenommen, dessen Handhabung kurz beschrieben sei.

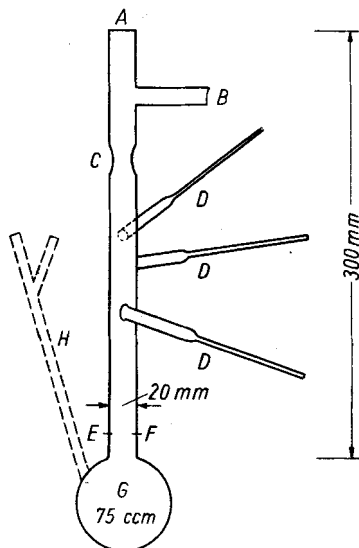
An einem runden, 75 ccm fassenden Kolben G ist ein 30 cm langer Hals von rund 2 cm Durchmesser angesetzt. Der Hals trägt an seinem oberen Ende einen für die Stickstoff-Zuleitung bestimmten seitlichen Ansatz B. In mittlerer Höhe des Halses sind waagrecht drei Meßröhrchen D übereinander in einem Winkel von 45° zueinander angesetzt. Nach dem Füllen der Apparatur mit reinstem Stickstoff von B aus wird der Kolben mit den abgewogenen Mengen der Substanzen I (unter N₂ abgewogen!) und V beschickt, die berechnete Menge Methanol zugeführt und anschließend bei C abgeschmolzen. Dann wird der Kolben G etwa 1 Stde. auf 80° im Wasserbad erhitzt und zeitweise geschüttelt. Nach dem Abkühlen überzeugt man sich dann, daß keine feste Substanz mehr im Kolben vorhanden ist. Durch Neigen des ganzen Gefäßes werden die einzelnen Meßröhrchen D mit der Lösung gespült, dann gefüllt und bei schräg gestelltem Glasgefäß abgezogen. Das Abziehen der Meßröhrchen muß besonders vorsichtig geschehen, um Verluste an Lösungsmittel wegen des beträchtlichen Dampfdruckes des Methanols zu vermeiden. Die so vorbereiteten Meßröhrchen gelangen anschließend zur magnetischen Messung.

Während die Umsetzung zum Monoradikal der bei den Meßröhrchen angewandten Methodik entspricht, hat dieser Kolben doch folgende Vorteile. Er ermöglicht durch sein größeres Volumen größere Gesamteinwaagen, also eine Verminderung der Wägefehler. Die Umsetzungen lassen sich ferner mit größerer Sicherheit vollständig durchführen, da die Lösungen gut geschüttelt werden können.

Der größte Vorteil ergibt sich aber durch die Möglichkeit, mehrere Meßröhrchen mit einer durchaus gleichartigen Lösung, deren Menge jeweils durch Hin- und Zurückkippen variiert werden kann, zu erhalten. Diesem Vorteil gegenüber steht der Nachteil, daß man, um die Einwaage an Radikal-Lösung zu bestimmen, das Röhrchen splitterfrei öffnen muß, um das leere Röhrchen zurückzuwiegen, was aber bei einiger Vorsicht gelingt.

Die von uns in der Tafel auf S. 1132 zusammengestellten Ergebnisse unserer magnetischen Messungen wurden daher sämtlich nach dieser Methode gewonnen.

Will man Radikal-Umsetzungen vornehmen, bei denen eine Filtration der Radikal-Lösung notwendig wird, so kann man den Kolben diesem Erfordernis leicht anpassen, indem man bei E, F ein Glassinterplatte einfügt. Das Eintragen der Substanz hat dann durch einen besonderen seitlichen Ansatz H zu erfolgen. Nach der Reinigung des ganzen Geräts und Füllen mit Reinstickstoff vor der Umsetzung wird bei C abgeschmolzen. Nach dem Eintragen der Substanz von H aus wird auch der seitliche Ansatz abgeschmolzen und die Reaktion meist durch Erwärmen in Gang gebracht. Die Filtration selbst,



Abbild. Apparat zur Darstellung von *N.N'*-Dibenzyl- γ . γ' -dipyridinium-subchlorid

⁴²⁾ E. Weitz, Th. König u. L. v. Wistinghausen, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 153 [1924].

die ja in einem abgeschlossenen Gefäß vor sich geht, wird durch schwaches, vorsichtiges Erwärmen des Kolbens G und Abkühlen des jenseits der Filterplatte befindlichen Apparateils mittels fließenden, kalten Wassers erreicht. Die angewandte gesamte Substanzmenge wird durch Wägen der gefüllten und nach der Messung geöffneten und gereinigten Meßröhrchen leicht ermittelt. Die Radikal-Lösungen werden schließlich in allen Fällen auf Freiheit von Chlor-Ionen geprüft, um ein sicheres Kriterium für vollständige Umsetzung zu erhalten. In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß die so ermittelten Radikal-Gehalte mit den an direkt durch Auflösung der festen isolierten Verbindung ermittelten Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Der Vorteil dieser Methode liegt auf der Hand, da die größeren Einwaagen an Substanz und Lösungsmittel sowie das Arbeiten unter sicher völligem Ausschluß von Sauerstoff die Reindarstellung der empfindlichen Radikal-Lösungen gewährleisten.

Tafel. *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-monochlorid (IV)

| % Gehalt | Mol.-Gew. | T | $\chi_{\text{Lösung}} \times 10^6$ | $\chi_{\text{Sbst.}} \times 10^6$ | $\chi_{\text{mol}} \text{ gef.} \times 10^6$ | $\chi_{\text{mol}} \text{ ber.} \times 10^6$ aus dem Dichlorid | $\chi_p \times 10^6$ | % Radikal | % Radikal im Mittel |
|-------------|-----------|-----|------------------------------------|-----------------------------------|--|--|----------------------|--------------|---------------------------|
| 1.9 | 373.5 | 293 | -0.657 | +0.052 | +196 | -225 | +421 | 33 | |
| 1.9 | 373.5 | 293 | -0.651 | +0.082 | +310 | -225 | +535 | 42 | 38 ± 6* |
| 1.9 | 373.5 | 323 | -0.648 | +0.113 | +425 | -225 | +650 | 56 | |
| 1.9 | 373.5 | 323 | -0.646 | +0.122 | +457 | -225 | +682 | 58 | 57 ± 10 |
| 2.2 | 373.5 | 293 | -0.650 | +0.064 | +242 | -225 | +467 | 37 | |
| 2.2 | 373.5 | 293 | -0.649 | +0.066 | +247 | -225 | +472 | 37 | 37 ± 6 |
| 2.2 | 373.5 | 323 | -0.631 | +0.161 | +604 | -225 | +829 | 71 | |
| 2.2 | 373.5 | 323 | -0.640 | +0.120 | +451 | -225 | +676 | 58 | 64 ± 10 |
| 2.2 | 373.5 | 293 | -0.656 | +0.039 | +146 | -225 | +371 | 29 | |
| 2.2 | 373.5 | 293 | -0.658 | +0.026 | +99 | -225 | +324 | 26 | 28 ± 6 |
| 2.2 | 373.5 | 323 | -0.644 | +0.103 | +385 | -225 | +610 | 52 | |
| 2.2 | 373.5 | 323 | -0.651 | +0.075 | +280 | -225 | +505 | 43 | 48 ± 10 |

Methanol: χ gef. für 20° = -0.679×10^{-6} ; χ gef. für 50° = -0.682×10^{-6} ; Dichlorid: $\chi_{\text{mol}} \text{ gef.} = -245 \times 10^{-6}$; $\chi_{\text{mol}} \text{ ber.} = -256 \times 10^{-6}$.

*) Die Fehlergrenzen haben wir hier höher als in den anderen Arbeiten angegeben, da der im Vergleich zum Benzol niedrigere Siedepunkt des Methanols neue Unsicherheiten in das Endergebnis hereinbringt.

188. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt*): Tieffarbige Oktacyano-molybdate mit organischem Kation**)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G. Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 1. Juni 1953)

Den tieffarbigen Ferrocyaniden mit organischem Kation entsprechen bathochrome Oktacyano-molybdate, z. B. violette Isochinolinium- und blaue Chinolinium-Salze; sie geben ebenfalls Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen.

Aus den Untersuchungen an den „tieffarbigen Ferrocyaniden“⁽¹⁾ war zu schließen, daß komplexe Anionen, die hinreichend leicht oxydabel sind und dabei ihre Koordinationszahl beibehalten, bathochrome Cyclammonium-Salze

*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

**) Zugleich II. Mitteilung über „Bathochromie durch Salzbildung“; als I. Mitteilung zählt die Arbeit in Chem. Ber. 83, 35 [1950]. ¹⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 35 [1950].