

**166. Molekulare Resonanzsysteme VIII.  
Zwischenprodukte bei der Aufspaltung des Pyridins.  
Ein langkettiger einfacher Polymethinfarbstoff**

von G. Schwarzenbach und Rolf Weber.

(2. XI. 42.)

I. Man ist heute allgemein davon überzeugt, dass für das Absorptionsspektrum eines organischen Farbstoffes diejenigen Valenzelektronen verantwortlich sind, welche den mesomeren Zustand der Farbstoffmolekel bedingen<sup>1)</sup>. Diese Erkenntnis wirft ein neues Licht auf die Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Struktur. Wir haben heute nicht mehr nach der „richtigen“ Konstitution einer Farbstoffmolekel zu suchen, sondern wir haben nach dem Einfluss zu fragen, den die verschiedenen möglichen Grenzformeln, welche am Mesomeriezustand beteiligt sind, auf das Absorptionsspektrum ausüben. Der Eine von uns hat an der Herbsttagung 1940 der Deutschen Bunsengesellschaft dargelegt, wie man diese Fragen empirisch beantworten kann und wie die Farbbregeln einer neuen, empirischen Farbtheorie etwa lauten könnten<sup>2)</sup>. Wichtig ist es dabei, die Farbstoffe nach der Zahl der möglichen Grenzstrukturen einzuteilen.

1. Farbstoffe, bei denen eine einzige Grenzstruktur alle andern an Wichtigkeit überragt: Polyentyp.

2. Farbstoffmolekeln mit zwei gleichwertigen Grenzstrukturen: Cyanintyp.

3. Farbstoffe mit drei und mehr als drei gleichwertigen Grenzstrukturen: Fuchsintyp, Aurintyp u. a. m.

Diese Klassen sind zugleich diejenigen, die man erhält, wenn man die Farbstoffe nach der Zahl ihrer auxochromen Gruppen einteilt. Die Farbstoffe der Klasse 1 enthalten keine oder eine auxochrome Gruppe, diejenige der Klasse 2 zwei gleichwertige auxochrome Gruppen und die Klasse 3 mehr als zwei gleichwertige auxochrome Gruppen. Man wird aus der Definition sofort erkennen, dass es zwischen diesen Gruppen kontinuierliche Übergänge geben muss. Gehen wir von einem Stoff vom Polyentyp aus, bei dem eine Grenzstruktur stark überwiegt und lassen allmählich eine zweite Grenzstruktur immer wichtiger werden, bis sie schliesslich in bezug auf Energie (Stabilität) der ersten Grenzstruktur gleichwertig wird, so

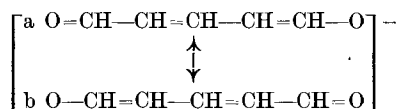
<sup>1)</sup> Bury, Am. Soc. **57**, 2115 (1935); Eistert, Z. angew. Ch. **49**, 33 (1936); Schwarzenbach, Helv. **20**, 490 (1937); G. N. Lewis, Chem. Rev. **25**, 273 (1939); Pauling, Proceed. National Acad. Sc. Washington **25**, 577 (1939); Th. Förster, Z. physikal. Ch. [B] **44**, 287 (1938), Z. El. Ch. **45**, 566 (1939); **47**, 50 (1941).

<sup>2)</sup> Schwarzenbach, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

sind wir langsam vom Polyentyp zum Cyanintyp übergegangen. Die vorderste Bande des Absorptionsspektrums verschiebt sich dabei zu immer längeren Wellen, um dann wieder umzukehren, wenn die zweite Grenzstruktur an Wahrscheinlichkeit die erste übertrifft. Wir haben diese Erscheinung als Einfluss der Symmetrie der mesomeren Partikel auf das Absorptionsspektrum bezeichnet<sup>1)</sup>. Die Symmetrie bezieht sich dabei auf die relative Energie (Stabilität) der Grenzformen zueinander. Farbstoffe vom Cyanintyp sind vollkommen symmetrisch und solche vom Polyentyp extrem unsymmetrisch. Bei den Molekeln vom Cyanintyp finden wir auch eine besonders grosse Resonanzenergie, die sich auf die Beständigkeit der Partikel auswirkt. Die symmetrisch gebauten Partikel vom Cyanintyp sind deshalb nicht nur bei besonders langen Wellen absorbierend, sondern sie sind auch stabiler als entsprechende Stoffe vom Polyentyp<sup>2)</sup>.

Der Übergang vom Polyentyp (Grenzform a stabiler als Grenzform b) zum Cyanintyp (a identisch mit b) und wieder zum Polyentyp (b stabiler als a) ist am schönsten bei einigen Indophenolen und Indaminen zu demonstrieren<sup>3)</sup>. Doch ist auch dieses Beispiel nicht ganz einfach, indem die Doppelbindungskette zwischen den beiden Auxochromen Ringe enthält. Es scheint uns wichtig, den Übergang zwischen Polyentyp und Cyanintyp an einer noch einfacheren Molekel zu studieren, bei der die beiden auxochromen Gruppen an den Enden einer einfachen Atomkette mit konjugierten Doppelbindungen haften, wie es bei den Glutacon-dialdehyd-Derivaten der Fall ist.

II. Die beständigste Ionisationsstufe der Glutacon-dialdehyd-Derivate ist stets ein Salz, dessen organisches Ion eine mesomere Partikel mit zwei identischen Grenzformeln ist. So besitzt das Enolat des Glutacon-dialdehydes ein derartiges symmetrisches Anion:



während die Glutacon-aldimine und -anile (*Zincke'sche Basen*) in ihrer beständigsten und farbtiefsten Stufe Kationen der folgenden Art sind:

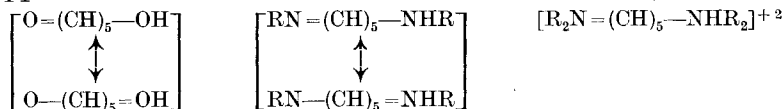


<sup>1)</sup> Auf die grosse Bedeutung der Symmetrie für das Verständnis der Lichtabsorption organischer Farbstoffe haben auch einige amerikanische Forscher hingewiesen: *Brooker, Sprague, Smith* und *G. L. Lewis*, *Am. Soc.* **62**, 1116 (1940); **63**, 3192, 3203, 3214 (1941).

<sup>2)</sup> *Schwarzenbach* und *Ott*, *Helv.* **20**, 627 (1937).

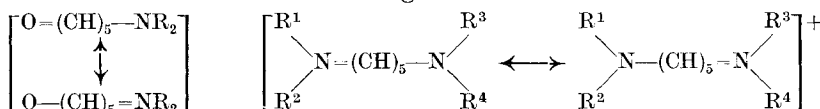
<sup>3)</sup> *Schwarzenbach*, *Z. El. Ch.* **47**, 40 (1941).

Zugabe von Säure bzw. von Lauge führt diese Salze in unsymmetrische, fast farblose Körper über, bei denen sich die auxochromen Gruppen um ein Proton voneinander unterscheiden<sup>1)</sup>.



Es sind instabile Farbstufen, die sich durch Polymerisation oder Hydrolyse rasch verändern und meist nicht in Substanz fassbar sind.

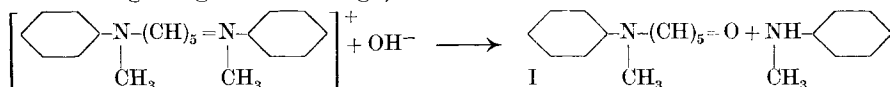
Die synthetischen Versuche dieser Arbeit hatten das Ziel, Körper zu gewinnen, welche weniger unsymmetrisch gebaut sind und am Ende der Polymethinkette einen Sauerstoff und einen Aminrest oder zwei verschiedene Aminreste tragen:



Derartige Stoffe stehen zwischen dem Polyentyp und dem Cyanintyp und ihr spektrales Verhalten wäre deshalb von besonderem Interesse.

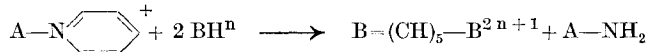
III. Für die Herstellung der zuletzt genannten Derivate kommen prinzipiell zwei Wege in Betracht. Man kann erstens von symmetrisch gebauten Glutacon-dialdehyd-Derivaten ausgehen und darin eine der auxochromen Gruppen durch eine andere ersetzen. Zweitens kann man versuchen, die Pyridiniumsalze, aus denen die Glutacon-dialdehyd-Derivate stets gewonnen werden, mit zwei verschiedenen Basen umzusetzen.

Auf dem ersten Weg entsteht das Methyl-mono-anil I des Glutacon-dialdehydes, der einzige für unsere Zwecke brauchbare Körper, der in der Literatur beschrieben ist, aus dem entsprechenden Dianil durch sorgfältige Verseifung<sup>2)</sup>.



Die Anwendung dieser Methode auf andere Dianile und Diimide des Glutacon-dialdehydes hat uns bisher keine weiteren kristallisierten Körper der gewünschten Art geliefert.

Der zweite Weg muss von solchen Pyridiniumsalzen ausgehen, welche am Stickstoff eine stark acidifizierende Gruppe A tragen und deshalb von basischen Agenzien leicht aufgespalten werden. Der Umsatz mit einem basischen Stoff der allgemeinen Formel  $\text{BH}^n$  ( $n =$  Ladung), erfolgt dann nach dem Schema:

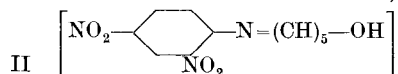


<sup>1)</sup> Diss. Reinhard Sulzberger, Zürich 1942.

<sup>2)</sup> Zincke, A. 338, 127 (1905).

Die gebräuchlichsten acidifizierenden Substituenten des Pyridiniumions sind: Dinitrophenyl<sup>1)</sup>, Cyan<sup>2)</sup>, Sulfo<sup>3)</sup> und Chlorsulfo<sup>4)</sup>. Daneben sind noch viele andere untersucht worden<sup>5)</sup>. Das Pyridiniumsalz braucht dabei nicht unbedingt in Substanz isoliert zu werden. So arbeitet man z. B. nicht mit dem schwer fassbaren N-Cyanpyridiniumbromid, sondern einfach mit einem Gemisch von Bromcyan und Pyridin.

Es fragt sich nun, ob man ein und dasselbe Pyridiniumion mit zwei verschiedenen Basen umsetzen kann. Ausgehend von Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid sollte dies leicht möglich sein, da man hier Zwischenprodukte bei der Aufspaltung erhalten kann, nämlich das Dinitro-mono-anil des Glutacon-dialdehydes II<sup>6)</sup> und die entsprechenden aliphatischen und aromatischen Aldimine<sup>7)</sup>.



Diese Zwischenstufen eignen sich aber deshalb nicht für unsere Farbstudien, weil die Nitrogruppen eine stark chromophore Wirkung ausüben. Es ist uns nicht gelungen, die Dinitroanilingruppe durch eine andere Base zu ersetzen, ohne gleichzeitig die am andern Ende der Polymethinkette sitzende Gruppe mit auszutauschen, so dass stets wieder symmetrisch gebaute Glutacon-diimide entstanden.

So sind wir zum Cyan-pyridiniumsalz als Ausgangsmaterial übergegangen. Ein Gemisch von Bromcyan und Pyridin lässt sich mit aromatischen Aminen glatt zu den symmetrisch gebauten Dianilen umsetzen. Zwischenprodukte dieses Umsatzes sind nie beschrieben worden. Der Umsatz des Gemisches von Bromcyan und Pyridin mit aliphatischen Basen wird im Schrifttum nirgends erwähnt, da er offenbar einfach zu Cyanamiden führte. Um diesen Reaktionsweg, also die direkte Vereinigung des verwendeten Amins mit dem Cyan, zu vermeiden, haben wir das Gemisch von Bromcyan und Pyridin mit einem Ammoniumsalz, nämlich mit Diäthylammonium-perchlorat, umgesetzt. Dabei fassten wir bald ein fast farbloses, salzartiges Kristallinat, dessen Bildung auf den Mechanismus der Pyridinaufspaltung ein neues Licht wirft und das sich leicht in brillante Farbstoffe überführen lässt, die für die Frage nach den Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe wichtig sind. Das ursprüngliche Ziel, die Herstellung von unsymmetrischen Glutacon-dialdehyd-Derivaten ist also nicht erreicht worden, dafür erhielten wir aber einige andere Produkte,

<sup>1)</sup> Zincke, A. **330**, 367 (1904).

<sup>2)</sup> König, J. pr. [2] **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904).

<sup>3)</sup> Baumgarten, B. **59**, 1168 (1926).

<sup>4)</sup> Baumgarten, B. **57**, 1624 (1924).

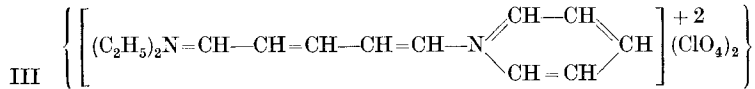
<sup>5)</sup> Reitzenstein und Breuning, J. pr. [2] **83**, 97 (1911).

<sup>6)</sup> Zincke, A. **330**, 362 (1904).

<sup>7)</sup> Zincke und Würker, A. **341**, 369 (1905).

welche im Lichte der erwähnten Farbtheorie gleichfalls wertvolle Modelle darstellen.

IV. Das erwähnte Krystallisat besitzt die Zusammensetzung  $\{C_{14}H_{20}N_2(ClO_4)_2\}$  und erwies sich als ein Diperchlorat mit einem Kation der folgenden Konstitution III:



dessen Bildung aus Pyridin und Diäthylammonium-perchlorat in alkoholisch-ätherischer Lösung nicht unverständlich ist. Das reaktionsfähige Cyan-pyridiniumion wird dabei durch ein Mol Pyridin und ein Mol Diäthylamin aufgespalten, welche die beiden basischen Partikel  $BH^n$  der Reaktionsgleichung S. 1630 darstellen. Neben III entsteht offenbar Cyanamid.

Die Konstitution des Kations III folgt aus verschiedenen Umsetzungen:

a) Die Partikel ist ein Diäthylaldimid, dessen Imidogruppe leicht hydrolytisch gespalten werden kann. Diese Spaltung erfolgt schon bei der Krystallisation des Salzes aus Wasser. Dabei entsteht ein anderes, ebenfalls fast farbloses Salz mit dem Kation VI, dessen Analyse die Zusammensetzung  $\{C_{10}H_{10}NO(ClO_4)\}$  ergibt. Um diese Hydrolyse zu vermeiden, muss das Salz mit III aus starker Perchlorsäure umkrystallisiert werden.

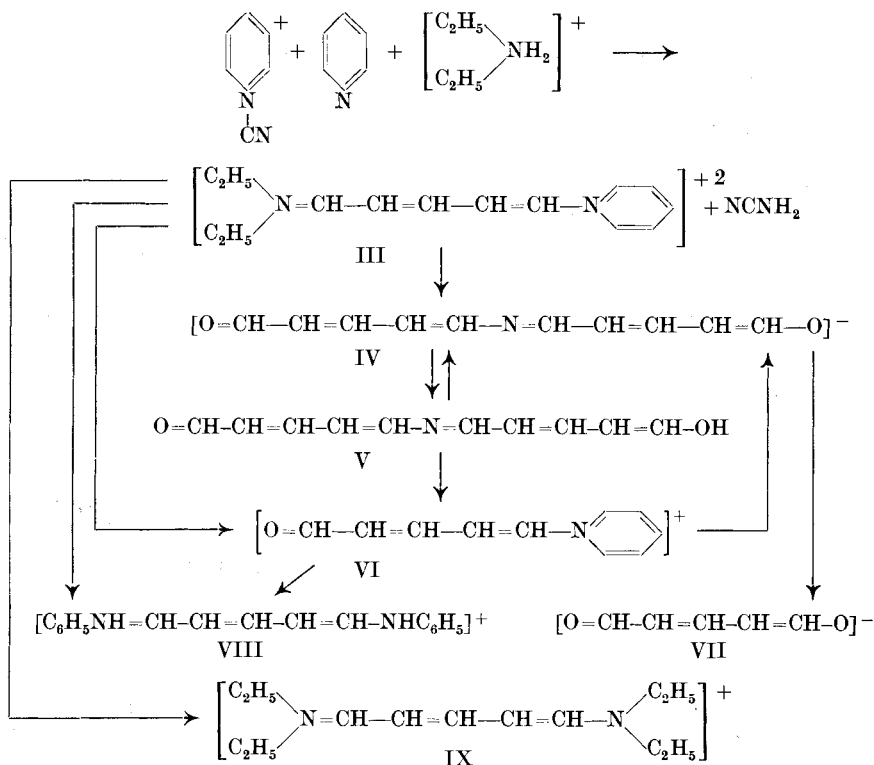
Sowohl das Kation III als auch das Kation VI sind Pyridiniumionen, die am Stickstoff einen acidifizierenden Substituenten tragen und sich deshalb beide leicht zu Glutacon-dialdehyd-Derivaten aufspalten lassen.

b) Mit Alkalihydroxyd entsteht aus III und aus VI, in beiden Fällen über das rote Anion IV, in langsamer Reaktion<sup>1)</sup>, das Enolat des Glutacon-dialdehydes VII. Durch alkalimetrische Titration des Destillates des alkalischen Gemisches an der Wasserstoffelektrode wurde gefunden, dass dabei pro Formelgewicht  $\{C_{14}H_{20}N_2(ClO_4)_2\}$  zwei Mole Base entstehen, wahrscheinlich ein Mol Diäthylamin und ein Mol Ammoniak. Es geht dies daraus hervor, dass die Titrationskurve die Neutralisationsgebiete oberhalb  $p_H = 8$  zeigt, so dass das Destillat also kein Pyridin enthalten kann. Auch konnte die Base Diäthylamin in diesem Destillat durch Überführen in das entsprechende Toluolsulfamid nachgewiesen werden.

c) Erwärmt man das Diperchlorat mit dem Kation III mit Anilin, so entstehen pro Formelgewicht 2 Mole des wohlbekannten Dianils VIII.

<sup>1)</sup> In n. NaOH ist bei 20° die Intensität des Rot (herrührend von IV) nach einer Stunde auf die Hälfte gesunken.

d) Beim Behandeln von III mit wasserfreiem Diäthylamin entsteht das ebenfalls gut bekannte Perchlorat mit dem Kation IX.



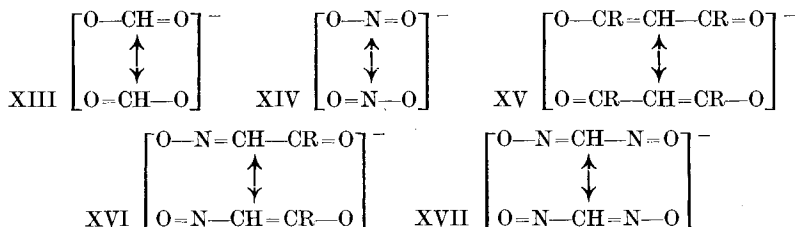
e) Interessant ist der leichte Übergang von III und VI in Farbstoffe mit einer 13-gliedrigen linearen Atomkette. Es sind darin zwei 5-gliedrige C-Ketten durch ein N-Atom untereinander verbunden. So entsteht in der Kälte mit Alkalihydroxyd das tiefrote Anion IV, dessen Lösung eine sehr schmale und kräftige Absorptionsbande im Grün (5520 Å) aufweist. Säuert man die rote Lösung an, so wird sie gelb und wenn genügend konzentriert gearbeitet wird, erhält man leicht ein Krystallisat von der Zusammensetzung  $\{ \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \}$  und offenbar der Konstitution V. Die tiefgelbe Lösung dieses Farbstoffes wird beim Stehen oder kurzen Erwärmen wiederum beinahe farblos. Dabei bildet sich das Kation VI, dem wir schon begegnet sind, denn erneutes Zugabe von Alkali liefert wieder das rote Anion IV. Der Übergang von V in VI liefert ein Hydroxylion und in der Tat kann man leicht zeigen, dass während der Entfärbung der gelben Lösung eine  $\text{p}_\text{H}$ -Erhöhung eintritt.

Diese Umsetzungen mit Alkali, Anilin und Diäthylamin, die teilweise quantitativ verfolgt wurden, sowie die Analysenwerte der Perchlorate mit den Ionen III und VI und des Farbstoffes V, lassen



mit ebenfalls 6 Doppelbindungen, die vorderste Bande bei etwa 6500 Å zeigen würde. Unser Anion IV absorbiert hingegen bei kürzerer Wellenlänge (5520 Å). Der Ersatz der mittelständigen CH-Gruppe durch N hat also eine stark hypsochrome Verschiebung zur Folge. Diese kann an Hand der neuen Farbgeln vorhergesagt werden. Das mittelständige N-Atom in IV ist nämlich nicht einfach ein Glied der Resonanzkette, sondern es ist eine neue auxochrome Gruppe, da sein einsames Elektronenpaar eine neue Grenzstruktur, nämlich c, ermöglicht. In c erscheint die lange Resonanzkette unterbrochen. Eine dritte auxochrome Gruppe wirkt aber immer dann hypsochrom, wenn sie eine neue Grenzstruktur mit kürzerer Resonanzkette ermöglicht<sup>1)</sup>, was das mittelständige N-Atom in IV nun in der Tat tut.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass der Ersatz von CH durch N nicht immer hypsochrom, sondern häufig stark bathochrom wirkt. Nicht alle CH-Gruppen der Polymethinkette würden beim Ersatz durch N denselben Effekt erzeugen. Numerieren wir die CH-Gruppen in XII fortlaufend, so können wir vorhersagen, dass beim Ersatz der Gruppen 1, 3, 5, 7, 9 und 11 durch N eine bathochrome und beim Ersatz der Gruppen 2, 4, 6, 8 und 10 eine hypsochrome Änderung des Absorptionsspektrums eintreten würde. An den erstgenannten Stellen kann nämlich das einsame Elektronenpaar des N-Atoms nicht am Mesomeriezustand der Partikel teilnehmen und kann keine neue Grenzstruktur wie c (Formel IV) ermöglichen. Als einfaches Glied einer Resonanzkette wirkt aber erfahrungsgemäss der Ersatz von CH durch N immer bathochrom. Beispiele einer derartigen bathochromen Wirkung des Ersatzes von CH durch N haben wir beim Vergleich von Formiat XIII (Absorptionsbande:  $\lambda = 2000 \text{ \AA}^2$ ) mit Nitrit XIV ( $\lambda = 3540 \text{ \AA}^3$ ) und wiederum beim Vergleich von Acetylacetonat XV (farblos) mit dem Salz des Isonitrosoacetons XVI (gelb) und dem Salz der Nitrosolsäure XVII (blau).



Eine hypsochrome Verschiebung treffen wir beim Vergleich des Salzes von Dihydro-resorcin mit demjenigen des Glutarimides, wofür in einer nächsten Abhandlung Belege beigebracht werden sollen.

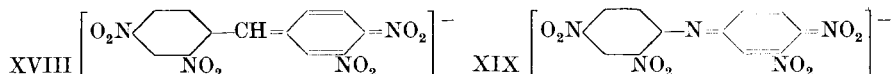
<sup>1)</sup> Schwarzenbach, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

<sup>2)</sup> Tabellen Landolt-Börnstein.

<sup>3)</sup> Kortüm, Z. physikal. Ch. [B] **43**, 418 (1939).



Wie mir Prof. *Wizinger* mitteilt, ist der bald bathochrome und bald hypsochrome Effekt des Ersatzes von CH durch N auch in der Farbstoffchemie bekannt. So ist das Alkalisalz vom Tetranitrodiphenylamin (Anion XIX) orange und absorbiert also bei kürzeren Wellen als das blaue Alkalisalz von Tetranitrodiphenylmethan (Anion XVIII).



Die durch N ersetzte CH-Gruppe ist dabei das 6. Glied der Resonanzkette, wenn man als auxochrome Gruppen die O-Atome der p-ständigen Nitrogruppen betrachtet und das 4. Glied, wenn man die O-Atome der o-ständigen Nitrogruppen betrachtet. Demgegenüber absorbieren die Indophenole XXI bei längeren Wellen<sup>1)</sup> als die entsprechenden Diphenylmethanfarbsalze XX.



Hier ist das durch N ersetzte Glied das 5. der Resonanzkette.

Der Farbstoff V (S. 1633) löst sich nicht nur mit roter Farbe in Alkalihydroxyd, sondern auch mit leuchtend roter Farbe in konz. Schwefelsäure. Wir haben also hier ein weiteres der vielen Beispiele des periodischen Farbwechsels beim Durchlaufen der  $p_H$ -Skala<sup>2)</sup>. In der sauren Lösung haben wir die Existenz eines Kations mit demselben Symmetriegrad wie IV anzunehmen, wobei an den Enden der Resonanzkette zwei Hydroxylgruppen sitzen.

### Experimenteller Teil.

#### 1. 1-Diäthylimidonium-5-pyridinium-glutacondialdehyd-diperchlorat (Diperchlorat mit dem Kation III).

Nach der Reaktionsgleichung S. 1633 bildet sich III aus zwei Molen Pyridin, einem Mol Bromcyan und einem Mol Diäthylammonium-perchlorat. Bei den ersten Versuchen wurden diese drei Reaktionskomponenten im Molverhältnis 1 : 1 : 1 angewandt. Auch nach der Aufklärung der Konstitution und der Bildungsgleichung wurde diese empirisch gefundene Arbeitsvorschrift beibehalten, da damit grössere Ausbeuten erzielt wurden. Wendet man mehr Pyridin an, so enthält das Reaktionsprodukt mehr Pyridinium-perchlorat, von dem es nur schwer getrennt werden kann.

a) Zu einer Suspension von 3,5 g Diäthylammonium-perchlorat in 10 cm<sup>3</sup> Äther wurden 1,6 g Pyridin und 10 cm<sup>3</sup> einer zweimolaren

<sup>1)</sup> *Schwarzenbach, Mohler und Sorge, Helv. 21, 1636 (1938).*

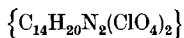
<sup>2)</sup> *Schwarzenbach und Ott, Helv. 20, 627 (1937); Schwarzenbach, Z. El. Ch. 47, 40 (1941).*

Lösung von Bromcyan in Äther gegeben. Nach 10 bis 20 Minuten werden die festen braunen Brocken abfiltriert und ausgepresst. Ausbeute roh 1,8 g, nach dem Umkrystallisieren aus Perchlorsäure etwa 1 g.

b) Das Salz mit III kann auch als Niederschlag aus einem einphasigen System erhalten werden, wenn man die alkoholische Lösung des Diäthylammonium-perchlorates (86 g in 240 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol) mit Pyridin (40 g) und ätherischer 2-m. Bromcyanlösung (250 cm<sup>3</sup>) versetzt. Nach Zugabe von Äther erhält man eine krystallisierte Fällung, die nach dem Absaugen sofort aus 2-n. Perchlorsäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird (Ausbeute 60 g). Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Perchlorsäure wurde ein fast farbloses Salz erhalten, unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und auch ziemlich schwer löslich in Wasser. Das Salz verpufft in der Flamme wie viele organische Perchlorate und zersetzt sich im Schmelzröhrchen bei etwa 200°.

Das Perchlorat mit dem Kation III wird wohl leicht krystallin erhalten, aber die Produkte enthalten fast immer Pyridinium-perchlorat als Verunreinigung. Das hat die Konstitutionsaufklärung erheblich verzögert, da das Pyridinsalz nicht durch Krystallisation entfernt werden kann.

Es zeigte sich dann, dass verschiedene Produkte, bei welchen die Herstellungsbedingungen variiert worden waren, bei der Destillation mit Alkali verschiedene Mengen Pyridin lieferten und sogar pyridinfrei sein konnten. Wenn das Salz Pyridinium-perchlorat enthält, so gelingt es nur durch Überführen in das Pikrat dieses zu entfernen. Wegen der grossen Reaktionsfähigkeit des Pyridinium-imidonium-diperchlorates muss dabei ganz in der Kälte gearbeitet werden. Eine kalt gesättigte Lösung wird mit Pikrinsäurelösung versetzt, der entstehende Niederschlag des Pikrates filtriert und mit kalter konz. Salzsäure angerührt, die ausfallende Pikrinsäure durch eine Glasfritte filtriert, das Filtrat im Vakuum etwas eingengt und mit Natriumperchlorat versetzt. So erhält man Krystalle, welche beim Versetzen mit Alkali keinen Pyridingeruch mehr zeigen. Für die Elementaranalyse wurden derart gereinigte Salze oder solche verwendet, welche bei der Herstellung pyridinfrei angefallen waren.



Ber. C	40,50	H	4,85	N	6,75	Cl	17,05%
Gef. „	40,53; 40,67; 40,38	„	4,93; 4,48; 4,95	„	6,90; 6,77; 6,76	„	17,3; 17,46%

Bei der Destillation des Salzes aus alkalischer Lösung in einer Apparatur, wie sie für die Mikrostickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* verwendet wird, entstanden aus 0,100 g Substanz  $4,90 \times 10^{-4}$  Mole Aminbase, entsprechend 6,85% Stickstoff. Das Destillat enthielt dabei kein Pyridin, welches sich bei der potentiometrischen Titration durch ein Puffergebiet zwischen p<sub>H</sub> 4 und 6 zu erkennen gegeben hätte.

Der gesamte Stickstoff der Substanz war also in Form von Ammoniak oder einer aliphatischen Aminbase übergegangen. Durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten Lösung des Destillates wurden die festen Hydrochloride gewonnen und diese mit Toluolsulfochlorid umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde dabei Toluolsulfon-diäthylamid krystallin erhalten, das mit einer Probe, hergestellt aus Diäthylamin, keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Zur Überführung in das Glutacondianil-perchlorat VIII wurden 0,2 g Diperchlorat mit Kation III mit einigen Tropfen Anilin befeuchtet und die Masse leicht erwärmt. Eine Probe zeigt nun mit Alkali die Bildung des roten Farbstoffanions IV nicht mehr. Ansäuern mit Essigsäure, verdünnen mit Wasser und Zugabe von Natriumperchlorat liefert krystallines Glutacondianil-perchlorat, wovon wir 0,29 g auswiegen konnten. Theoretisch sollten aus 0,2 g 0,37 g entstehen, wenn ein Kation III zwei Kationen VIII liefert.

Die Überführung von III in das Glutacon-diäthylidimid IX geschieht in gleicher Weise. Krystallisiertes Diperchlorat wurde mit wasserfreiem Diäthylamin versetzt. Es entsteht anfänglich eine dunkle Färbung, offenbar wegen Bildung von XI, die nach wenigen Minuten in ein helles Gelb übergeht. Die Lösung, welche beim Verdünnen entsteht, enthält nun das Kation IX, wie durch vergleichende Farbreaktionen mit Säure und Alkali sowie das Aussehen der Lichtabsorption im Gitterspektrographen leicht gezeigt werden kann.

## 2. 5-Pyridinium-glutacondialdehyd-perchlorat (Salz mit Kation VI).

Das Diperchlorat mit Kation III wurde in wenig Wasser heiss gelöst und die Lösung etwa 2 Minuten gekocht, wobei sie sich gelbbraun färbt. Beim Erkalten scheiden sich nun nicht mehr Blättchen (in solchen krystallisiert das Diperchlorat mit III), sondern dicke, langgestreckte Prismen aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser, unter Zusatz von wenig Perchlorsäure und Tierkohle erhält man leicht ein fast vollkommen farbloses Produkt vom Smp. 112 bis 113<sup>o</sup> (Zersetzung).

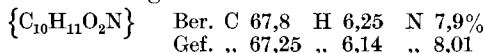
{C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> Cl}	Ber. C	46,2	H	3,98	Cl	13,64%
	Gef. „	46,68	„	4,21	„	13,50; 13,27%

Auch dieses Salz liefert mit Alkalihydroxyd das rote Anion IV, dessen Lösungen langsam ausbleichen zu dem charakteristischen Gelb-braun des Glutacon-dialdehyd-enolates. Es lässt sich auch in genau derselben Weise wie das Diperchlorat mit III in das Dianil-perchlorat VIII überführen.

## 3. 5-Aza-nona-1,3,5,7-tetraen-dialdehyd (Farbstoff V).

Zu einer kalt gesättigten Lösung des Diperchlorates mit III oder einer ähnlich konz. Lösung von VI wird 2-n. NaOH zugegeben, bis

die intensiv rote Farbe nicht mehr zunimmt. Ungeachtet einer eventuellen Ausscheidung von schwarzen Krystallen (offenbar des festen Enolates mit Anion IV) säuert man nun mit Eisessig an, wobei man die Mischung weiter kalt hält, eventuell unter Zugabe von Eis. In kleinen, aber wohlgeformten Nadeln fällt dabei der Farbstoff V aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert. Ockergelbes Pulver, das sich beim Erhitzen rasch dunkel färbt. Der Farbstoff ist in geringer Menge in Wasser löslich. Die schön gelbe Farbe der Lösung schlägt mit Alkali nach tief rot um. Mit konz. Schwefelsäure entsteht ein etwas lichter Rot. Beim Stehen oder kurzen Erwärmen wird die Lösung von V farblos unter vorübergehender Dunkelfärbung. Diese rührt davon her, dass beim Entfärbungsprozess das  $p_H$  der Lösung stark ansteigt und den Alkaliumschlag des Farbstoffes bewirkt. Die Entfärbung ist auf die Bildung von VI zurückzuführen (s. S. 1633). Auch die entfärbte Lösung wird mit Alkali wieder rot.



Der Eine von uns (R. W.) dankt der *Ges. f. Chem. Industrie* in Basel für einen Beitrag an seine Laboratoriumskosten.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

### 167. Recherches sur l'amidon XXIV. La composition de quelques espèces d'amidon

par Kurt H. Meyer et P. Heinrich.

(3. XI. 42.)

Dans la communication précédente<sup>1)</sup> nous avons discuté la composition de l'amidon de feuilles, de germes et de tubercules de pommes de terre. On constate des différences marquées entre la proportion de l'amylose et celle de l'amylopectine; ceci nous a amenés à étendre le domaine de nos recherches à l'étude des amidons de quelques autres plantes: les amidons commerciaux de *sagou* et de *tapioca* ainsi que l'amidon de *pois*. D'après les travaux de *Samec*, il fallait supposer que ce dernier fût particulièrement pauvre en amylose. Nous avons examiné finalement l'amidon d'une variété de maïs: le *waxy maize*, qui donne une coloration rouge avec l'iode et qui ne devrait donc pas contenir d'amylose.

Afin d'isoler l'amylose, nous avons employé précédemment la méthode d'extraction des grains entiers d'amidon pur par l'eau à 60—75°; mais comme il est très difficile de retirer des feuilles et des tiges des quantités suffisantes de grains d'amidon inaltérés, nous avons solubilisé la totalité de l'amidon par traitement au chlorure de calcium, et précipité l'amylopectine par électrodécantation (méthode de *Samec*)<sup>2)</sup>. Cette dernière méthode nous donnait des rendements

<sup>1)</sup> Helv. 25, 1038 (1942).

<sup>2)</sup> Helv. 25, 1041 (1942).