

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

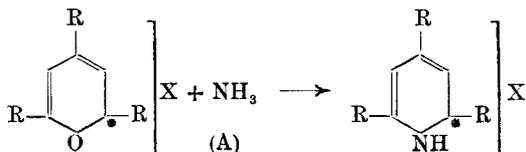
Arylierte Pyridine, IX

Von W. Dilthey und H. Dierichs

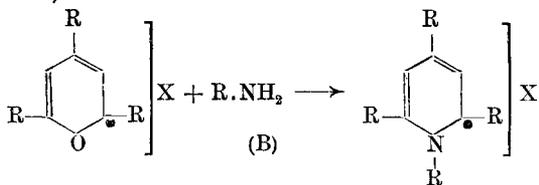
Mit einer Figur

(Eingegangen am 5. August 1935)

Die Untersuchung der Salze des einfachen mehr oder weniger arylierten Pyreniums wurde wesentlich gefördert durch die Leichtigkeit, mit welcher das ringgeschlossene Sauerstoffatom durch Stickstoff ersetzt werden kann (A), und Pyridiniumsalze entstehen¹⁾.



R kann aromatische wie aliphatische Reste bedeuten. Verwendet man an Stelle von Ammoniak ein primäres Amin, so erhält man die entsprechenden am Stickstoff alkylierten Pyridiniumsalze²⁾.



Auch hier kann R aliphatische oder aromatische Reste bedeuten. Während nun gezeigt wurde, daß die nach dem Schema A erhaltenen Pyridiniumsalze mit Alkalien glatt in

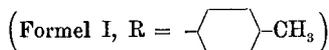
¹⁾ W. Dilthey, dies. Journ. [2] 94, 57 (1916); 102, 209 (1921); 111, 158 (1925).

²⁾ W. Dilthey, Ber. 55, 57 (1922).

Produkt der Formel Ia oder Ib nicht eigentümlich sein kann, vielmehr andeutet, daß der Ring eine Aufspaltung erlitten hat, etwa im Sinne der Formeln Ic oder Id. Ein Alkalisalz von Ic müßte nach den Erfahrungen von W. Dilthey und Mitarb. von gelbroter Farbe sein¹⁾, liefert doch die Pseudobase der Triphenylpyreniumsalze gelbrote¹⁾, die der Tetraphenylpyreniumsalze sogar violette Lösungen in alkoholischen Alkalien²⁾. Der direkte Beweis für die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes in der gelbroten, methylalkoholischen, alkalischen Lösung ließ sich erbringen durch Zusatz von Hydroxylamin, welches eine solche farbige Lösung, besonders in der Hitze, ziemlich rasch entfärbt, unter Bildung eines ganz leicht faßbaren Reaktionsproduktes, welches im Falle des 1(4-Methoxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumsalzes



in seiner Zusammensetzung dem zu erwartenden normalen Oxim von der Formel Ie entsprach. Im Falle des Tolyl-Vertreters dieser Reihe des 1(4-Methylphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniums



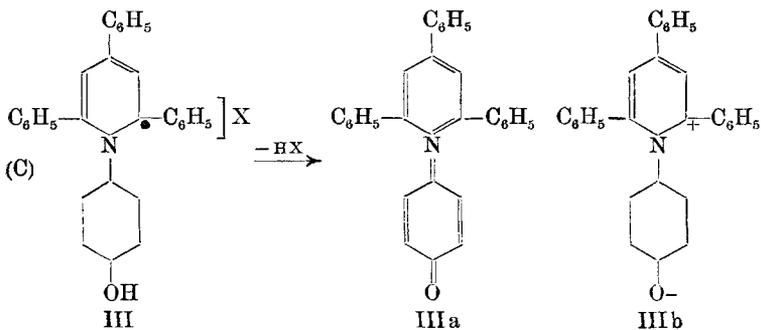
wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches eine Molekel Wasser mehr aufweist, als dem normalen Oxim zukommt, und somit vielleicht nur ein Hydroxylaminadditionsprodukt an die Keto- bzw. Enolform des offenen Ketons darstellt, etwa entsprechend der Formel If, ist es doch bekannt, daß ungesättigte aromatische Ketone manchmal Hydroxylamin an der Doppelbindung aufnehmen, wobei die Ketogruppe entweder mit einer zweiten Molekel NH_2OH in Reaktion tritt oder auch ganz unberührt bleibt. Auf die definitive Aufklärung der Konstitution dieses Hydroxylaminproduktes konnte verzichtet werden, da es hier im wesentlichen nur darauf ankam, zu zeigen, daß die gelbrote alkalische Lösung einen aufgesprengten Ring enthält. Dieser Beweis scheint erbracht. Er ist für das im folgenden Auszuführende von Wichtigkeit.

¹⁾ W. Dilthey, dies. Journ. [2] 94, 59 (1916).

²⁾ W. Dilthey u. Mitarb., Ber. 52, 2047 (1919).

Hauptinhalt dieser Arbeit ist nämlich die Untersuchung solcher 1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumsalze gegen Alkalien, die zunächst in 4-Stellung des am Stickstoff befindlichen Phenylkerns eine freie Hydroxylgruppe haben. Die Arbeit bildet, wenn auch zeitlich in großem Abstand, die direkte Fortsetzung der Untersuchungen von W. Dilthey und Mitarbeitern¹⁾, die das Verhalten von 1,2,6-Triphenyl-4-(4-oxy-phenyl)pyridiniumsalzen gegen Alkalien zum Gegenstand hatten.

Bei Übertragung dieser Reaktion auf N-(4-oxy-phenyl)-2,4,6-Triphenylpyridiniumsalze, die man durch Einwirkung von p-Aminophenol auf die Salze (z. B. Perchlorate, Jodide) des 2,4,6-Triphenylpyreniums leicht erhielt, ist eine glatte Säureabspaltung im Sinne folgenden Schemas C wenig wahrscheinlich, da ein IIIa entsprechender chinonimidartiger Körper nur unter der Annahme höherwertigen Stickstoffs möglich ist, wenn man nicht ein Radikal oder dipolartigen Stoff entsprechend Formel IIIb annehmen will.



Trotzdem trat die Reaktion äußerlich wenigstens unter den gleichen Farberscheinungen sofort ein. Versetzt man eine methylalkoholische Lösung von 1-(4-oxy-phenyl)2,4,6-Triphenylpyridiniumperchlorat mit wenig Alkali (Natriummethylat), so tritt sofort ein Farbumschlag ein; die fast farblose Lösung wird gelbrot. Man darf diese Lösung ruhig einige Minuten im gelinden Sieden halten, beim Abkühlen erhält man gelbrote Krystalle (Zugabe von wäßriger Lauge vermehrt die Ausscheidung), die, noch stark alkalihaltig, durch Umlösen aus

¹⁾ Ber. 55, 57 (1922); dies. Journ. [2] 107, 7, 108, 332 (1924).

Methanol gereinigt werden können, und dann den konstanten Schmp. 225° zeigen. Zu unserer Überraschung erwiesen sich die Krystalle jedoch noch stark chlorhaltig. Da auch wiederholtes Umkrystallisieren an einem Chlorgehalt von rund 4% nichts änderte, mußte angenommen werden, daß ein neues Perchlorat entstanden war, in dem auf einen Überchlorsäurerest zwei Basenreste kamen. Macht man sich eine Vorstellung von der Weise, wie sich ein solches Salz bilden kann, so findet man zwei Wege. Es könnten zwei Molekeln des weißen Salzes eine Molekel HClO_4 so verlieren, daß Wasserstoff und Überchlorsäurerest von zwei verschiedenen Salzmolekeln also intermolekular abgegeben werden, entsprechend der Gleichung



oder es könnten sich zunächst zwei Radikale IIIb bilden, die dann eine Molekel Perchlorsäure aufnahmen. In beiden Fällen wäre die Zusammensetzung des Salzes gleich, nämlich $[\text{C}_{58}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}_2]\text{ClO}_4$. Oder aber es würde sich die echte Base bzw. das Pyridanol bilden, das sich mit einer zweiten Molekel Salz zu einem basischen Salz vereinigen würde.



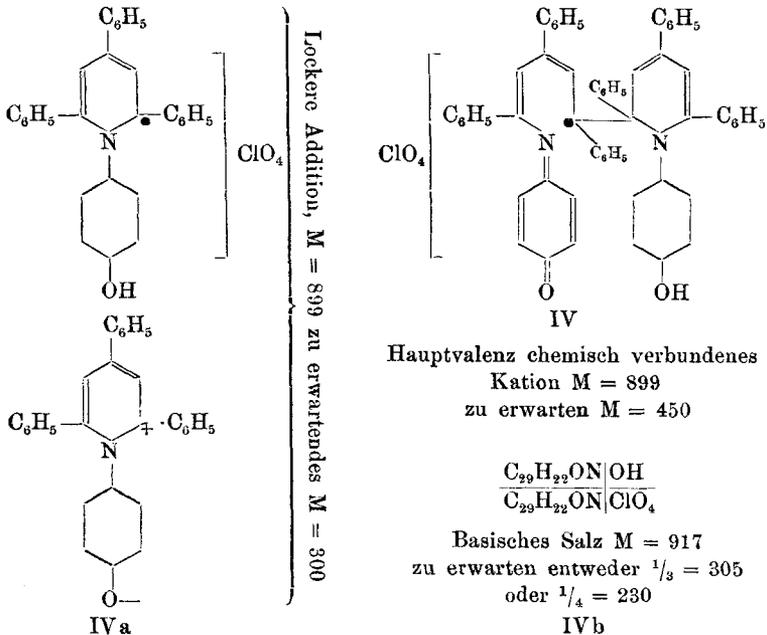
In diesem Falle wäre das rote Salz um eine Molekel Wasser reicher. Die Entscheidung über einen Mehr- oder Wenigergehalt einer Molekel Wasser ist deshalb nicht ganz leicht beizubringen, weil fast alle Salze der roten Reihe mit überschüssigem Wasser krystallisieren. Auch das Perchlorat enthält noch 1,5 Mol. Krystallwasser, die es über CaCl_2 oder P_2O_5 am besten im Vakuum abgibt, wobei die Farbe etwas dunkler rot wird¹⁾. Ein solches Salz erweist sich nach der C-H-Bestimmung als wasserfrei, d. h. von der Zusammensetzung



Nachdem durch Analyse die Zusammensetzung des Salzes ermittelt war, blieb die Frage nach der Konstitution des Kations zu untersuchen, wobei es zunächst darauf ankam, zu ermitteln, ob die beiden Basenreste in fester hauptvalenzchemischer Bindung etwa entsprechend der Formel IV oder in einer Art

¹⁾ An feuchter Luft wird 1,5 Mol. H_2O unter Hellerwerden wieder aufgenommen.

lockeren Adduktes nach Formel IVa miteinander verknüpft wären.



Hierüber konnte eine Molekulargewichtsbestimmung Auskunft geben. Zwar ist das Molekulargewicht der beiden Formen IV und IVa gleich etwa 900, doch wäre bei IV bei vollständiger elektrolytischer Dissoziation 1 Mol.-Gew. von etwa 450, bei IVa jedoch unter gleichen Umständen immer nur $\frac{1}{3}$ des vollen Molekulargewichtes, also etwa 300 zu erwarten. Gefunden wurde 600, ein Resultat, das sehr zugunsten von IV spricht, jedenfalls das Vorliegen von IVa oder eines basischen Salzes IVb sehr unwahrscheinlich macht. Der gefundene Wert (600) wäre also etwa 66% des ganzen Molekulargewichtes, und es müßten dann im erstarrenden Nitrobenzol nur rund 70% des Salzes in Ionen zerfallen sein, was aber in einem derartigen Lösungsmittel den Erfahrungen nicht widerspricht. Zum Vergleich wurde das Molekulargewicht des farblosen bei 245° schmelzenden 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorats, also des Ausgangsperchlorats, bestimmt und anstatt zu 500 zu 307 gefunden, d. h. zu 62% des Gesamtmolekular-

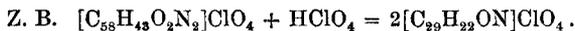
gewichtes. Dieses Perchlorat ist also im gefrierenden Nitrobenzol nur zu etwa 77% in die Ionen gespalten. Auch der direkte Vergleich der gefundenen Molekulargewichte 307 für das farblose, 600 für das rote Perchlorat zeigt, daß die Molekulargröße des roten verdoppelt ist. Damit wird der Formel IV durch die Molekulargewichtsbestimmung eine starke Stütze gegeben.

Die Farbe der Salze

Auch auf Grund farbtheoretischer Erwägungen bleibt die Formel eines basischen Salzes ausgeschlossen, da dieses sowohl in gänzlich ionisierter, als auch in teilweise ionisierter Form (Pyridanolform) farblos oder nur schwach gelb sein müßte.

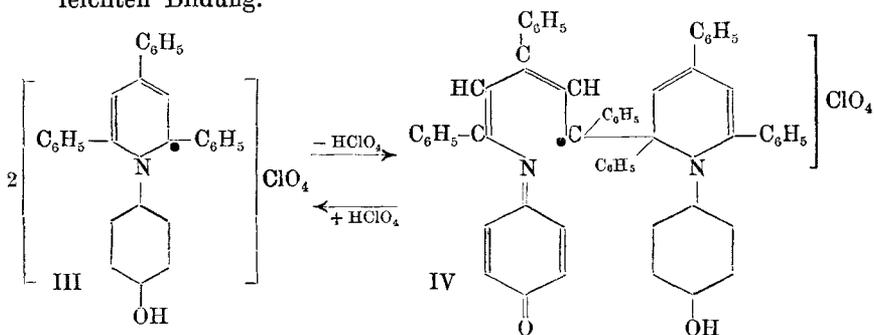
Sehr gut harmonieren würde die Farbe jedoch mit Formel IV, in der das Salz als Carbeniumsalz mit einem durch einen dicken Punkt gekennzeichneten koordinativ ungesättigten heteropolaren C-Atom erscheinen würde, das erstens mit einem Phenylrest, zweitens mit einem ungesättigten konjugierten System, drittens mit dem für die Farbe weniger wesentlichen heterocyklischen Ring verbunden wäre. Wenn hierbei eine leicht verlaufende Ringöffnung angenommen wird, so sei darauf verwiesen, daß eingangs eine solche bei analog gebauten Pyridiniumsalzen bewiesen wurde, und überhaupt in derartigen Reihen nichts Seltenes ist.

Dieses rote Perchlorat ist nun keineswegs eine Zufallserscheinung. Als Salz einer Base mit rotem Kation ist sein negativer Rest gegen andere austauschfähig. Es gelang ganz leicht, eine ganze Reihe analoger roter Salze zu bereiten, z. B. Chlorid, Bromid, Jodid, Pikrat und sogar das Nitrat. Letzteres ist besonders interessant, da es in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem jedoch gut löslich ist, demnach aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Alle Salze krystallisieren prachtvoll, jedoch stets mit Krystallwasser. Im Vergleich dargestellt, entsprechen in allen Fällen den farbigen Salzen die farblosen Salze, in welche sie mit überschüssiger Säure übergehen.



Durch Titration auf farblose Lösung wurde ermittelt, daß diese Gleichung zu Recht besteht, daß also eine Molekel rotes

Salz genau einer Molekel Säure bedarf, um 2 Molekeln farbloses Salz zu erhalten. Sehr bemerkenswert ist, daß man schon durch Zusatz von Neutralsalzen die Spaltung in 2 Molekeln einfaches Salz erreicht. So wird eine rote Lösung des Nitrats durch Zusatz von Salpeter ebenso entfärbt wie durch Salpetersäure. Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei der weiter unten zu besprechenden roten Base. Diese leichte Spaltbarkeit der roten Salze schien uns anfangs gut mit der Formel IVb eines basischen Salzes vereinbar. Nachdem dieses aber ausgeschlossen ist und auch die Formel IVa den Molekulargewichtsbestimmungen nicht gerecht wurde, wird man die leichte Sprengung der Dipyridylbindung in Parallele setzen müssen mit ihrer leichten Bildung.

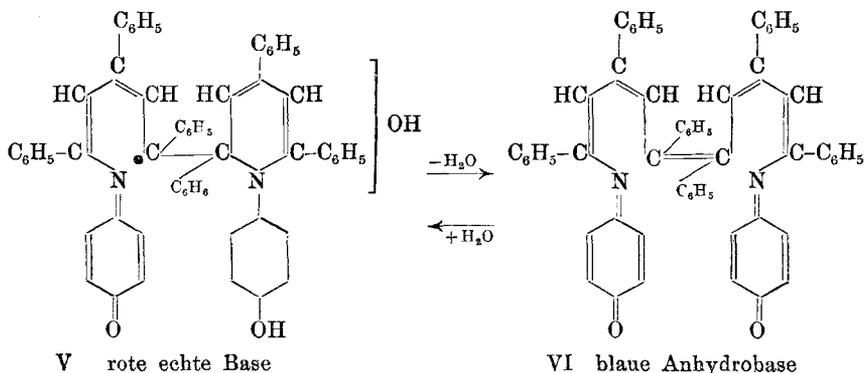
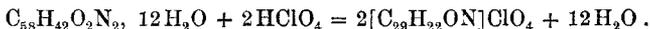


Die Wegnahme einer Molekel Säure aus 2 Molekeln farblosen Salz würde somit „automatisch“ den Ring zwischen Stickstoff und Kohlenstoff öffnen und ihn bei Zugabe von Säure unter Lösung der Dipyridylbindung ebenso wieder schließen.

Die Base

Es war nun unsere Hauptaufgabe, die den roten Salzen zugrundeliegende rote Base herzustellen. Dies gelang ganz leicht, wenn man die methylalkoholische Lösung des roten Perchlorats oder natürlich auch des farblosen Perchlorats mit überschüssigem Natriummethylat $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde im Sieden hielt und diese Lösung in 10% Natronlauge einfließen ließ (vgl. den experimentellen Teil). Die Base krystallisiert dann aus. Um sie alkali- und chlorfrei zu bekommen, wird sie mehrmals aus heißem Wasser umgelöst, aus dem sie in oft zentimeterlangen roten Speeren krystallisiert.

Daß hier die den roten Salzen entsprechende rote Base vorliegt, geht aus ihrem ganzen Verhalten hervor. Zunächst liefert sie mit einem Mol. Säure die rote und mit 2 Mol. die farblose Salzreihe, und zwar so genau, daß die Titration auf farblos zur Gehaltsbestimmung einer Lösung an Base dienen kann.



Ebenso wie ein rotes Salz, kann auch die rote Base mit Neutralsalzen in farbloses Salz übergeführt werden. Es bildet sich alsdann als Zwischenprodukt das rote Salz. Versetzt man z. B. eine mit Wasser verdünnte Methanollösung der roten Base mit Salpeterlösung, so fällt zunächst das rote Nitrat aus, das mit mehr KNO_3 in das farblose Nitrat übergeht.

Ein solches Verhalten setzt eine erhebliche Basenstärke voraus. In der Tat reagiert die wäßrige Lösung der von Alkali sorgfältig befreiten roten Base gegen Lackmus deutlich alkalisch. Eine kräftige Base zeigen auch die Leitfähigkeitsmessungen an.

Auch die Lichtabsorption läßt bei geeigneter Verdünnung keinen Unterschied zwischen Base und Salz (Nitrat) in wäßriger Lösung erkennen. Ebenso wie die Salze, folgt auch die Base in wäßriger Lösung dem Beerschen Gesetz nicht. Bei großer Verdünnung tritt raschere Entfärbung ein, jedenfalls wohl unter Bildung der weißen Base, denn beim Eindampfen der Lösung kehrt die gelbe Farbe zurück.

So einfach die Beziehung zwischen Base und Salzen zu

bestimmen ist, so schwierig ist es, die Zusammensetzung der Base in fester Form zu ermitteln. Die Vorliebe der Salze, mit Wasser zu krystallisieren, besitzt nämlich die Base in erhöhtem Maße. Sie krystallisiert mit nicht weniger als 12 Mol. Wasser, entsprechend der Formel $C_{58}H_{42}O_2N_2 \cdot 12H_2O$, wenn man annimmt, daß die unter V formulierte Base noch eine Molekel Wasser abgeben kann. Die Base verliert von ihren 12 Mol. Wasser 11 ganz leicht. Durch Trocknen im Hochvakuum bei 150° wird die 12. Mol. Wasser entfernt. Die dann verbleibende Base stimmte der Analyse nach ziemlich gut auf die Formel $C_{58}H_{42}O_2N_2$.

Voraussetzung ist allerdings, daß beim Trocknen jede Berührung der Base mit Sauerstoff oder Luft vermieden wird. Unsere ersten Analysen der scharf getrockneten Base stimmten auf die Formel $C_{58}H_{43}O_2N_2OH$, sie schien also die letzte Molekel Wasser nicht abgeben zu wollen. Als aber der aktive Wasserstoff nach Zerewitinow bestimmt wurde, zeigte sich kein solcher mehr. Die Zusammensetzung der Base mußte mit $C_{58}H_{42}O_2N_2$ angenommen werden, also ein Sauerstoff mehr enthalten, als der Anhydrobase (VI) entsprach. Daß dieser Sauerstoff aus der Luft stammen mußte, ging aus zwei Beobachtungen hervor, einmal, weil der C-Gehalt der Anhydrobase sofort sank, wenn sie auch nur kurz mit Luft in Berührung kam, und zweitens, weil die Hydratisierung der getrockneten Base behindert schien. Wird nämlich die 12 Mol. Wasser enthaltende Base restlos getrocknet und dann der Wiederaufnahme von Wasser überlassen, so werden in keinem Falle alle 12 Mol. Wasser wieder aufgenommen, sondern nur 4—5 Mol. Dies findet darin seine Erklärung, daß die getrocknete Base an der Luft auch Sauerstoff aufnimmt, augenscheinlich an einer Stelle, die auch für Wasser aufnahmefähig ist, wodurch dann die Wasseraddition ein Hindernis findet.

Molekulargewicht der Base

Da die rote Base zu den roten Salzen gehört, deren Molekel verdoppelt ist gegenüber den farblosen Salzen, so liegt die Annahme nahe, daß auch sie das doppelte Molekulargewicht besitzt, wie es in der Formel $[C_{58}H_{43}O_2N_2]OH$ (V) zum Ausdruck kommt. Das Molekulargewicht direkt zu be-

stimmen, war einmal des Wassergehaltes wegen nicht leicht; dann aber auch machte es Schwierigkeit, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Am meisten hätte wohl eine Molekulargewichtsbestimmung in Wasser interessiert. In kaltem Wasser ist die Löslichkeit aber zu gering, und in heißen Lösungsmitteln ist Zersetzung zu befürchten. In siedendem Anilin wurde z. B. ein ganz unwahrscheinlich kleines Molekulargewicht gefunden. In anderen Lösungsmitteln, wie Bromoform, löst sich die Base zwar auf, die Lösung zeigt jedoch überhaupt keine Gefrierpunktserniedrigung, so daß kolloidale Lösung angenommen werden muß. Schließlich fand sich im Diphenylamin ein für kryoskopische Bestimmung geeignetes Lösungsmittel, in dem dann auch, allerdings mit einem kleinen Fehler nach oben, ein der Formel VI entsprechendes, also doppeltes Molekulargewicht gefunden wurde. In diesem Lösungsmittel wurde aber nicht das Molekulargewicht der wasserhaltigen roten, sondern das der entwässerten blauen Base bestimmt.

Farbe und Konstitution der Base

Wie schon wiederholt bemerkt, sind ganz verdünnte Lösungen der gelbroten Base in Wasser auch bei der Durchsicht durch dickere Schichten fast farblos. Es wird angenommen, daß diese Lösungen im wesentlichen die farblose echte 1-(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumbase enthalten, entsprechend Formel Ib.

Konzentriert man die Lösung, so wird sie gelber, indem sich das Gleichgewicht zugunsten der gelbroten Base verschiebt, welche letztere bei höheren Konzentrationen allein vorhanden ist, und schließlich zur Abscheidung kommt, und zwar mit einem Gehalt von 12 Mol. Wasser, $C_{58}H_{42}O_2N_2, 12 H_2O$. In dieser Form bildet die Base leuchtend gelbrote Nadeln. Entzieht man ihr Wasser, so wird sie zwar allmählich immer dunkler rot, jedoch ist die Grundfarbe des so erhaltenen Monohydrats $C_{58}H_{42}O_2N_2, H_2O$ noch deutlich gelbrot. Bei weiterem energischem Trocknen aber geht die Farbe in Blauviolett über.

Etwas anders sind die Lösungsfarben. Sowohl das Monohydrat als auch die scharf getrocknete Base lösen sich in Alkoholen (Wasser), Aceton, Glycerin, Dioxan, Nitromethan,

Nitrobenzol und anderen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln (Diphenyläther) mit gelbroter Farbe.

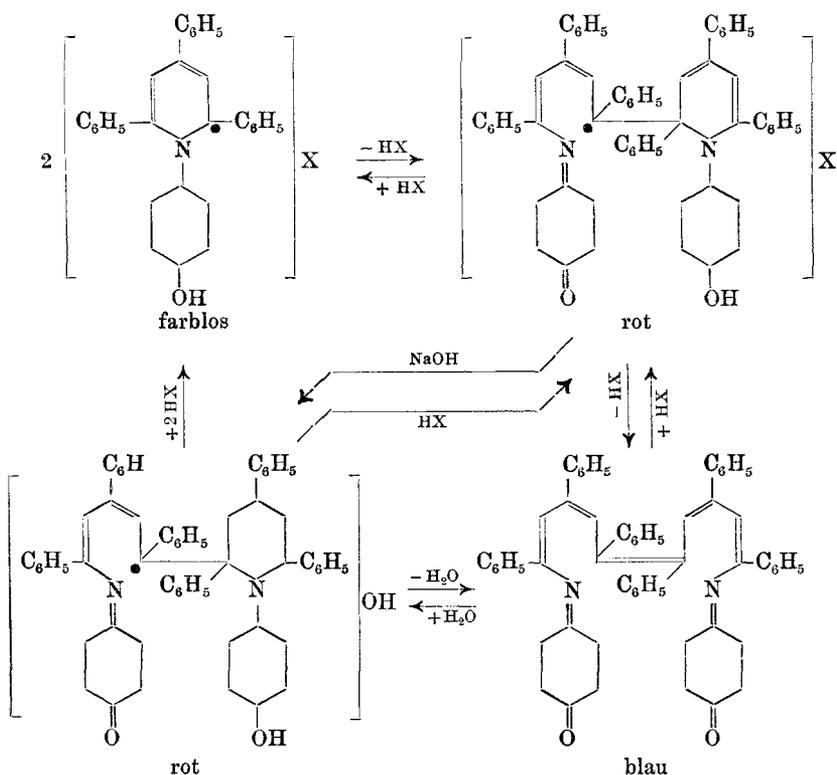
In Halogen enthaltenden Lösungsmitteln, die Addukte bilden oder HX abgeben, ist die Lösungsfarbe ebenfalls gelbrot (Bildung der gelbroten Salzreihe). In solchen, die kein Halogen abgeben, ist die Lösungsfarbe schmutzig violett bis violettblau; es wurde festgestellt, daß diese Lösungen kolloidal sind.

In Pyridin, Anilin, Piperidin, Diphenylamin und anderen N-haltigen Lösungsmitteln löst sich die Base jedoch rein blau. Auf Grund der Farbe und der Zerewitinowbestimmung wurde angenommen, daß diese Lösungen, die unter VI formulierte Anhydrobase enthalten. Diese müßte wohl sauerstoffempfindlich sein, was auch der Fall ist. Die rein blaue Pyridinlösung wird im offenen Gefäß nach kurzer Zeit violett und nach einigen Tagen braun. Dies beruht auf einer Oxydation, da in Stickstoffatmosphäre eine blaue Pyridinlösung wochenlang blau bleibt. Dies ist auch der Fall, wenn die Lösung Piperidin enthält. Piperidin entfärbt die Base also nicht.

Die Deutung der beobachteten Übergänge sei in dem folgenden Schema auf S. 13 zusammengefaßt.

Hierbei ist berücksichtigt, daß eine chinhydronartige (merichinoide) Deutung nur möglich wäre, wenn man übersieht, daß diese Verwandlungen nicht durch Oxydation oder Reduktion, sondern einfache Wasser-, Säure- (und Neutralsalz)-Aufnahme oder -Abgabe zustande kommen.

Analogiefälle sind zahlreich. Genannt seien nur die Farberscheinungen, die in der Reihe des aliphatisch substituierten Pyreniums mit Alkalien auftreten, die Bildungsweise der Chinocyanine und besonders die neuerdings mit schönem Erfolg von Fritz Kröhnke bearbeiteten Alkalieinwirkungsprodukte von Phenacylpyridiniumsalzen. Wo auch immer in solchen Salzen beweglicher Wasserstoff vorhanden ist, spaltet er sich mit Alkalien leicht als Säure ab, wobei die Abspaltung aber nicht immer intra- sondern unter Umständen auch intermolekular verlaufen kann. Die hier vorgeschlagene Formulierung dieser Reaktionsprodukte soll anderen Formulierungsmöglichkeiten nicht vorgreifen.



Beschreibung der Versuche

1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumperchlorat

(Formel I: R = C₆H₅, X = ClO₄)

3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat¹⁾ werden mit 4 g frisch destilliertem Anilin übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wird mit 40—50 ccm Methanol versetzt und am Rückfluß 1 Stunde gekocht. Nachdem man einige Tropfen konz. Perchlorsäure zugesetzt hat, läßt man erkalten, wobei das farblose 1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumperchlorat²⁾ ausfällt. Man krystallisiert

¹⁾ W. Dilthey, Dies. Journ. [2] 94, 65 (1916).

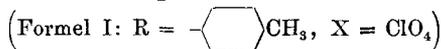
²⁾ Die Ausbeuten bei dieser und den folgenden Vorschriften sind nahezu quantitativ.

aus Methanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Perchlorsäure (eventuell mit Tierkohle) um. Schmp. 260°.

0,0955 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,2506 g CO₂, 0,0405 g H₂O.
— 0,1395 g Subst.: 3,5 ccm N (21°, 756 mm). — 0,1204 g Subst.:
0,0368 g AgCl.

C ₂₉ H ₂₂ O ₄ NCl	Ber. C 71,9	H 4,6	N 2,9	Cl 7,3
	Gef. „ 71,6	„ 4,7	„ 2,9	„ 7,5

1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-
perchlorat



3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat werden mit 4 g p-Toluidin 1/2 Stunde auf dem Wasserbade geschmolzen. Man löst nun die dunkelbraune Schmelze bei Wasserbadtemperatur in Methanol, kocht einmal mit Tierkohle auf, filtriert und gibt zum Filtrat einige Tropfen konz. Perchlorsäure. Beim Erkalten fällt das 1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat aus. Die Substanz wird aus Methanol mit einigen Tropfen Perchlorsäure umkrystallisiert. Schwach gelbliche Krystalle. Schmp. 243—244°.

0,1115 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,2967 g CO₂, 0,0507 g H₂O.
— 0,1536 g Subst.: 3,75 ccm N (21°, 749 mm). — 0,349 g Subst.:
0,1002 g AgCl.

C ₃₀ H ₂₄ O ₄ NCl	Ber. C 72,3	H 4,8	N 2,8	Cl 7,1
	Gef. „ 72,5	„ 5,1	„ 2,8	„ 7,1

Einwirkung von Hydroxylamin auf 1(4-Methyl-phenyl)-
2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat

(etwa Formel If + 1H₂O)

0,5 g des 1(4-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorates wird mit 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 50 ccm Äthylalkohol, 15 ccm Wasser und 15 ccm methylalkoholischem Kali (1:4) 1 1/2 Stunde am Rückfluß gekocht. Hierbei wird die anfangs gelbe Lösung farblos. Es wird abfiltriert und in der Hitze mit Wasser ausgefällt. Weiße Krystalle aus Methanol. Schmp. 163°.

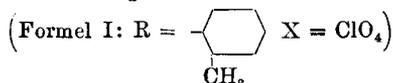
Manche Präparate halten hartnäckig Alkali fest, das man durch Lösen in Benzol und Abfiltrieren entfernen kann. Man dunstet nun das Benzol auf dem Wasserbade ab und krystallisiert aus wenig Methanol um. Das Produkt ist nicht

löslich in Alkali und gibt das Ausgangsmaterial mit Säuren nicht wieder zurück.

0,1096, 0,0797 g Subst. (bei 100°, 17 mm über P₂O₅ getr.): 0,3218, 0,2354 g CO₂, 0,0616, 0,0446 g H₂O. — 0,1116 g Subst.: 6,1 ccm N (20°, 759 mm).

C ₃₀ H ₂₈ O ₂ N ₂	Ber. C 80,4	H 6,2	N 6,2
	Gef. „ 80,1, 80,5	„ 6,3, 6,3	„ 6,4

1(2-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat

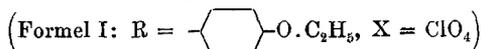


Aus 3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat und 3 g frisch destilliertem o-Toluidin entsprechend dem p-Derivat dargestellt. Man krystallisiert aus Methanol, dem man einige Tropfen konz. Perchlorsäure zugesetzt hat, um und erhält weiße Krystalle vom Schmp. 254—255°.

0,1132 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,3010 g CO₂, 0,0518 g H₂O. — 0,1336 g Subst.: 3,2 ccm N (24°, 735 mm). — 0,3549 g Subst.: 0,1036 g AgCl.

C ₃₀ H ₂₄ O ₄ NCl	Ber. C 72,3	H 4,8	N 2,8	Cl 7,1
	Gef. „ 72,5	„ 5,1	„ 2,7	„ 7,2

1(4-Äthoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat

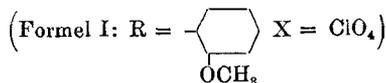


Aus 3 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat und 4 g p-Phenitidin erhalten und aus viel Methanol umkrystallisiert, ergaben sich rein weiße Nadelchen, vom Schmp. 274°.

0,1166 g Subst. (bei 160—170° getr.): 2,6 ccm N (22,5°, 750 mm).

C ₃₁ H ₃₀ O ₅ NCl	Ber. N 2,6	Gef. N 2,5
--	------------	------------

1(2-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat



2 g 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat werden mit 2,5 g o-Anisidin 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus CH_3OH , HClO_4 war die Substanz rein. Farblose Krystalle, Schmp. 242—243°.

0,1206 g Subst. (bei 160—170° getr.): 2,75 ccm N (21°, 759 mm).

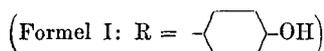
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$ Ber. N 2,7 Gef. N 2,7

1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat



Mit p-Anisidin erhalten. Umkrystallisiert aus Methanol- HClO_4 feine weiße Nadelchen vom Schmp. 243°.

Es wird entmethyliert zum Phenolderivat



mit HCl oder mit HBr im Einschlußrohr, ferner mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig in der Siedehitze. Eine Entmethylierung mit HBr in der Kälte fand nicht statt.

0,1059 g Subst. (bei 160—170° getr.): 0,2720 g CO_2 , 0,0458 g H_2O .
— 0,1288 g Subst.: 2,95 ccm N (23°, 753 mm). — 0,2962 g Subst.:
0,0826 g AgCl . — 0,1933 g Subst.: 0,0829 g AgJ (Zeisel).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$ Ber. C 70,1 H 4,7 N 2,7 Cl 6,9 OCH_3 6,0
Gef. „ 70,1 „ 4,8 „ 2,6 „ 6,9 „ 5,6

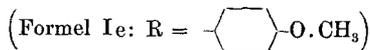
Jodid (Formel I: $\text{R} = \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O.CH}_3$, $\text{X} = \text{J}$)

2 g 2,4,6-Triphenylpyreniumjodid werden mit 2 g p-Anisidin $\frac{1}{4}$ Stunde in Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach mehrmaligem Umfällen aus Methanol mit Äther erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 309—310°.

0,2459 g Subst.: 0,1077 g AgJ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{ONJ}$ Ber. J 23,5 Gef. J 23,7

Oxim aus 1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat



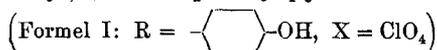
1 g 1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat wird in Methanol gelöst, 5 ccm methylalkoholisches Kali (1:4) und Hydroxylaminchlorhydrat im Überschuß zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die gelbe Farbe

der Lösung geht hierbei in farblos über. Aus Methanol Schmp. 145—146°. Das Oxim ist farblos, in Alkali unlöslich und gibt mit Säuren das Ausgangsperchlorat nicht wieder zurück.

33,734 mg Subst. (bei 100°, 17 mm über P₂O₅ getr.): 99,952 mg CO₂, 16,96 mg H₂O). — 0,115 g Subst.: 6,75 ccm N (20°, 753 mm)¹⁾.

C ₃₀ H ₂₆ O ₂ N ₂	Ber. C 80,7	H 5,8	N 6,3
	Gef. „ 80,8	„ 5,6	„ 6,7

1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat



1 Mol. 2,4,6-Triphenylpyreniumperchlorat wird mit 1 $\frac{1}{2}$ Mol. p-Aminophenol in Methanol solange gekocht, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dann wird mit etwas Tierkohle gekocht und zum Filtrat etwas Perchlorsäure gegeben. Hierbei fällt das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat aus, das aus Methanol umkrystallisiert wird. Eine andere Darstellungsweise geht vom 2,4,6-Triphenylpyranol²⁾ aus, das man mit der gleichen Menge p-Aminophenol $\frac{1}{4}$ Stunde in Eisessig zum Sieden erhitzt. Man gibt dann die berechnete Menge Perchlorsäure hinzu, wobei das Perchlorat auskrystallisiert. Schmp. 245°. Einige wenige Präparate zeigten die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes. Die Substanz schmilzt dann zum ersten Male bei etwa 170°, wird wieder fest und schmilzt dann bei der oben angegebenen Temperatur. Unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Form entsteht, wurde nicht untersucht.

0,2021 g Subst. (bei 160—170° getr.): 5,3 ccm N (21°, 762 mm³). — 0,1696 g Subst.: 0,0492 g AgCl⁴⁾. — 0,265 g Subst. in 17,54 g Nitrobenzol 0,345° Depression.

C ₂₉ H ₂₂ O ₅ NCl	Ber. N 2,8	Cl 7,1	M = 500
	Gef. „ 3,0	„ 7,2	M = 307

Berechnet für vollständig dissoziiertes Salz M = 250. Das Salz ist also zu etwa 23 $\frac{0}{10}$ assoziiert.

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Becher.

²⁾ Auf die gleiche Weise kann man auch die anderen Pyridiniumsalze herstellen.

³⁾ Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. W. Bergh.

⁴⁾ Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Heinrich.

Chlorid. Entweder aus voranstehend beschriebenem Perchlorat mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 160—180° 4 Stunden erhitzt, oder aus der später beschriebenen Base (V), die in Methanol mit Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt wird. Farblose Krystalle, Schmp. 380—381°.

0,1358 g Subst.: 0,0454 g AgCl.

$C_{29}H_{22}ONCl$ Ber. Cl 8,1 Gef. Cl 8,3

Bromid. Analog dem Chlorid hergestellt. Farblose Nadelchen. Schmp. 382—383°.

0,1758 g Subst.: 0,0683 g AgBr.

$C_{29}H_{22}ONBr$ Ber. Br 16,7 Gef. Br 16,5

Perjodid. Durch Kochen des Perchlorats in Eisessig mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure oder aus der roten Base. Braune, derbe Krystalle.

0,1952 g Subst.: 0,2225 g AgJ.

$C_{29}H_{22}ONJ_6$ Ber. J 61,3 Gef. J 61,6

Einfaches Jodid. Eine Lösung des Perjodids in Alkohol wird durch SO_2 entfärbt oder aus der roten Base. Gelbliche Krystalle. Schmp. gegen 340°.

0,1252 g Subst.: 0,0564 g AgJ.

$C_{29}H_{22}ONJ$ Ber. J 24,1 Gef. J 24,3

Nitrat. Aus der in Methanol gelösten roten Base mit überschüssiger Salpetersäure, in der Hitze mit Wasser ausgefällt. Schwach gelbliche Krystalle, die bei 323—324° u. Zers. (Bad auf 200° vorgeheizt) schmelzen.

0,1625 g Subst.: 8,7 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 6,1 Gef. N 6,2

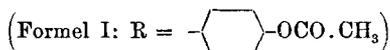
Das Nitrat ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Methanol, Aceton und aus heißem Wasser umkrystallisierbar.

Pikrat. Entweder aus dem Perchlorat durch Kochen mit überschüssiger Pikrinsäure, oder aus der roten Base. Gelbe Krystalle. Schmp. 214—215°.

0,147 g Subst.: 11,7 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{35}H_{24}O_8N_4$ Ber. N 8,9 Gef. N 9,1

Salze der acetylierten Base



Perchlorat. Wird aus voranstehendem Perchlorat oder der roten Base in Essigsäureanhydrid mit etwas Natriumacetat erhalten. Farblose Krystalle. Schmp. 288°.

31,4 mg Subst.: 79,068 mg CO₂, 13,121 mg H₂O.

C₃₁H₂₄O₆NCl Ber. C 68,7 H 4,4 Gef. C 68,7 H 4,7

Von dem nicht acetylierten Perchlorat unterscheidet sich dieses durch Schwerlöslichkeit in Methanol und langsamere Rotfärbung mit Ammoniak.

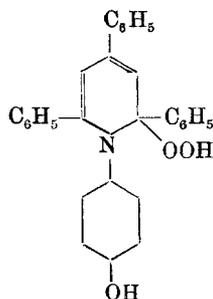
Perjodid. Nach Acetylierung der roten Base wird mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Rote Krystalle vom Schmp. 185°.

0,1593 g Subst.: 0,1366 g AgJ.

C₃₁H₂₄O₃NJ₃ Ber. J 46,3 Gef. J 46,4

1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumhydroperoxyd

1,2 g der roten Base wird mit Perhydrol versetzt, so daß ein dünner Brei entsteht. Dann wird mit Äther-Alkohol (1:1) gelöst, wozu etwa 10—15 ccm nötig sind. Nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist Entfärbung eingetreten. Man fällt mit Äther, filtriert, wäscht mit wenig Chloroform unveränderte Base weg und löst in Methanol-äther um. Farblose Krystalle vom Schmp. 201° u. Zers. Erhitzt man größere Mengen bis über den Schmelzpunkt, so nimmt die Zersetzung explosiven Charakter an.



17,1774 mg Subst. (bei 100°, 17 mm über P₂O₅ getr.): 50,4056 mg CO₂, 7,8728 mg H₂O.

C₂₀H₂₃O₃N Ber. C 80,4 H 5,3 Gef. C 80,1 H 5,3

Aus methylalkoholischer Lösung fällt Perchlorsäure das 1(4-Oxy-phenyl)-2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat. Schmelzpunkt 245°.

Verhalten der Pyridiniumsalze gegen methyl-alkoholisches Kali (1:4)

Gibt man zu den methanolischen Lösungen der Pyridiniumsalze, die in 1-Stellung ein Phenyl- oder durch Methyl-, Methoxyl- oder Äthoxyl-substituiertes Phenyl haben, methanolisches Kali, so entstehen in der Kälte gelbe Lösungen, die in der Hitze tiefrot werden. Beim Erkalten geht die Farbe wieder zurück, um beim Erhitzen wieder zu erscheinen. Hydroxylamin entfärbt die Lösung. Gibt man zu den Pyridiniumsalzen, die in 4-Stellung des am Stickstoff befindlichen Phenyls ein Hydroxyl tragen, methanolisches Kali, so tritt bereits in der Kälte eine intensive Rotfärbung auf. In Chloroform- oder Pyridinlösung erhält man auf ganz wenig Zusatz von methanolischem Kali intensive Blaufärbung, die bei größeren Mengen nach Rot umschlägt. Auch mit Silberhydroxyd läßt sich das farblose Chlorid der Oxybase in eine in Methanol rot lösliche Substanz verwandeln, die nach Zusatz von Wasser an Chloroform die blaue Base abgibt.

Die farbige Base (Formeln V und VI)

Die Herstellung der Base muß, um zu chlorfreien Präparaten zu kommen, in kleinen Mengen zu je 1 g geschehen. 1 g des 1 (4-Oxy-phenyl) 2, 4, 6-triphenylpyridiniumperchlorates wird in etwa 70 ccm Methanol gelöst, 10 ccm methanolisches Kali (1:4) zugegeben und 30—45 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Dann wird in 200 ccm einer 10-prozent. Kali- oder Natronlauge filtriert, ohne zuerst umzurühren. Nachdem alles filtriert ist, rührt man bis die Krystallisation eingesetzt hat. Nach vollständigem Absitzen wird abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen, wobei Filtrat und Waschwasser getrennt aufzufangen sind. Ist das Filtrat noch stark rot gefärbt, so kann, da noch viel Base darin gelöst ist, der Rest mit festem Kali oder Natriumhydroxyd ausgesalzen werden.

Die Ausbeute beträgt 0,8—1 g an lufttrockner Substanz. Man kann die Base sehr gut aus Wasser umkrystallisieren. Ferner läßt sie sich aus Methanol mit Äther umfällen, wobei man zweckmäßig mit Eis-Kochsalz kühlt. Die Base krystallisiert aus Wasser in oft zentimetergroßen Krystallen, wenn man

vorsichtig abkühlt. Sie enthält 12 Mol. Krystallwasser. Diese roten Krystalle verlieren beim Trocknen über wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5 , $CaCl_2$) ihr Krystallwasser und werden dabei blauviolett. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat wird die rote Base zunehmend dunkler bis tiefviolett und schmilzt bei 197—198°.

Krystallisiert man aus Methanol-Äther um, so erhält man ebenfalls einen roten krystallinen Körper, der aber Methanol enthält, das er bereits an der Luft abgibt, dabei blauviolett werdend. Die lufttrockne Substanz löst sich sehr gut in heißem Wasser, in kaltem Wasser recht wenig. 100 ccm lösen bei 18° C 0,086 g der wasserhaltigen roten Base. Die in Gegenwart von Luft vollkommen getrockneten Präparate lösen sich nicht mehr so gut. Ein Teil verharzt beim Auflösen. Die in Wasser aufgeschlämmte blaue Base nimmt ihre rote Farbe wieder an. Die wäßrige Lösung der Base reagiert alkalisch. Mit Überschuß von Säuren tritt Entfärbung ein, indem sich die bereits beschriebenen Pyridiniumsalze bilden, die auch auf diesem Wege bequem herzustellen sind. Mit Essigsäureanhydrid tritt Entfärbung ein; beim Erhitzen wird die Base zum farblosen Acetoxypyridiniumsalz acetyliert.

Mit Nitraten erhält man zunächst ein rotes Nitrat, das beim Kochen wieder in Lösung geht. Falls man einen großen Überschuß von Nitrat angewandt hat, fällt das farblose 1(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumnitrat. Die heiße wäßrige Lösung der Base wird beim Durchleiten von CO_2 weitgehend entfärbt. Beim Erkalten krystallisiert jedoch die Base wieder aus.

Versetzt man die rote Lösung der Base in Methanol mit konz. Perchlorsäure, so erhält man quantitativ das farblose 1(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat wieder zurück.

0,276 g der roten Base mit 12 Mol. Krystallwasser gaben in Wasser gelöst und mit Perchlorsäure versetzt 0,246 g des farblosen Ausgangsperchlorats. Ausbeute: 91%, Schmp. 244°, Schmelzpunkt des Ausgangsperchlorats 245°, Mischschmp. 245°.

0,2136 g der roten Base mit 12 Mol. Krystallwasser ergab in Methanol mit Perchlorsäure versetzt, 0,150 g Perchlorat. Aus der Mutterlauge wurden durch Fällen mit Wasser noch weitere 0,06 g gewonnen. Die Ausbeute beträgt 0,21 g = 99% d. Th.

Die Oxydation der roten Base mittels Perhydrol führt zu dem bereits beschriebenen farblosen 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumhydroperoxyd. Die getrocknete blaue Base zieht an der Luft Wasser an. Dabei wird sie rot. Läßt man mehrere Wochen an der Luft stehen, so wird diese Substanz nicht wieder blau beim Trocknen. Dies ist auf eine Oxydation zurückzuführen, die weit schneller in Lösung vor sich geht. Läßt man nämlich eine blaue Lösung der Base in Pyridin einige Tage stehen, so verschwindet allmählich die blaue Farbe und macht über violett einer schmutzig braunen Farbe Platz. Bewahrt man jedoch eine solche Lösung in einer Stickstoffatmosphäre auf, so tritt keinerlei Farbänderung auf. Erst beim Einleiten von Sauerstoff wird eine solche Lösung wieder weitgehend entfärbt. Bei der Aufarbeitung dieser Oxydationsprodukte ließen sich keine krystallinen Produkte fassen. Dasselbe Ergebnis hatte die Reduktion der roten Base mittels Zinkstaub und Natronlauge. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Base. Es tritt deutlich der Geruch nach Phenol auf. Die Zersetzung der Base kann dadurch geschehen, daß man die Base mehrere Stunden über den Schmelzpunkt erhitzt oder aber, indem man die Base in einer kleinen Retorte trocken destilliert. Man löst nun das Destillat in Methanol und fällt mit Wasser. Es fällt ein farbloser Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren als Triphenylpyridin identifiziert werden konnte. Schmp. 134°, Mischschmelzpunkt mit reinem Triphenylpyridin 136°. Es ist also in ganz geringer Ausbeute Triphenylpyridin neben Phenol entstanden.

Das Verhalten der blauen Base gegen Piperidin

Läßt man die blaue Lösung der Base in Piperidin mehrere Tage an der Luft stehen, so tritt eine Entfärbung ein, die auf eine Oxydation der Base zurückzuführen ist, denn eine solche mit Piperidin versetzte Pyridinlösung erleidet in Stickstoffatmosphäre auch bei mehrwöchentlichem Stehen keine Entfärbung.

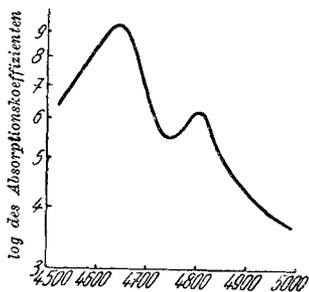
Lösungsfarben der Base. Die Base löst sich rot in sämtlichen Alkoholen, Aceton, Glycerin, Dioxan, Nitrobenzol und Wasser. Sie löst sich blau in Chloroform, Bromoform, Diphenylamin, Anilin und Pyridin. In Äthylendibromid löst

sich die Base zunächst mit blauer Farbe. Es tritt jedoch bald ein Umschlag nach rot und schließlich nach farblos ein. Besonders schnell geht dies beim Kochen. Es scheidet sich ein farbloser Körper ab, der als 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumbromid erkannt werden konnte. Schmp. 378—379°. Mischschmp. 380°.

Die Base ist unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen. Für die wäßrige Lösung gilt das Beersche Gesetz nicht. Beim Verdünnen über $n/10000$ erreicht man einen Punkt, wo fast vollkommene Entfärbung der Lösung eintritt. Beim Einengen der Lösung tritt wieder Gelbfärbung auf. Läßt man die gelbe Lösung einer $n/5000$ -Base in Wasser-Methanol 14 Tage bis 3 Wochen stehen, so bemerkt man, daß die Farbe immer mehr verschwindet, bis nur noch ein kleiner gelber Stich vorhanden ist. Erhitzt man die Lösung, so tritt die Gelbfärbung wieder auf, die nach Tagen wieder verschwindet. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch beim Nitrat der roten Base.

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums¹⁾ der roten Base und ihres Nitrats

Temperatur: 17,5° C, Schichtdicke: 5 cm, die später auf 1 cm umgerechnet wurde. Die Messungen wurden nach 24-stündigem Stehen der Lösungen aufgenommen in $n/5000$ -Verdünnung in Wasser-Methanol (1:1). Die Base und das Nitrat der roten Base zeigten das gleiche Absorptionsspektrum. Auf drei Stellen nach dem Komma reduziert, ergeben beide Kurven die gleichen Werte (vgl. nebenstehende Figur²⁾.



Gemessen im König Martens-Spektralphotometer

¹⁾ Die Messungen wurden mit Erlaubnis von Herrn Prof. Dr. H. Koenen von den Herren W. Girke und J. Lanzerath im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Allen Herren sagen wir verbindlichen Dank.

²⁾ Die Daten entnehme man der Diss. von H. Dierichs, Bonn 1934.

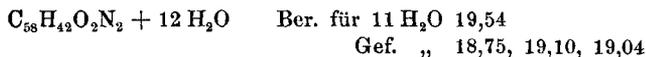
Zerewitinowbestimmung der blauen Base¹⁾

0,4042 g der im Hochvakuum getrockneten Base wurden in 10,3 g Pyridin gelöst und 5 ccm Grignardreagens, in Amylalkohol gelöst, hinzugegeben. Blindwert für 1 g Pyridin ist 1,05 ccm. Erhaltene reduzierte Gasmenge 12,6 ccm. Blindwert für Pyridin 10,8 ccm, gef. Volumen 1,6 ccm. Dies entspräche 0,02 % aktivem Wasserstoff. Aktiver Wasserstoff ist also praktisch nicht vorhanden.

a) Wasserabgabe

Die lufttrockne Substanz enthält noch 12 Mol. Krystallwasser. Davon gibt sie im Vakuum über P_2O_5 11 Mol. ab. Das letzte Mol. sitzt außerordentlich fest und wird erst vollständig im Toluolbad bei 2—3 mm abgegeben. Auch bei längerem Aufbewahren der wasserhaltigen roten Base an der Luft tritt bei Zimmertemperatur kein Wasserverlust auf.

0,2673, 0,454, 0,3256 g Subst. verl. i. V. (17 mm) über P_2O_5 0,0501, 0,0867, 0,0620 g.



1. 0,2673 g Subst. verl. im Benzolbad bei 2—3 mm über P_2O_5 0,0539 g, weiter im Toluolbad (1.) 0,0561 g.

Ein weiteres Erhitzen im Xylolbad und Anisolbad im Hochvakuum hatte keine weitere Gewichtsabnahme zur Folge.

2. 0,1392 g Subst. Toluolbad 2—3 mm P_2O_5 verl. 0,0287 g.

3. 0,3908 g Subst. Xylolbad 2—3 mm P_2O_5 verl. 0,0829 g.

4. 0,3397 g Subst. Anisolbad 0,0712 g.

5. 0,4385 g Subst., die 4 Wochen an der Luft gestanden hatte, verlor im Anisolbad (2—3 mm) 0,0936 g.

($C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12 H_2O$) Ber. für 12 H_2O 21,31

Gef. H_2O 1. 21,0 2. 20,6 3. 21,2 4. 21,0 5. 21,35

Die wasserhaltige Substanz ist empfindlich gegen Temperaturerhöhung und verliert hierbei sehr leicht Krystallwasser.

Die aus Methanol-Äther umkrystallisierten Produkte enthalten noch 2 Mol. Krystallwasser. Die Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 ohne Vakuum getrocknet und dann im Hochvakuum erhitzt.

¹⁾ Für die Ausführung dieser Bestimmung sagen wir Herrn Dr. Hammann herzlichen Dank.

0,1459 g Subst. verl. im Xylolbad 2—3 mm P_2O_5 0,0061 g.
 0,036 g „ „ „ Anisolbad 2—3 mm „ 0,0015 g.
 0,1887 g „ „ „ „ 2—3 mm „ 0,0087 g.

$(C_{58}H_{42}O_2N_2 + 2H_2O)$ Ber. für $2H_2O$: H_2O 4,3

Gef. „ 4,2, 4,3, 4,6

b) *Wasseraufnahme*

Die getrocknete Base zieht an der Luft begierig Wasser wieder an, so daß bei der Analyse und anderen quantitativen Bestimmungen es unbedingt erforderlich ist, in luftdicht schließenden Gefäßen die Wägungen vorzunehmen. Nach einer Überschlagsbestimmung¹⁾ wird die erste Molekel Wasser bereits im Laufe einer Stunde, die zweite im Laufe von drei weiteren Stunden, die dritte im Laufe von weiteren 7 Stunden und die vierte im Laufe von weiteren 12 Stunden aufgenommen. Nach der Aufnahme von 4 Krystallwassermolekeln trat eine kurze Gewichtskonstanz ein. Von hier ab ist nur noch eine geringe Zunahme zu verzeichnen, die im Verhältnis außerordentlich langsam verläuft. Im Höchsthalle nimmt die Substanz 10,18% ihres Gewichtes zu. Von da ab beginnt wieder eine Abnahme des Gewichtes, die nach mehreren Monaten eine Gewichtskonstanz erreichte, die 3 Tage lang bestehen blieb. Die Gewichtsabnahme ist auf eine Oxydation zurückzuführen, die eine Krystallwasserabgabe zur Folge hat. Bei der Wasseraufnahme wird die Substanz rot. Hat die Substanz mehrere Monate an der Luft gestanden, so wird sie beim Erhitzen nicht wieder blau-violett, da sie durch Sauerstoffaufnahme verändert wurde.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts-
erniedrigung²⁾

Lösungsmittel: Diphenylamin; Lösungsfarbe: blau.

0,1900 g Subst. im Anisolbad (bei 2—3 mm) getrocknet gaben in 14,35 g Diphenylamin 0,133° Depression.

Lösungsmittel: Nitrobenzol; Lösungsfarbe: rot.

0,2116 g Subst. im Anisolbad (bei 2—3 mm) getrocknet, haben in 24,06 g Nitrobenzol 0,069° Depression.

$C_{58}H_{42}O_2N_2$ Ber. 800 Gef. 856, 892

¹⁾ Die Daten entnehme man der Diss. von H. Dierichs, Bonn 1934.

²⁾ Durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung ließ sich kein einwandfreies Ergebnis erzielen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform ergab keine Depression. Beim Abkühlen wird die blaue Lösung schmutzig violett. Es handelt sich hier um eine kolloidale Lösung, die auch beim Filtrieren keinen Rückstand hinterließ.

Die Titration der Base. Die gelbe wäßrige Lösung der Base wird auf Zusatz von Säuren farblos. Der Umschlag ist in wäßriger Lösung sehr gut zu erkennen. Die Base wurde aus H_2O umkrystallisiert und nach dem Trocknen auf einer Tonplatte an der Luft in wäßriger Lösung titriert. Die zur Titration verwandte Base enthielt noch 12 Mol. Wasser.

0,1630, 0,3227 g Subst. verbrauchen bis zur Farblosigkeit 3,3 ccm, 6,3 n/10-HCl.

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12H_2O$ Ber. 2,00 Mol. Gef. 2,06, 1,97 Mol.

Gehaltsbestimmung der Base durch Titration

100 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung der Base verbrauchten 1,7 ccm n/10 - HCl; 50 ccm: 0,85 ccm n/10 - HCl. Daraus berechnet sich die Löslichkeit der wasserhaltigen Base in Wasser von 18° C zu 0,086^o/_o.

Analysen der blauen Base, die in Stickstoffatmosphäre bei 2—3 mm getrocknet wurde:

Der verwandte Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Sauerstoff über glühende Kupferspiralen geleitet und dann mittels konz. Schwefelsäure und Durchleiten durch einen Trockenturm von der Feuchtigkeit befreit. Die Trockenpistole wurde erst mit diesem sorgfältig gereinigten Stickstoff gefüllt, dann evakuiert, und nun erst durch Anisol auf 150° gebracht. Nach 1-stündigem Trocknen ließ man die Substanz in Stickstoffatmosphäre erkalten.

Die Wasserabnahme.

0,165, 0,1863 g verloren 0,0348, 0,039 g H_2O .

$C_{58}H_{42}O_2N_2 + 12H_2O$ Ber. H_2O 21,3 Gef. H_2O 21,1, 20,93

0,1302, 0,1465 g Subst.: 0,4138, 0,4654 g CO_2 , 0,0558, 0,0674 g H_2O .
— 0,2431 g Subst.: 6,8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{58}H_{42}O_2N_2$	Ber. C 87,18	H 5,26	N 3,51
	Gef. „ 86,71, 86,67	„ 4,8, 5,15	„ 3,24

Zum Vergleich seien zwei Analysen mitgeteilt von violetten Substanzen, die beim Entwässern stark mit Luft in Berührung kamen.

0,1379 g Subst.: 0,4334 g CO₂, 0,0629 g H₂O. — 4,677 mg Subst. im Hochvakuum bei 150° getrocknet: 0,020 mg Asche, 14,530 mg CO₂, 2,240 mg H₂O¹⁾.

C ₅₈ H ₄₂ O ₂ N ₂ + O	Ber. C 85,47	H 5,16
	Gef. „ 85,72, 85,07	„ 5,11, 5,38

Analyse der roten lufttrocknen Base²⁾:

0,1208 g Subst.: 0,3031 g CO₂, 0,0707 g H₂O. — 0,03518 g Subst.: 0,843 ccm N (21°, 752 mm)³⁾.

C ₅₈ H ₄₂ O ₂ N ₂ + 12H ₂ O	Ber. C 68,61	H 6,55	N 2,7
	Gef. „ 68,43	„ 6,55	„ 2,8

Die rote Salzreihe

Das Perchlorat der roten Base (Formel IV)

1 g des 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorats wird in etwa 20 ccm Methanol gelöst, 5 ccm methanolisches Kali (1:4) zugegeben und dann 5 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Bei Zusatz des Alkalis wird die schwach gelb gefärbte Lösung dunkelrot. Dann gibt man langsam unter stetem Umrühren 100 ccm 10-prozent. Kali- oder Natronlauge hinzu. Der seidenglänzende etwas klebrige Niederschlag wird am nächsten Tage möglichst trocken abgesaugt und langsam auf 70—80° erwärmt. Bei dieser Behandlung geht der kristalline Körper in Flocken über, die aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 225°.

Bei weitem leichter läßt sich das Perchlorat auf folgendem Wege herstellen: Man löst das 1(4-Oxyphenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat in Methanol und gibt 1 Mol. rote Base hinzu. Beim Erkalten fällt das Perchlorat in roten feinen Nadelchen aus.

Es gaben:

2 Mol. farbloses Perchlorat mit 1 Mol. Base (0,6 : 0,3 g) 0,55 g rotes Perchlorat, Schmp. 224—226°.

1 Mol. farbloses Perchlorat mit 1 Mol. Base (je 0,45 g) 0,55 g rotes Perchlorat, Schmp. 225°.

1 Mol. farbloses Perchlorat mit 2 Mol. Base (0,4 : 0,6 g) 0,45 g rotes Perchlorat, Schmp. 223°.

¹⁾ Analyse von Dr. ing. Schoeller, Berlin.

²⁾ Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. A. Schäfer.

³⁾ Diese Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. G. Maßen.

Diesen Versuchen, die alle unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, kann man entnehmen, daß für die Ausbeute an rotem Perchlorat die angewandten Mengen beider Komponenten in gleichem Maße bestimmend sind.

Versetzt man die rote methanolische Lösung des Perchlorats mit überschüssiger Perchlorsäure, so tritt Entfärbung ein und das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat fällt aus. Schmp. 245°. Das Perchlorat der roten Base krystallisiert in hellroten Nadelchen, die beim Trocknen über P_2O_5 oder $CaCl_2$ oder beim Erhitzen unter Abgabe ihrer 1,5 Mol. Krystallwasser dunkelrot werden.

0,1985 g Subst. verl. über P_2O_5 i. V. 0,0064 g. — 0,3388, 0,1726 g Subst. verl. bei 130° 0,0108, 0,0058 g.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl + 1,5 H_2O$ Ber. H_2O 2,92 Gef. H_2O 3,22, 3,2, 3,4

Das Perchlorat nimmt beim Stehen an der Luft sein gesamttes Wasser wieder auf.

0,1921 g Subst. nehmen an Luft an: 0,0061 g.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl + 1,5 H_2O$ Ber. H_2O 3,00 Gef. H_2O 3,17

0,1072, 0,1038 g Subst. (über P_2O_5 i. V. konst. getr.): 0,3051, 0,2942 g CO_2 , 0,047, 0,0446 g H_2O . — 4,423 mg Subst.: 0,128 ccm N (20°, 758 mm)¹⁾. — 0,1966, 0,1235, 0,1883 g Subst.: 0,0298, 0,0218, 0,0329 g AgCl.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl$

Ber. C 77,5	H 4,8	N 3,1	Cl 3,95
Gef. „ 77,6, 77,3	„ 4,9, 4,8	„ 3,3	„ 3,77, 4,2, 4,3

Die Titration des Perchlorats

Versetzt man die rote methylalkoholische Lösung des Perchlorats mit überschüssiger Säure, so tritt fast vollkommene Entfärbung ein. Es wurde auf ganz schwach gelb titriert, so daß ein Tropfen Säure keine Farbaufhellung mehr bewirkt. Der Umschlag ist sehr gut zu erkennen.

0,2165, 0,2142 g der getrockneten Subst. verbrauchten: 2,3, 2,4 ccm n/10-HCl.

$C_{58}H_{43}O_6N_2Cl$ Ber. 1,0 Mol. Gef. 0,96, 1,01 Mol.

¹⁾ Diese Analyse verdanken wir Herrn Dr. K. Schneider.

Molekulargewichtsbestimmung
Gefrierpunktserniedrigung

0,1540, 0,1960 g Subst. (bei 120° getr.) gaben in 19,1, 17,1 g Nitrobenzol 0,095, 0,135° Depression.

$C_{68}H_{43}O_6N_2Cl$ Ber. M = 899 Gef. M = 598, 600

Man fand also 66% des berechneten Molekulargewichtes.

Die Reduktion des Perchlorats wie auch der roten Base kann man erreichen, indem man die Substanzen in Pyridin auflöst und in der Siedehitze Zinkstaub solange zugibt, bis die rote Lösung hellgelb geworden ist. Es gelang jedoch nicht, kristalline Reduktionsprodukte zu fassen.

Pikrat (Formel IV: $C_6H_2N_3O_7$ statt ClO_4)

0,5 g der Base werden nach dem Trocknen über P_2O_5 in Methanol gelöst und mit 10 ccm einer 10-prozent. Pikrinsäurelösung versetzt. Hierbei darf kein Niederschlag entstehen, sonst ist derselbe mit Methanol wieder in Lösung zu bringen. Man versetzt nun die siedende Lösung solange mit Wasser, bis der Niederschlag in der Hitze eben wieder in Lösung geht und kocht die klare (evtl. filtrierte) Lösung einige Zeit weiter, bis das Pikrat in roten Nadelchen ausfällt. Schmp. 240°. Es enthält 1 Mol. Wasser, das es bei 110° unter Dunklerwerden abgibt.

0,1268 g Subst.: 7,4 ccm N (22°, 750 mm korr.).

$C_{64}H_{45}O_3N_5 + 1H_2O$ Ber. N 6,7 Gef. N 6,7

Arbeitet man in der Kälte und fällt mit Wasser aus, so erhält man das gelbe 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-pikrat. Dasselbe erhält man auch mit einem Überschuß von Pikrinsäure.

Nitrat (Formel IV: NO_3 statt ClO_4)

Man versetzt 0,3 g der Base in Methanol gelöst solange tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure, daß gerade noch ein roter Ton der Lösung erhalten bleibt. Nun gibt man weitere 0,3 g der Base hinzu, erwärmt und versetzt nach dem Filtrieren mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, kocht noch einige Zeit weiter und läßt erkalten, wobei das Nitrat in roten Nadelchen auskristallisiert. Das Nitrat ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Methanol und Aceton. Um-

krystallisierbar aus Wasser. Das Nitrat enthält 3 Mol. Krystallwasser, das es beim Erhitzen auf 120—130° abgibt und dabei dunkelrot wird. Schmp. 222—223° (Bad auf 200° vorgeheizt). Die Aufnahme des Absorptionsspektrums in n/5000-Verdünnung ergab das gleiche Spektrum wie das der Base in gleicher Konzentration und Verdünnung. Läßt man die n/5000-Lösung des Nitrats 3 Wochen stehen, so tritt eine Farbaufhellung ein, so daß nur noch ein ganz geringer gelber Ton bestehen bleibt. Die Farbe tritt beim Erwärmen wieder auf.

Wasserbestimmung:

0,2164 g Subst. verl. bei 120—130° 0,0132 g.

$C_{58}H_{43}O_5N_3 + 3H_2O$ Ber. H_2O 5,8 Gef. H_2O 6,1

0,2016 g Subst. (bei 120—130° getr.): 8,1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{58}H_{43}O_5N_3$ Ber. N 4,8 Gef. N 4,7

Chlorid (Formel IV: Cl statt ClO_4)

Man versetzt die Lösung von 0,2 g Base in Methanol tropfenweise mit verdünnter HCl, bis noch ein roter Ton der Lösung bestehen bleibt. Dann gibt man die gleiche Menge Base hinzu, versetzt mit Wasser, kocht nach dem Filtrieren noch einige Zeit und läßt erkalten, wobei das Chlorid in feinen Nadelchen auskrystallisiert. Das Chlorid enthält 3,5 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen abgibt und dabei dunkelrot wird. Schmp. 214—215° (Bad auf 190° vorgeheizt).

Wasserbestimmung:

0,2482 g Subst. verl. bei 120—140° 0,0178 g.

$C_{58}H_{43}O_2N_2Cl + 3,5H_2O$ Ber. H_2O 7,0 Gef. H_2O 7,2

0,204 g Subst. (bei 120° getr.): 0,0352 g AgCl.

$C_{58}H_{43}O_2N_2Cl$ Ber. Cl 4,2 Gef. Cl 4,3

Das Bromid der roten Base (Formel IV: Br statt ClO_4)

Das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumbromid wird in Methanol mit etwas mehr als der berechneten Menge der Base versetzt und zum Sieden erhitzt. Man filtriert ab, versetzt mit der 5—6-fachen Menge Wasser und läßt auskrystallisieren, wobei man hellrote Krystalle erhält. Das Bromid enthält 4 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen abgibt und dabei dunkelrot wird. Schmp. 225—228°.

Wasserbestimmung:

0,2078 g Subst. verl. bei 120—130° 0,0154 g H₂O. $C_{58}H_{43}O_2N_2Br + 4H_2O$ Ber. H₂O 7,6 Gef. H₂O 7,4

0,1188 g Subst. (bei 120—130° getr.): 0,0246 g AgBr.

 $C_{58}H_{43}O_2N_2Br$ Ber. Br. 9,1 Gef. Br 8,8Das Jodid der roten Base (Formel IV: J statt ClO₄)

Man löst das 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumjodid mit überschüssiger Base in Methanol und fällt nach dem Abfiltrieren mit Wasser hellrote Nadeln, die beim Trocknen 3,5 Mol. Wasser verlieren und dabei dunkelrot werden. Schmelzpunkt 229°.

Wasserbestimmung:

0 0859, 0,152 g Subst. verl. bei 100—110° 0,0054, 0,0098 g H₂O. $C_{58}H_{43}O_2N_2J + 3,5H_2O$ Ber. H₂O 6,4 Gef. H₂O 6,3, 6,4

0,1328 g Subst. bei 120—130° getr.: 0,0347 g AgJ.

 $C_{58}H_{43}O_2N_2J$ Ber. J 13,7 Gef. J 14,1