

0.37 g (31 % d. Th.). Das Dehydroderivat bildet aus Alkohol gelbrote, spindelförmige Prismen, die langsam in 4seitige, gelbrote Tafeln übergehen; Schmp. 240–241°, vorher sintierend.

$C_{21}H_{16}O_2N_2Cl_2$ (399.2) Ber. C 63.18 H 4.04 Gef. C 62.78 H 4.12

FRITZ KRÖHNKE *)

CYCLISCHE UND NICHT-CYCLISCHE TIEFFARBIGE SALZE¹⁾

Aus dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen (Baden)**)

(Eingegangen am 28. Juni 1957)

An einem großen, z. T. bekannten Tatsachenmaterial werden konstitutionelle Ursachen für das Auftreten farbvertiefter Salze erörtert. Außer einem leicht polarisierbaren Anion ist ein elektrophiles Kation erforderlich. Die Erscheinung ist nicht auf cyclische Oniumsalze beschränkt, sondern tritt auch bei geeignet gebauten nicht-cyclischen quartären Ammonium-, ferner bei Thiuronium- und Diazoniumsalzen auf.

Die Tieffarbigkeit von Hexacyanoferraten(II), Jodiden, Rhodaniden usw. mit Kationen des Pyridinium-Typus war an einem umfangreichen, experimentellen Material so erklärt worden, daß sich in diesen Salzen der normalen Ionenbeziehung eine zu ihr *gegensinnige* Acceptor-Donator-Beziehung überlagert²⁾. Sie wird durch Elektrophilie des Kations und durch das Oxydationspotential des Anions, dessen „Elektrophobie“, in gleicher Weise veranlaßt. Aus dieser Erkenntnis ergab sich der zwingende Schluß, daß der besondere Charakter der Pyridinium- usw. Kationen nur mittelbar für die Bathochromie***) verantwortlich sein kann, und daß daher auch Salze mit geeignet gebauten anderen Kationen die gleichen Charakteristika, insbesondere die Farbvertiefung gegenüber den Sulfaten usw., aufweisen sollten³⁾. Tatsächlich enthält die Literatur weit verstreut zahlreiche Angaben über tieffarbige Salze von pyridinähnlichen Basen. Einige wenige Beispiele seien angeführt, vor allem von solchen Jodiden und Hydrojodiden, bei denen vergleichbare Angaben über die zugehörigen (Hydro-)Chloride zufällig vorliegen.

*) Jetzige Anschrift: Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen, Gießen (Lahn), Ludwigstraße 21.

¹⁾ Zugl. VI. Mitteil. über „Bathochromie durch Salzbildung“; V. Mitteil.: F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **88**, 863 [1955].

***) Jetzt in Freiburg i. Br.-Zähringen.

²⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **87**, 1129 [1954]; Chem. Techn. **7**, 563 [1955].

****) Unter „Bathochromie“ wird im folgenden, wie auch in unseren früheren Arbeiten, stets Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren, unter „Hypsochromie“ die nach kürzeren Wellen verstanden.

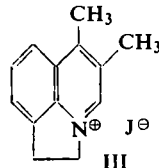
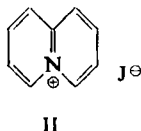
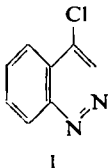
³⁾ F. KRÖHNKE, Vortrag vor der GDCh, Ortsgruppe Mainz, am 29. 5. 1952; vgl. Angew. Chem. **64**, 401 [1952].

Beim 4-Chlor-cinnolin (I)⁴⁾ ist das Hydrojodid rot, dessen wäßrige Lösung farblos; Hydro-nitrat und -chlorid des 1-Methyl-phthalazins⁵⁾ sind farblos, das Hydrojodid gelb, das Hexacyanoferrat(II) orangerot, das Jodmethylat zitronengelb. Phenazon-methyl-methosulfat⁶⁾ ist gelb, das Jodmethylat aber dunkelrot. Das 1-Methyl-3-phenyl-chinoxalinumjodid⁷⁾ ist leuchtend rot und löst sich permanganatfarben in heißem Tetrachloräthan. Das 9-[m-Tolyl]-acridin ist gelb, dagegen das 9-[m-Tolyl]-10-methyl-acridiniumjodid gar dunkelviolett⁸⁾ usw.

Diese wenigen Belege erinnern zugleich daran, daß auch die Hydrojodide, Hydrohexacyanoferrate(II) usw. der zugehörigen tertiären Basen aus dem gleichen Grunde, wenn auch weniger ausgeprägt, farbvertieft sind⁹⁾. Zum fast farblosen Acridin gehört ein zitronengelbes Hydrobromid und ein orangefarbenes Hydrojodid¹⁰⁾. Dabei sollte der bathochrome Effekt vom Pyridin über Pyrimidin zum Triazin und Tetrazin bzw. zu deren Oniumsalsen zunehmen. Denn bei fortschreitendem Ersatz von $-CH=$ durch den elektronegativeren Stickstoff mit seiner höheren effektiven Kernladung steigt der „Elektronensog“¹¹⁾ des mesomeren Kerns, seine Acidität¹²⁾. Diese Schlußfolgerung ist hinsichtlich der Bathochromie noch experimentell zu bestätigen.

Die leichte Reduzierbarkeit des Tetrazolium-Kations läßt auch bei seinen Salzen mit entsprechenden Anionen Bathochromie erwarten. Sie zeigt sich in der Tat sehr ausgeprägt beim zitronengelben Triphenyl-tetrazolium-rhodanid¹³⁾ und beim tiefgelben -jodid; auch das Nitrit ist in wasserfreiem Zustand gelb. Bromid und Chlorid sind farblos, ebenso das Nitrat¹⁴⁾.

Einflüsse, die die Elektronendichte im potentiellen Acceptor des Valenzelektrons erhöhen, wirken sich vor allem auf die Farbe der Jodide deutlich im Sinne einer Hypsochromie aus. So ist Dehydro-chinolinumjodid¹⁵⁾ (II) im Gegensatz zu Chino-



4) M. BUSCH und M. KLETT, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2849 [1892].

5) S. GABRIEL und G. ESCHENBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 3027 [1897].

6) Beilstein: Handbuch, IV. Aufl., Bd. **23**, 223.

7) Eine Probe dieses Salzes (Schmp. um 220°, Zers.) verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Direktor Dr. J. DRUEY von der Firma Ciba A.G., Basel.

8) A. SCHMID und H. DECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 935 [1906].

9) Dies hat wohl zuerst H. DECKER hervorgehoben: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2940 [1904], Fußnote¹⁾; s. F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **87**, 1127 [1954]; **88**, 854 [1955], sowie ebenda **83**, 41 [1950].

¹⁰⁾ Acridin-brommethylat ist dunkelgelb, das Jodmethylat, wie von uns, Chem. Ber. **88**, 856, Fußnote²⁾ [1955], richtig angegeben, dunkelrot, nicht orange, wie es in derselben Arbeit auf S. 851 versehentlich heißt.

¹¹⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **87**, 1126 [1954]; **88**, 856 [1955].

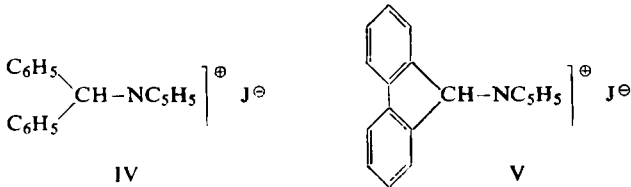
¹²⁾ S. hierzu H. A. STAAB, Chem. Ber. **89**, 1935 [1956], sowie W. OTTING, ebenda S. 1941.

¹³⁾ D. JERCHEL und H. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **563**, 205 [1949].

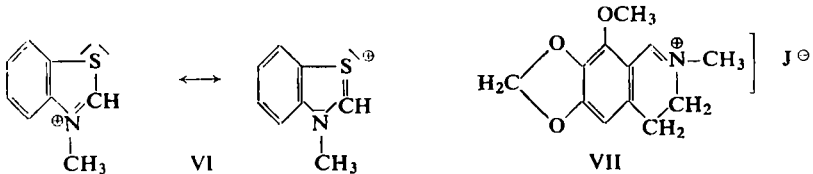
¹⁴⁾ Das farblose Nitrat wird, auch in festem Zustand, im Licht irreversibel gelb, eine Erscheinung, die D. JERCHEL und H. FISCHER als eine Dehydrierung zur Diphenylen-Verbindung erkannt haben: Liebigs Ann. Chem. **590**, 224 [1954].

¹⁵⁾ V. BOEKELHEIDE und W. G. GALL, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1833, 1835 [1954]; weiße Kristalle vom Schmp. 220–221°.

lin-hydrojodid oder zu *N*-Methyl-chinoliniumjodid farblos, ebenso das Salz III¹⁶⁾. In diesem Zusammenhang ist es besonders interessant, daß die durch *ebenen Bau* bedingte höhere Elektronendichte im Kation sich deutlich durch einen hypsochromen Effekt zu erkennen gibt: im Gegensatz zum gelben *Diphenylmethyl-pyridiniumjodid* (IV) ist das *Fluorenyl-pyridiniumjodid* (V) farblos und übrigens bei $p_{\text{H}} > 7$ beträchtlich autoxydabel. Sehr charakteristisch unterscheiden sich auch die Lösungen des *Diphenylmethyl-chinolinium-* von denen des *Fluorenyl-chinoliniumjodids* in Tetra-



chloräthan oder in Methylenchlorid; sie sind gelbrot bzw. hellgelb. Die höhere Elektronendichte und die daher geringere Elektrophilie ist wohl auch der Grund dafür, daß das *Jodmethylat des Benzothiazols*¹⁷⁾ fast farblos ist im Gegensatz zum tiefgelben Chinolin-jodmethylat. Hier sind es also die einsamen Elektronenpaare, die den „Elektronensog“ des Kations VI herabsetzen.



Erwartungsgemäß sind etwa die Jodmethylate von partiell hydrierten Ring-Verbindungen höchstens dann farbig, wenn die $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung noch vorhanden ist: *Norcotarnin-jodmethylat* (VII)¹⁸⁾ ist gelb.

Die Zahl der Verbindungsklassen, die infolge von Redoxbathochromie farbige Salze geben, vergrößert sich weiter dadurch, daß man statt des Pyridinium- usw. Stickstoffs auch *Onium-Sauerstoff* und *Onium-Schwefel* einbeziehen kann, sofern dieser einem Ring angehört; für nicht ringförmig gebaute, hierher gehörige Kationen scheinen noch keine Beispiele vorzuliegen.

Daß es *Oxoniumjodide* gibt, die tieferfarbig als die Chloride sind, haben wohl zuerst die Beobachtungen von H. DECKER¹⁹⁾ gezeigt. *2.4.6-Triphenyl-pyryliumchlorid*

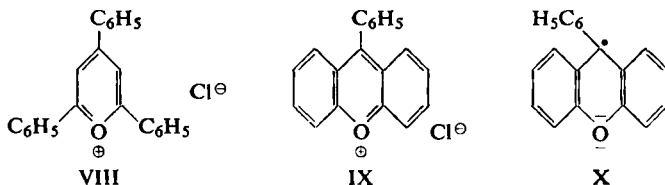
16) V. BOEKELHEIDE und W. G. GALL, J. org. Chemistry 19, 504 [1954]; ich danke Herrn Prof. BOEKELHEIDE, Univ. Rochester, für die liebenswürdige Übersendung einer Probe des Bromids dieser Substanz.

17) A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 16 [1880]. Auch Benzimidazol-jodmethylat ist erwartungsgemäß farblos; s. dazu A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 74 [1909].

18) H. DECKER und P. BECKER, Liebigs Ann. Chem. 395, 330 [1913]; bei etwa 175° wird das Salz violett (H. DECKER, ebenda).

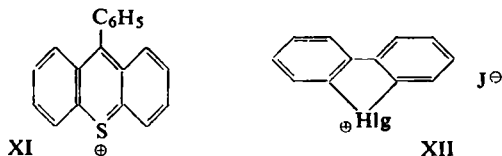
19) H. BÜNZLY und H. DECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2931 [1904]; H. DECKER, ebenda 38, 2494 [1905].

(VIII) und *-perchlorat*²⁰⁾ sind hellgelb, das *Jodid* ist rot²⁰⁾. Das *Phenyl-xanthyliumchlorid* (IX)¹⁹⁾ ist orangegelb, das *Bromid* gelblich rot, das zugehörige *Jodid* schwarz. Grenzstruktur X mag veranschaulichen, wie man sich hier das „Einfangen“ des Elektrons (•) vorstellen kann.



A. HANTZSCH²¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß *Äthylpyridiniumjodid* und *4-Methoxy-2.6-dimethyl-pyryliumjodid* beide in Wasser farblos, in Alkohol blaßgelb, in Chloroform aber tiefgelb löslich sind. Nach den früheren Ausführungen²²⁾ ist der Schluß zu ziehen, daß redoxbathochrome Oxoniumsalze tieferfarbig sein sollten als vergleichbare Ammoniumsalze, weil ihr Kation schwächer basisch ist und weil in ihnen die Aromatizität leichter aufhebbar ist. Tatsächlich ist das VIII entsprechende *N.2.4.6-Tetraphenyl-pyridiniumperchlorat* farblos²³⁾, das *Jodid* nur hellgelb. Auch bei den Oxoniumsalzen dieses Typs nimmt die Bathochromie mit der Erhöhung der Basizität des Kations ab: das tiefrote *4-Methyl-2.6-diphenyl-pyryliumjodid* ist in Alkohol und in Wasser gelb, in Chloroform aber tiefrot löslich; dagegen löst sich das gelbbraune *4-Methyl-2.6-dianisyl-pyryliumjodid* in allen Medien mit gelber Farbe²⁴⁾.

Als Beispiel für ein Sulfonium-Kation, das Redoxbathochromie veranlaßt, sei das *Phenyl-thioxanthylium* (XI) angeführt, dessen *Chlorid* rot und dessen *Bromid* dunkelrot ist, während das *Jodid* schwarz erscheint¹⁹⁾.



Die Elektrophilie des *Diphenylen-chloronium-* und *bromonium-*Kations (XII) reicht aus, um das *Jodid*, im Gegensatz zum farblosen *Chlorid* und *Bromid*, gelb erscheinen zu lassen²⁵⁾. Bei den *Jodoniumsalzen* von C. WILLGERODT²⁶⁾ sind ebenfalls *Chloride* und *Bromide* durchweg als weiße, die *Jodide* als gelbe Kristalle beschrieben.

Als allgemeines Kriterium, an dem man zur Redoxmesomerie befähigte Kationen erkennen kann, ist, wie erwähnt, deren Elektrophilie anzusehen, mag sie wodurch

20) Perchlorat: C. G. LE FÈVRE und R. J. W. LE FÈVRE, J. chem. Soc. [London] 1932, 2894; Jodid: W. SCHNEIDER und F. SEEBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2297 [1921].

21) Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1546 [1919].

22) F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 88, 856/857 [1955].

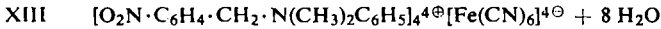
23) R. WIZINGER, S. LOSINGER und P. ULRICH, Helv. chim. Acta 39, 10 [1956].

24) W. SCHNEIDER und F. SEEBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2285 [1921]; vgl. A. HANTZSCH und A. BURAWOY, ebenda 65, 1062 [1932].

25) R. B. SANDIN und ALLAN S. HAY, J. Amer. chem. Soc. 74, 274 [1952].

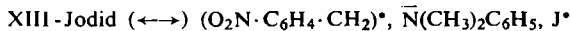
26) Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 57 [1897].

immer bedingt sein; kommt sie mit einer Elektrophobie des Anions zusammen, so tritt im allgemeinen sichtbare Farbe auf. Von dieser Erkenntnis ausgehend, kann man daher auch redoxmesomere, sichtbar farbige Ammoniumsalze mit nicht cyclisch gebundenem Stickstoff aufbauen³⁾. So ist das *p*-Nitrobenzyl-trimethyl-ammonium-jodid²⁷⁾ zitronengelb; das *p*-Nitrophenacyl-phenyl-dimethyl-ammoniumjodid ist tiefgelb, das Thiosulfat gelbbrot und das Hexacyanoferrat(II) schön lavendelblau. Die entsprechenden *p*-(XIII) und *m*-Nitrobenzyl-phenyl-dimethyl-ammonium-hexacyano-



ferrate(II) sind blaßviolett, beider Jodide gelb. Die Nitrogruppe erhöht hier natürlich wie stets die Elektrophilie des Kations beträchtlich. Aber auch die *p*-Bromphenacyl-Verbindung zeigt qualitativ gleiche Erscheinungen. Der elektronensaugende Effekt ist zum nicht geringen Teil dem Phenacyl- bzw. Benzylrest zuzuschreiben, die bekanntlich beide reduktiv eliminierbar sind²⁸⁾. Denn auch das Diphenacyl-dimethyl-ammonium-hexacyanoferrat(II) ist als Oktahydrat braunviolett, als Dodekahydrat orangegelb. Die zugehörigen Bromide, Chloride und natürlich Nitrate, Sulfate und Perchlorate sind farblos, ebenso bei hinreichender Verdünnung die wäßrigen Lösungen der Jodide usw.

Würde man die an den vergleichbaren Pyridiniumsalzen angestellten Betrachtungen²⁹⁾ auf derartige offene Ammoniumsalze konsequent übertragen, so wäre eine „Mesomerie“ gemäß



anzunehmen. Die dadurch zum Ausdruck gebrachte Beziehung mag die lockere Bindung des Nitrobenzylrestes an den Stickstoff verständlich machen; tatsächlich spalten die Salze aus XIII schon mit kalter Natriumsulfatlösung Dimethylanilin ab.

Unter den Thiuroniumsalzen kann man ebenfalls redoxbathochrome Salze auf finden. Während im Benzyl-thiuroniumjodid sich der Onium-Charakter des Schwefels noch nicht mit diesem Effekt durchsetzt, genügt die Einführung einer paraständigen Nitrogruppe, um das *p*-Nitrobenzyl-thiuroniumjodid tiefgelb erscheinen zu lassen; das schwerlösliche Hexacyanoferrat(II) bildet große, violettstichig braune Blätter von Kupferglanz, die die typischen Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen zeigen.

Bemerkenswert ist dabei, daß die Farbtiefe solcher Salze bei den Thiuroniumsalzen bedeutend empfindlicher auf polarisierende Substituenten-Einflüsse anspricht, als es bei den Pyridinium-, erst recht bei den Benzyl-phenyl-dimethyl-ammoniumsalzen der Fall ist: *p*-Jodbenzyl-, ja sogar *m*-Nitrobenzyl-thiuronium-jodid sind farblos oder hauchgelb; letzteres löst sich aber gelb in kaltem Tetrachloräthan und wird bei 90° gelb; sein Hexacyanoferrat(II) ist gelbbrot.

Zu den typisch redoxbathochromen Salzen gehören auch die Diazonium-halogenide, -rhodanide usw. Tribromphenyl-diazonium-rhodanid bildet orangegelbe Nadeln,

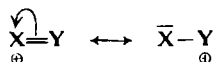
²⁷⁾ E. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] 1927, 1905; Schmp. aus Alkohol 198°.

²⁸⁾ Über die reduktive Abspaltung der Phenacyl-Gruppe s. etwa F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 667 [1933].

²⁹⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 87, 1130, 1126 [1954]; s. auch ebenda 83, 38 [1950].

während das *Chlorid* farblos ist³⁰⁾; *2,4-Dijodphenyl-diazoniumjodid* bildet blutrote Mikrokristalle und ist sehr explosiv³¹⁾. Es gibt hier auch, wie zu erwarten, gelbe *Bromide*: *p-Nitrophenyl-diazoniumbromid* bildet zitronengelbe, sehr explosive Blättchen³¹⁾, deren wäßrige Lösung farblos ist. Das *Anthrachinon-diazonium-selenocyanat*³²⁾ ist ein rotes, instabiles Salz. Die Zersetzlichkeit bzw. Explosivität der genannten Salze, die nur wahllos herausgegriffene Beispiele sind, übertrifft durchweg die der *Diazoniumchloride* und zeigt damit wieder den früher hervorgehobenen Zusammenhang zwischen Tieffarbigkeit und Unbeständigkeit bei redoxmesomeren Salzen. Vor allem sind Diazoniumjodide häufig nicht mehr existenzfähig und Diazoniumhexacyanoferrate(II) und -azide sind wohl noch in keinem Fall isoliert worden. Übrigens hatte HANTZSCH³³⁾ hier als Ursache der Farbvertiefung angenommen, daß in den festen Salzen — die wäßrigen Lösungen sind auch hier farblos — Gleichgewichte zwischen wirklichen Diazoniumsalzen und nicht ionisierten *syn-Diazo*-Verbindungen vorhanden sind.

Diazoniumsalze einerseits und die Salze von Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Heterocyclen andererseits erscheinen danach nahe vergleichbar. Diese Verwandtschaft geht aber noch weiter und hat eine tiefere Ursache. Die beiden Salztypen zugrunde liegenden Basen bilden „mesomere Kationen“, was sich im Auftreten von „Pseudobasen“ äußert³⁴⁾. Schließlich zeigen beide Typen Kupplungsvermögen gegenüber Phenolen und anderen Verbindungsklassen, das allerdings bei den heterocyclischen Basen nur angedeutet ist³⁵⁾. Das „tertium comparationis“ ist ein, gegebenenfalls vinyloges, System, wobei X die Atome N, O oder S, Y aber N oder C



bedeuten können. Acridiniumsalze und die Salze aus Xanthydrolen³⁶⁾, die beide zugleich wesentliche Gemeinsamkeiten mit den Triphenylmethanfarbstoffen aufweisen, scheinen den Diazoniumsalzen am nächsten zu stehen.

Während im allgemeinen nach der schon in der I. Mitteil. über redoxbathochrome Salze vorgebrachten Anschauung das Valenzelektron nur „in Richtung auf das Kation angesogen“ wird³⁷⁾, können, wie es scheint, Diazoniumkationen dieses Elektron zu einem *Radikal* einbauen. Gibt man zu Phenyl-diazoniumsalz eine Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung hinzu, so erhält man eine dunkelrote Fällung, jedenfalls ein tieffarbiges Hexacyanoferrat(II), das aber nicht isolierbar ist, weil es

30) E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 456 [1896].

31) A. HANTZSCH, ebenda 28, 683 [1895]; A. HANTZSCH und B. HIRSCH, ebenda 29, 947 [1896].

32) K. H. SAUNDERS, The aromatic Diazo-Compounds, London 1949, S. 324.

33) A. HANTZSCH und G. REDDELIEN, Die Diazoverbindungen, Verlag J. Springer, Berlin 1921, S. 52; s. auch K. HOLZACH, Die aromatischen Diazoverbindungen, Verlag F. Enke, Stuttgart 1947, S. 59.

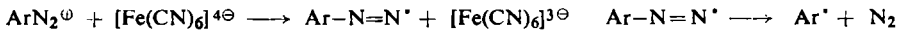
34) Hierüber berichte ich demnächst an anderer Stelle. F. K.

35) O. DIMROTH, zitiert nach R. CRIEGEE, Dissertat. Würzburg 1925.

36) R. FOSSE, Ann. Chimie [8] 18, 400, 503, 531 [1909]; C. 1910 I, 181, 824.

37) F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83, 35 [1950].

sich spontan unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Die auffallende Beobachtung von P. GRIESS³⁸⁾, daß dabei 4-Phenyl-azobenzol in 20-proz. Ausbeute entsteht, deuten neuerdings W. A. WATERS und Mitarbb.³⁹⁾ in einleuchtender Weise mit der Annahme von Diazonium- bzw. Aryl-Radikalen:



H. KAINER und A. ÜBERLE⁴⁰⁾ finden an den ionoiden Molekülverbindungen vom Typus *N-Tetramethyl-p-phenylendiamin* + *halogeniertes Chinon* außer elektrischer Leitfähigkeit in Acetonitril einen beträchtlichen *Paramagnetismus*, der in den bisher untersuchten tieffarbigem Hexacyanoferraten(II) und Jodiden nicht festzustellen war⁴¹⁾. Die Prüfung auf magnetische Suszeptibilität etwa am Tetramethylbenzidinpersulfat, also einem wahren Salz einer ionischen Molekülverbindung, steht noch aus.

Schließlich ist noch einmal auf den schon vor Jahrzehnten zuerst von H. DECKER⁴²⁾ beachteten nahen Zusammenhang solcher Salztypen mit bestimmten anorganischen Salzen mit gleichen Anionen, wie dem *Thalliumjodid*, hinzuweisen; ferner auf die Tatsache, daß anorganische Verbindungen, in denen dasselbe Element in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorkommt, farbig sind⁴³⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Triphenyl-tetrazoliumjodid bildet aus Alkohol tiefgelbe, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 241°; die Schmelze ist dunkelbraun, die Lösung des Salzes in viel heißem Wasser erscheint farblos, die in kaltem Tetrachloräthan orangerot; sie wird in der Hitze rot, beim Abkühlen wieder gelbrot. Die Lösungen in Dimethylformamid sowie in Acetonitril sind farblos.

(C₁₉H₁₅N₄)J (426.3) Ber. C 53.55 H 3.55 J 29.78 Gef. C 53.24 H 3.49 J 30.10

Das Triphenyl-tetrazolium-*nitrit* bildet aus wenig Wasser schwach gelbe, domatische Prismen, die bis 60° über P₂O₅ 7.6% verlieren und dabei gelb werden. Schmp. 200–201° (Gasentwickl.).

(C₁₉H₁₅N₄)ONO + 3/2H₂O (372.4) Ber. N 18.80 Gef. N 18.50

Das *Rhodanid*¹³⁾ löst sich gelb in kaltem Tetrachloräthan, die Lösung wird beim Erwärmen hell orange, kalt wieder gelb. Ein *Hexacyanoferrat(II)* ließ sich nicht erhalten.

Diphenylmethyl-pyridiniumjodid (IV): Blaßgelbe, derbe, domatische Prismen vom Schmp. 199–204° (unter starkem Aufschäumen). Das Salz zeigt starke, gelbe Lumineszenz im Quarzlicht.

Diphenylmethyl-chinoliniumjodid: Dunkelgelbe, tafelförmige, gerade abgeschnittene, z. T. sechsseitige Prismen, deren heiße, wäbr. Lösung farblos ist; Schmp. 170–171°; die Schmelze ist dunkelrot. Das Salz zeigt schnelle, exakte Pseudomorphosen mit 1-proz. Silbernitratlösung. Im Quarzlicht luminesziert es recht stark gelbrot, das Bromid gelb.

³⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 132 [1876]; vgl. M. LOCHER, ebenda 21, 911 [1888].

³⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 833. ⁴⁰⁾ Chem. Ber. 88, 1147 [1955].

⁴¹⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 88, 863 [1955]. ⁴²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 2938 [1904].

⁴³⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 127, 169–186 [1923].

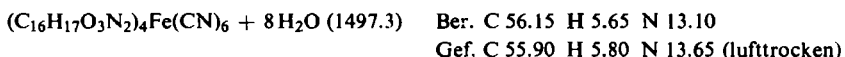
Fluorenyl-(9)-pyridiniumjodid (V): Farblose, derbe, meist sechseckige Prismen vom Schmp. 185–189° (Schmelze tiefrot); bei 195° beobachtet man starke Gasentwicklung. Das Salz ist sehr empfindlich und verharzt bald unter Schwarzfärbung.

Fluorenyl-(9)-chinoliniumjodid: Hell rötlich-gelbe, schmale, beiderseits zugespitzte, oft spindelförmige Prismen, wenig löslich in heißem Wasser. Schmp. 222–224°, Sintern ab 115° (Hydrat?). Die Lumineszenz im Quarzlicht ist gelbrot.

*p-Nitrophenacyl-phenyl-dimethyl-ammoniumbromid*⁴⁴⁾: Aus 0.5 g *p-Nitrophenacylbromid* durch kurzes Erwärmen mit 1 ccm *Dimethylanilin* auf dem Wasserbad; das aus roter Lösung abgeschiedene Harz verreibt man mit Aceton. Aus Alkohol kristallisieren schmale, keilförmige Prismen vom Schmp. 122–123° (Aufschäumen, vorher sinternd; die Schmelze ist rot). Das Bromid wird im Tageslicht langsam, im UV-Licht schnell pseudomorph rot.

Jodid: Aus farbloser, heißer Lösung erscheinen dunkelgelbe, nadeldünne Prismen vom Schmp. 127–128°; die Schmelze ist dunkelrot. Silbernitratlösung wirkt unter Pseudomorphose ein. Das *Thiosulfat* bildet orangegelbe, derbe, domatische Prismen vom Schmp. um 100°.

Hexacyanoferrat(II): Aus braunroter Lösung erscheinen bei 0° schön lavendelblaue Rhomboeder von hell blaugrünem Strich. Verlust bei 20° i. Vak. und Wiederaufnahme: 4.8% entspr. 4 H₂O; danach ist die Farbe hell graugrün. Das Salz schmilzt bei etwa 116–119° unter Aufschäumen.



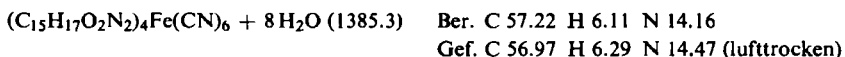
Das Salz gibt exakte *Pseudomorphosen* mit Kobaltsulfatlösung. Das Cu^{II}-Ion wandert mit violettbrauner Farbe ein.

Das *m-Nitrophenacyl-phenyl-dimethyl-ammoniumjodid* bildet Drusen dunkelgelber, kurzer, nadelförmig zugespitzter Prismen vom Schmp. 160–161°; die Schmelze ist tiefrot. Das Jodid wird durch heißes Tetrachloräthan in nicht untersuchter Weise verändert, ebenso bei längerem Liegen, wobei u. a. große farblose Prismen erkennbar sind. Das Salz gibt mit Silbernitratlösung keine erkennbaren Pseudomorphosen.

p-Nitrobenzyl-phenyl-dimethyl-ammoniumbromid: Aus 2.2 g *p-Nitrobenzylbromid* durch 3 stdg. Erwärmen mit 1.3 ccm *Dimethylanilin* auf 40–50°, evtl. in Dimethylformamid; aus Alkohol und etwas Äther kristallisieren Rhomboeder und Rautenblättchen vom Schmp. 151–152°.

Das *Jodid* bildet zitronengelbe, große Rautenblätter vom Schmp. 138–139°.

Hexacyanoferrat(II) (XIII): Aus der konz., wäbr. Lösung des Bromids mit konz. Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung oder nach dem „Hydrogencarbonat-Verfahren“⁴⁵⁾ gewonnen, bildet hellviolette, flache, gerade Prismen eines *Oktahydrats* vom Schmp. um 110° (unter Aufschäumen).



Das Salz zeigt schnelle und exakte Pseudomorphosen mit Kobaltsulfatlösung und den Lösungen anderer Schwermetallsalze.

⁴⁴⁾ Ein Teil der im folgenden aufgeführten offenen Ammoniumbromide wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. W. HEFFE^{**)} dargestellt, der sie in anderem Zusammenhang studiert.

⁴⁵⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83, 40 [1950].

m-Nitrobenzyl-phenyl-dimethyl-ammoniumbromid, ebenso wie das voranstehend beschriebene Bromid dargestellt, bildet aus Alkohol schiefe, sechsseitige Blättchen vom Schmp. 138–139°.

Jodid: Blassgelbe schmale, getrocknet cremefarbene Blättchen vom Schmp. 147°.

Das *Hexacyanoferrat* (II) ist aus dem Bromid nach dem „Hydrogencarbonat-Verfahren“⁴⁵⁾ erhältlich: hellviolette, gerade Prismen, die bei 110° unter Aufschäumen schmelzen. Das bei 20° getrocknete Salz ist hellgrau.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1349.3) Ber. C 58.75 H 5.98 N 14.54
Gef. C 58.58 H 6.08 N 14.90 (lufttrocken)

p-Bromphenacyl-phenyl-dimethyl-ammoniumbromid: Aus den Komponenten durch Erwärmen in wenig Alkohol in guter Ausbeute: aus Wasser kristallisieren kurze, schmale Prismen des *Monohydrats* (Verlust beim Trocknen 5%, ber. für 1 H₂O 4.3%); Schmp. (getrocknete Substanz): 145.5° unter Gasentwicklung; die Schmelze ist gelb. Das *Jodid* bildet große, farblose, spindelförmige Prismen vom Schmp. 130°; es zeigt gute Pseudomorphosen mit Silbernitratlösung.

Das *Hexacyanoferrat* (II) fällt aus nicht zu konzentrierter, warmer Lösung des Bromids mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung in Drusen rosener, kleiner Prismen vom Schmp. 118–121° (Gasentw.).

$(\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ONBr})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (1632.9) Ber. C 51.49 H 5.18 N 8.58
Gef. C 51.68 H 5.23 N 9.04 (lufttrocken)

Das Salz zeigt die typischen Pseudomorphosen mit Schwermetallsalz-Lösungen.

Diphenacyl-dimethyl-ammoniumjodid: In Wasser wenig lösliche, weiße Blättchen vom Schmp. 171°, Schmelze rot. Das Salz löst sich kaum in Methylenchlorid, gut mit gelber Farbe in Tetrachloräthan. Es zeigt gelbrote Lumineszenz im UV-Licht.

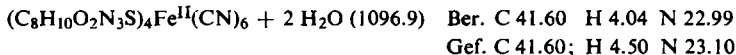
Hexacyanoferrat (II): Aus dem Bromid vom Schmp. 159–161° kristallisieren mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung bei 0° orangefarbene, derbe Rhomboeder des *Dodekahydrats*, das i. Vak. bei 20° in 2 Stdn. 12%, in 16 Stdn. insgesamt 15% verliert (ber. für 12 H₂O 13.9%) und dabei violettbraun erscheint. Es zeigt sehr exakte Pseudomorphosen mit Kobaltsulfatlösung; das Co^{II} ist dann rasch durch Cu^{II} ersetzbar, wobei die nun braunen Kristalle durchsichtig und klar bleiben. Beim Liegen an der Luft verwittert es in einigen Tagen, manchmal schon nach wenigen Stunden, unter Pseudomorphose zum stabilen, violettbraunen *Oktahydrat*, das hell violettbraunen Strich zeigt. Das Oktahydrat entsteht unmittelbar, wenn man die Komponenten bei 20°, statt bei 0°, zusammengibt. Es verliert i. Vak. in 5 Stdn. bei 20° 8.6%, wobei es hellviolett wird, bei 40–50° noch mehr; an der Luft verschmiert es danach.

$(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (1485.5) Ber. C 63.06 H 6.51 N 9.43
Gef. C 62.79 H 6.33 N 9.72 (lufttrocken)

p-Nitrobenzyl-thiuroniumbromid: 7.6 g *Thioharnstoff* und 21.6 g *p*-Nitrobenzylbromid (je 0.1 Mol) in 90 ccm Aceton + 10 ccm Alkohol erhitzt man 1 Stde. auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisieren 26.7 g + 0.3 g (94.4% d. Th.) Salz aus. Heißes Wasser löst um zu großen, rhombischen Blättern und domatischen Prismen von bitterem Geschmack, Schmp. 204–205° (Gasblasen).

Das *Jodid* bildet große rhombische Blättchen aus 10 Tln. Wasser vom Schmp. 172–173°, vorher sinternd; die Schmelze ist hell orange. Das *Selenocyanat* bildet farblose, sehr wenig lösliche schmale Blättchen vom Schmp. etwa 120°, Schmelze tiefrot.

Hexacyanoferrat(II): Das durch Fällen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung erhaltene Salz bildet aus 100 Tln. Wasser (blaßrote Lösung!) violettstichig braune, kupferglänzende, große Blätter, die sehr gute Pseudomorphosen mit Schwermetallsalz-Lösungen zeigen. Sie zersetzen sich oberhalb von 170°, ohne zu schmelzen. Beim Trocknen zwischen 20 bis 60° verliert das Salz 2 Moll. Kristallwasser, die beim Liegenlassen an der Luft wieder aufgenommen werden (ber. 2 H₂O:3.3%, gef. Verlust und Wiederaufnahme 3.5%). Der Gehalt von nur 2 H₂O ist bei Hexacyanoferraten(II) ungewöhnlich.

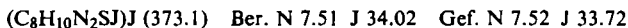


m-Nitrobenzyl-thiuroniumbromid entsteht wie die *p*-Nitro-Verbindung und bildet aus 3 Tln. Wasser derbe Prismen vom Schmp. 198–201°.

Das *Jodid* bildet aus Wasser hauchgelbe, nadeldünne Prismen und Blättchen vom Schmp. 169–170° (Schmelze ist hellgelbrot); das Salz zeigt bis 90° keinen Verlust.

Das *Nitrat* bildet in Wasser schwerlösliche, rechtwinklige Tafeln. Das *Hexacyanoferrat(II)* kristallisiert in gelbroten, zweigförmig verwachsenen Täfelchen, die sich oberhalb von 170° zersetzen, ohne zu schmelzen. Das Salz zeigt normale, exakte Pseudomorphosen, etwa mit Kobaltsulfatlösung.

p-Jodbenzyl-thiuroniumbromid, aus den Komponenten in Aceton oder in Alkohol in quant. Ausbeute gewonnen, bildet aus 8 Tln. Alkohol rhombische Tafeln vom Schmp. 224–225°. *Nitrat* und *Sulfat* sind besonders schwer löslich. Das *Jodid* bildet farblose, schiefechseckige Tafeln aus Wasser vom Schmp. 218–219°; die Schmelze ist rotbraun.



Das *Hexacyanoferrat(II)*, durch Fällen der verdünnten, wäßr. Lösung des Bromids mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung gewonnen, bildet farblose, sechsseitige Tafeln, die sich um 150° zersetzen ohne zu schmelzen und die gute Pseudomorphosen mit Kobaltchlorid-, Uranyl nitrat- usw. -lösungen zeigen. Mit Kupfer(II)-acetatlösung erfolgen die Pseudomorphosen nur sehr langsam. Das grüne Pseudomorphat mit Kobaltsalzlösungen wird später violettblau.