

**314. Ernst Weitz und Theodor König: Über freie Ammoniumradikale, IV. Mittelung: Weitere Untersuchungen über das *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium und seine Homologen, sowie die sog. *N,N'*-disubstituierten Tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyle.**

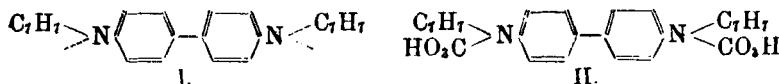
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 11. August 1922.)

Vor kurzem haben Weitz und Ludwig berichtet<sup>1)</sup>, daß die tiefblaue methylalkoholische Lösung des *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridiniums (I.) sich mit Stickoxyd umsetzt. Ein Reaktionsprodukt konnte damals noch nicht isoliert werden; es wurde nur festgestellt, daß die entstandene braungelbe Lösung sich beim Erwärmen oder durch Einwirkung von Alkali wieder tief blau färbt, ebenso mit Zinkstaub und Säure. Die so erhaltenen blauen Lösungen zeigten alle die Luft-Empfindlichkeit des Radikals Dibenzyl-dipyridinium.

Bei Wiederholung der NO-Einwirkung unter den früheren Bedingungen, jedoch in Chloroform statt in methylalkoholischer Lösung, haben wir nunmehr ein krystallisiertes, fast farbloses Produkt isolieren können. In Chloroform sehr schwer löslich, löst es sich mit alkalischer Reaktion sehr leicht in Wasser und Alkohol, und diese Lösungen zeigen wiederum die Eigenschaft, durch Erhitzen, Alkalizusatz usw. die luftempfindliche Blaufärbung zu geben.

Zu unserer Überraschung fanden wir schließlich, daß die neue Substanz kein Nitrosierungsprodukt, sondern das mit 5 Mol. Wasser<sup>2)</sup> krystallisierende *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium-bicarbonat (II.) ist. Die basische, sowie die saure Kompo-



nente des Salzes wurden auch im einzelnen qualitativ und quantitativ bestimmt. Der Bicarbonat-Rest stammt von dem CO<sub>2</sub>-Gás, das zur Verdrängung der Luft bezw. des Stickoxyds — am Anfang bezw. Ende des Versuchs — angewandt wurde; darum entsteht das Bicarbonat auch viel reichlicher bei gleichzeitiger Einwirkung von NO und CO<sub>2</sub> während der ganzen Versuchsdauer.

Die Blaufärbung des Salzes mit Alkali hat sich, wie die schon früher gefundene mit Zink und Säure<sup>3)</sup>, als eine allgemeine

1) B. 55, 409 [1922].

2) Ein geringer Wassergehalt des Chloroforms erwies sich als unentbehrlich.

3) B. 55, 397 [1922].

Reaktion der *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium-Salze erwiesen. Alkoholische Lösungen werden dabei rein blau und bleiben klar, aus wässrigen hingegen fällt ein tief blauvioletter Niederschlag. Es handelt sich hier offenbar um eine Zersetzung des Dibenzyl-dipyridiniumhydroxyds, bei der anscheinend das Radikal *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium entsteht<sup>1)</sup>.

Die spontane Blaufärbung der erhitzten Lösungen des Bicarbonats, die anfangs auf eine leicht dissoziierbare Nitrosoverbindung des Radikals zu deuten schien<sup>2)</sup>, erklärt sich nun einfach dadurch, daß beim Kochen  $\text{CO}_2$  entweicht und das durch Hydrolyse des Carbonats entstandene freie Hydroxyd der Zersetzung anheimfällt.

Bei der merkwürdigen Bildung des Bicarbonats aus dem Radikal mittels  $\text{NO} + \text{CO}_2$  spielt, zumal  $\text{CO}_2$  allein ohne Einwirkung ist<sup>3)</sup>, das NO die Rolle eines Oxydationsmittels<sup>4)</sup>, indem es zu  $\text{N}_2\text{O}$  reduziert wird. Diese in der organischen Chemie ziemlich vereinzelt stehende<sup>5)</sup> Wirkung des NO kann wohl nur auf einem Umwege verlaufen: Da in einer C-Nitrosoverbindung der Stickstoff kaum so leicht wieder eliminierbar wäre<sup>6)</sup>, so nehmen wir an, daß je 1 Mol.

<sup>1)</sup> Sollte sich dies bestätigen, so könnte man zur Erklärung der merkwürdigen Reaktion etwa annehmen, daß die aus dem Dibenzyl-dipyridiniumhydroxyd durch Umlagerung entstandene Carbinolbase ihre Neigung, sich zum Pyridon zu oxydieren,  $\text{R.N(OH)}\cdot\text{CH} \rightarrow \text{R.N.C(OH)H} \rightarrow \text{R.N.CO}_2$ , dadurch befriedigt, daß ein anderer Teil des Hydroxyds zum Radikal reduziert wird. Da Emmert, B. 54, 3175 [1921], bei Umsetzung des Dijodids mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  schon die gleiche Umwandlung der Dipyridiniumbase gefunden hat, haben wir die Reaktion nicht weiter verfolgt. Eine Analogie mit der Bildung der violetten Pyranhydrone aus 4-Methylpyryliumsalzen durch Alkali (W. Schneider und H. F. W. Meyer, B. 54, 1484 [1921]) kommt nicht in Frage, da unserer Base bzw. Pseudobase die für eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung:



nötige  $\gamma$ -ständige Methylgruppe fehlt.

<sup>2)</sup> vergl. die bekannte Dissoziation der NO-Additionsprodukte anderer »Radikale«, z. B. des Triphenyl-nitroso-methans (Schlenk, Mair und Bornhardt, B. 44, 1170 [1911]) und der Diaryl-nitrosamine (Wieland und Lecher, A. 392, 156 [1912]).

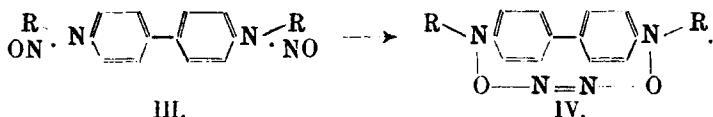
<sup>3)</sup> NO reagiert auch in Wasserstoff-Atmosphäre unter Entfärbung; ein definiertes Produkt ließ sich jedoch dabei nicht fassen.

<sup>4)</sup> Höhere Stickoxyde wurden sorgfältig ausgeschlossen.

<sup>5)</sup> Bekannt ist nur, daß alkalisches Pyrogallol mit NO unter Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  reagiert; Oppenheimer, B. 36, 1744 [1903].

<sup>6)</sup> Man müßte denn schon annehmen, daß eine von der chinoïden Form des Radikals sich ableitende 4,4'-Dinitroso-Verbindung unter  $\text{N}_2\text{O}$ -Ab-

NO zunächst an die beiden ungesättigten N-Atome addiert wird unter Bildung des »Nitrosoammoniums« (III.). Dies etwa den Nitrometallen vergleichbare Produkt stellt sicher keinen beständigen Verbindungstyp dar<sup>1)</sup>, kann sich jedoch auf einfachste Weise stabilisieren, indem der »Neutralteil« NO in den Säurerest  $\text{NO} = \frac{1}{2} (\text{N}_2\text{O}_2)$  übergeht, d. h. durch Umlagerung der Nitrosoverbindung (III.) in das isomere Salz: *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridinium-N,N'-hyponitrit* (IV.):

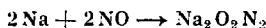


Damit ist natürlich die Oxydation des Radikals zur Stufe des Ammoniumhydroxyds und die Reduktion des NO zur Stufe des  $\text{N}_2\text{O}$  vollbracht. Die nachträgliche Zersetzung des Hyponitrits durch die Kohlensäure zu Bicarbonat +  $\text{N}_2\text{O}$  hat nichts Auffälliges mehr. Die Ausbeute an letzterem Salz beträgt ca. 60 % d. Th.<sup>2)</sup>.

Der hier angenommene Reaktionsverlauf entspricht in seiner ersten Hälfte der bekannten spontanen Umlagerung der schwarzen Nitroso-pentammin-kobalto- in die roten Hyponitrito-pentammin-kobaltisalze<sup>3)</sup>:



auch die Bildung von Natriumhyponitrit aus NO und Natrium (gelöst in Ammoniak, als sog. Natrium-ammonium):

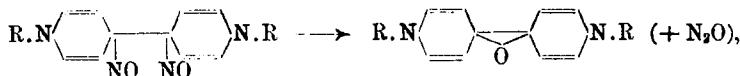


dürfte wohl analog zu deuten sein.

Wenn bei unserer Reaktion das NO letzten Endes nur als Oxydationsmittel gewirkt hatte, so entsprach es durchaus unserer Er-

---

spaltung und Bildung des *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-oxido-[tetrahydro-γ,γ'-dipyridyls]* zerfällt:



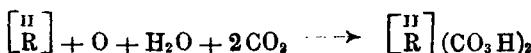
das dann unter Wasseraufnahme usw. in die *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridiniumbase* übergeht.

<sup>1)</sup> vergl. die Umlagerung des Additionsproduktes von NO an Diphenylstickoxyd, Wieland und Roth, B. 53, 211 [1920].

<sup>2)</sup> Die fehlenden 40% sind vielleicht auf Rechnung von primär entstandener und anderweitig zersetzer C-Nitrosoverbindung zu setzen.

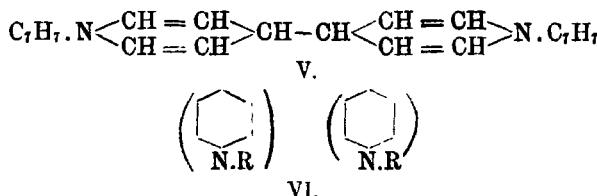
<sup>3)</sup> Erstere werden durch Säuren in NO und Kobaltosalze, letztere in  $\text{N}_2\text{O}$  und Acido-pentammin-kobaltisalze zerlegt; J. Sand und Genbler, A. 329, 196; s. a. Werner und Karrer, C. 1918, II 337.

wartung, daß sich das Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat auch durch kombinierte Einwirkung von Sauerstoff und  $\text{CO}_2$  auf das Radikal bildet; die Ausbeute beträgt hier rd. 85% d.Th. Dabei verbraucht 1 Mol. Radikal etwa 1 Atom Sauerstoff, gemäß der Gleichung:



und entsprechend dem früher festgestellten Verbrauch von 2 Atomen Jod. Die Einwirkung von Sauerstoff (bezw. Luft) allein auf das Radikal liefert nur sehr geringe Mengen an löslichem und alkalisch reagierendem Produkt, wie bei der Zersetzung des Hydroxyds leicht verständlich ist; bei der neuen Anordnung wird die Base durch die Bicarbonat-Bildung abgefangen und geschützt. Die Umsetzung bildet eine hübsche Illustration für den »Metall-Charakter« des Radikals.

Ganz analog nun wie das Radikal verhält sich bei der Behandlung mit NO bzw. Sauerstoff +  $\text{CO}_2$  auch seine »Leukoverbindung«, das sog. *N,N'-Dibenzyl-tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl* (V.) von A. W. Hofmann bzw. Emmert (von uns als »dimol.



oder besser »Bis-*N*-Benzyl-γ-pyridinium« [VI.] bezeichnet), dessen »radikal-ähnlicher« Charakter erst kürzlich in der Abhandlung von Weitz und Ludwig<sup>1)</sup> betont worden ist. Die Einwirkung von Sauerstoff +  $\text{CO}_2$  führt in Chloroform-Lösung nur zu schwacher (intermediärer) Blaufärbung, und als Reaktionsprodukt entsteht in einer Ausbeute von rund 50% d.Th. das meist ölige Bicarbonat des (monomol.) *N*-Benzyl-pyridiniums,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)\text{CO}_3\text{H}$ ; Dibenzyl-dipyridiniumsalz entstand, wie bei der sehr geringen Blaufärbung zu erwarten war<sup>2)</sup>, nur spurenweise. Bei der Einwirkung von Stickoxyd +  $\text{CO}_2$  (in Chloroform-Lösung) tritt intensive (Violett-) Blaufärbung auf, zuletzt wird die Lösung hell schmutzig-grün. Das Hauptprodukt der Reaktion ist

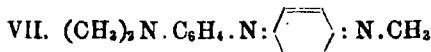
<sup>1)</sup> B. 55, 402 [1922].

<sup>2)</sup> Analog verläuft die Einwirkung von Jod auf kalte Lösungen des Bis-benzyl-pyridiniums, vergl. Weitz und Ludwig, B. 55, 401, 412 [1922].

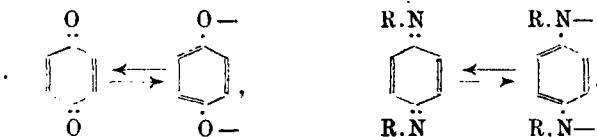
wieder (monomol.) *N*-Benzyl-pyridiniumbicarbonat, außerdem entsteht aber hier auch Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat. Im ganzen werden etwa 70% des angewandten Produkts in Bicarbonate verwandelt.

Zur Erklärung der Oxydationswirkung des NO wird man wohl wieder die intermediäre Bildung von lockerer Nitrosoverbindung und Hyponitrit annehmen müssen; die Bildung von  $N_2O$  wurde auch nachgewiesen. Da neben dem Mono- hier auch das Di-pyridiniumbicarbonat entsteht, tritt offenbar mit NO schon in der Kälte die Umwandlung des Leukoproductes ziemlich schnell ein, die sonst durch Erwärmen begünstigt wird<sup>1)</sup>.

In unserer vorigen Mitteilung war die Reaktionsfähigkeit des Dibenzyl-dipyridiniums mit NO auch als Kennzeichen für seine Radikalnatur angegeben worden. Hr. Wieland macht uns nunmehr freundlichst aufmerksam auf seine frühere, von uns leider in diesem Zusammenhang übersehene Veröffentlichung<sup>2)</sup> über das *N,N'*-Trimethyl-indamin (VII.).



Ausgehend von der Beobachtung, daß dieser chinoide Körper glatt NO addiert wie ein Radikal, kommt Wieland zu der Vorstellung, daß allgemein eine »Valenz-Tautomerie« zwischen Chinonen und Radikalen anzunehmen ist, im Sinne der Gleichungen:



Wie ersichtlich, lassen sich die beiden für unser Radikal erwogenen<sup>3)</sup> Formeln VIII a. und VIII b. als neue Variante ohne weiteres in das Wielandsche System einordnen:



Während jedoch zwei struktur-tautomere Formen im allgemeinen chemisch scharf verschiedene Individuen sind, und ein bestimmtes Molekül entweder die eine oder die andere Form hat, halten wir die valenztautomeren Formen VIII a. und VIII b. unter Berücksichtigung der Nebenvalenzen<sup>4)</sup> für mehr oder weniger identisch und glauben, daß der Ab-

<sup>1)</sup> vergl. Weitz und Nelken, A. 425, 198, 200 [1921]; Weitz und Ludwig, B. 55, 401, 402 [1922].

<sup>2)</sup> B. 53, 1317, 1318 [1920]; s. a. die soeben erschienene neue Abhandlung von Wieland und Wecker, B. 55, 1801 [1922].

<sup>3)</sup> B. 55, 398 [1922].

<sup>4)</sup> siehe die Formeln in der früheren Abhandlung, B. 55, 399 [1922].

sättigungszustand jedes einzelnen Moleküls beliebig zwischen den beiden (real kaum existierenden) Extremformen a und b liegen kann. Bei wechselnden Einzelbedingungen, z. B. je nach dem Lösungsmittel oder der Substitution<sup>1)</sup>, ändert sich dann nicht das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Molekülarten, sondern die sämtlichen Moleküle ändern ihren Zustand nach der einen oder anderen Richtung hin, — ähnlich wie bei echten Benzolderivaten der Zustand des Benzolkerns sich je nach den Substituenten oft weitgehend verändert, ohne daß man grundsätzlich andere Strukturformeln aufstellt. Auf eine solche Veränderlichkeit deuten, abgesehen von der verschiedenen Farbe des (rotbraunen) krystallisierten Radikals und seiner (meist dunkelblauen) Lösungen<sup>2)</sup>, denn auch die folgenden Beobachtungen:

Wir haben die *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridiniumsalze (Chlorid und Jodid) in verschiedenen Lösungsmitteln durch Metalle (ohne Säure-Zusatz) zum Radikal reduziert und gefunden, daß besonders die blauen Aceton-Lösungen sich durch relative Luft-Beständigkeit auszeichnen (mit Jod reagieren sie noch momentan). Ebenso verhalten sich die elektrolytisch oder direkt aus dem krystallisierten Radikal dargestellten Aceton-Lösungen. Anderseits hat sich gezeigt, daß die Aceton-Lösungen der Dihalogeneide sich durch Erhitzen mit Kupfer(draht) reduzieren lassen, während wäßrige (und methylalkoholische) Lösungen nur mit unedleren Metallen, wie Zink usw., reagieren. Bezeichnet man den unedleren, leichter oxydierbaren Zustand des Radikals und konsequenterweise die schwerer reduzierbaren Halogenide als ammonium- bzw. ammoniumsalz-ähnlich, den schwerer oxydierbaren Zustand des Radikals und die leichter reduzierbaren Halogenide als chinon-ähnlich, so würde also bei Radikal und Halogeniden durch Wasser und Methylalkohol die Ammoniumform, durch Aceton die Chinonform begünstigt werden. Chloroform verhält sich als Lösungsmittel ähnlich wie Aceton.

Da, wie wir gefunden haben, die Halogenide sich auch elektrolytisch zum Radikal reduzieren lassen, so werden wir versuchen, durch Messung der dabei nötigen Zersetzungsspannungen genaueren Aufschluß über die wechselnde Elektroaffinität der Pyridinium-Radikale in den verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten. Die Frage interessiert uns auch darum, weil wir vermuten, daß mit dem abnehmenden Ammoniumsalz-Charakter das schon mehrfach studierte<sup>3)</sup> Auftreten von Farbe bei vielen quaternären Pyri-

<sup>1)</sup> Darum haben wir auch Versuche mit alkoxy-substituierten Pyridinen in Angriff genommen.

<sup>2)</sup> Hier kann auch Solvat-Bildung wesentlich mitspielen.

<sup>3)</sup> vergl. z. B. Decker und Remfry, J. pr. [2] 79, 341 ff.; Decker, B. 37, 2938 [1904]; Hantzsch, B. 42, 69 [1909].

Nach Cone, Am. Soc. 34, 1704 [1912], lassen sich die Chloroform-

dinium- usw. -jodiden, sowohl in festem Zustand als in manchen Lösungen, zusammenhängt.

Übrigens ist das Dibenzyl-dipyridinium auch in seiner ammonium-ähnlichsten Form durchaus kein alkaliartiges Metall — etwa wie die noch nicht in Substanz dargestellten Radikale  $\text{NH}_4$  und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  —, sondern relativ edel, wie die Verdrängbarkeit aus seinen Salzen (aus dem Perchlorat u. dergl.) durch Zink lehrt. Darum ist auch seine relative Unempfindlichkeit gegen Wasser nicht allzu auffällig. Beim Zusammenbringen der blauen alkoholischen Lösungen mit viel Wasser tritt aber tatsächlich schnell Zersetzung unter Bildung einer weißen (zuerst violetten) Wolke ein; außerdem sind die alkoholischen usw. Lösungen bei Gegenwart von etwas Wasser sehr viel oxydabler als ohne dies (s. Versuchsteil). Die leichte Zersetzung und Oxydierbarkeit der Essig-Lösungen ist schon früher (B. 55, 403 [1922]) erwähnt; durch verd. Mineralsäuren, auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wird das Radikal sofort unter Entfärbung zersetzt. Nehmen wir dazu seine engen Beziehungen zu den Dibenzyl-dipyridiniumsalzen und besonders die Bildung des alkalisch reagierenden Bicarbonats, so läßt sich wohl eine weitgehende »Metallähnlichkeit« des Dibenzyl-dipyridiniums kaum bestreiten.

Bei der Einwirkung von Dicyan (in  $\text{H}_2$ - und in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre) auf das Radikal hofften wir entweder ein Nitril oder Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat zu erhalten. Die Lösung des Radikals in Chloroform nahm eine häßliche, dunkelbraune Färbung an und schied ein klebriges, dunkles Produkt ab, aus dem bisher nichts Definiertes isoliert werden konnte. Das Bis-benzylpyridinium wurde durch Dicyan in Chloroform-Lösung grün, blau und dann dunkelblauviolett gefärbt und gab schließlich eine undefinierbare, klebrige, braune Masse.

Über die ebenfalls untersuchte Einwirkung von Triphenyl-methyl auf das Radikal und die Leukoverbindung können wir noch keine endgültigen Angaben machen.

---

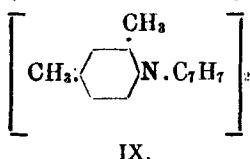
Da in der Formel des Radikals (VIIIa. oder VIIIb.) das ursprüngliche  $\gamma$ -(oder 4-)Wasserstoff-Atom des Pyridins nicht mehr enthalten ist, so müssen zwar die  $\alpha$ - und  $\beta$ -(oder 2- und 3-)Alkyl-pyridine noch ähnliche Radikale liefern, die  $\gamma$ -(oder 4-)Abkömm-

---

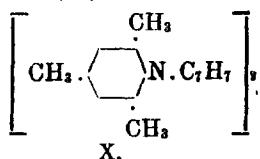
Lösungen der quaternären Pyridinium- (usw.) -halogenide mit Silber zu farbigen, luftrömpflichen Lösungen reduzieren, in denen Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff angenommen werden; Cone kommt dadurch zu dem offenbar zu weit gehenden Schluß, daß die quaternären Pyridinium-halogenide überhaupt Carbinolchloride sind; vergl. Weitz und Nelken, A. 425, 194 Anm. [1921].

linge<sup>1)</sup>) jedoch nicht mehr (wenn nicht etwa der  $\gamma$ -Substituent eliminiert wird). So gibt denn auch das fast farblose, ölige Reduktionsprodukt des  $\alpha$ -Picolin-Chlorbenzylats, das Bis-*N*-benzyl-2-methyl-pyridinium (Formel analog VI.) mit Sauerstoff schnell die tiefblaue, sehr oxydable Radikalfärbung, analog das bisher noch nicht in einwandfreiem Zustande erhaltene, aber krystallisierte Reduktionsprodukt des 2.6-Lutidin-Jodbenzylats<sup>2)</sup>.

Aus der Reihe der  $\gamma$ (oder 4)-substituierten Pyridine haben wir das Chlorbenzylat des 2.4-Lutidins und das Jodbenzylat<sup>2)</sup> des 2.4.6-Kollidins mit Natrium-amalgam reduziert; das erhaltene ölige »Bis-*N*-benzyl-2.4-dimethyl-pyridinium (IX.)«<sup>3)</sup> und das ausgezeichnet krystallisierbare »Bis-*N*-benzyl-2.4.6-trimethyl-pyridinium (X.)«, kurz »Bis-ben-



IX.



X.

zyl-kollidinium« genannt, geben, wie erwartet, keine Spur von Blaufärbung.

<sup>1)</sup> Dieselbe Konsequenz haben schon Emmert und Werb., B. 55, 1353 [1922], nachdem sie sich unserer Anschauung über die Dipyridyl-Natur des Radikals angeschlossen haben, gezogen und am Beispiel des »*N,N'*-Dimethyl-tetrahydro- $\gamma$ , $\gamma'$ -dikollidyls« das Ausbleiben der Radikalfärbung festgestellt.

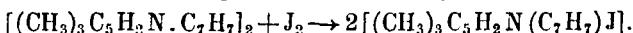
Bezüglich der persönlichen Bemerkung Emmerts (l. c. S. 1355 Fußn.) verweise ich nochmals nachdrücklich auf die Ausführungen in meiner »Erwiderung« (B. 55, 599 [1922]). Wenn schon Hr. Emmert meinen Kolloquium-Vortrag nicht als Publikation ansehen will, so darf ich dies zum mindesten für meinen Vortrag auf der Nauheimer Naturforscher-Versammlung erwarten, über den in der Chem.-Zeitung. 1920, 760, ein (wenn auch sehr gekürztes und z. T. entstelltes) Referat erschienen ist. Da ich bei beiden Gelegenheiten über Versuche mit dem isolierten Radikal berichtet habe, war ich sogar damals in einem der wichtigsten Punkten weiter, als Hr. Emmert selbst heute ist.

E. Weitz.

<sup>2)</sup> Da die beiden  $\alpha$ , $\alpha'$ -disubstituierten Pyridine mit Benzylchlorid anscheinend nicht mehr reagieren (ein Gemisch von Kollidin und Benzylchlorid hat sich im Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Jahren und trotz öfteren Erhitzen auf 180° nicht vereinigt!), mußten hier die leicht entstehenden Jodbenzylate verwandt werden.

<sup>3)</sup> Die  $\alpha$ -Stellung des Pyridins (deren eine in der 2.4-Lutidin-Verbindung noch frei ist) verhält sich also hier nicht analog der  $\gamma$ -Stellung. Im Zusammenhang damit haben wir auch die Reduktion der  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dipyridiniumsalze in Angriff genommen und bisher keine »Radikal«-Färbungen beobachtet.

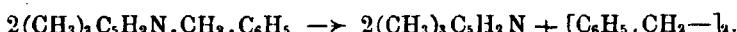
Durch Einwirkung von Jod in kalter Chloroform-Lösung werden die neuen »Leuko-Verbindungen«<sup>1)</sup> sämtlich in die zugehörigen Monojodide übergeführt, und zwar verbrauchen die 2,4-Lutidin- und die Kollidin-Verbindung (also die beiden  $\gamma$ -substituierten Produkte) bei schneller Titration (s. »Beschreibung der Versuche«, S. 2885) ziemlich glatt ein Molekül<sup>2)</sup> Jod unter fast quantitativer Bildung von 2 Mol. Monojodid, z. B.:



Bei der  $\alpha$ -Picolin-Verbindung verläuft die Umwandlung weniger quantitativ, ähnlich wie beim Bis-benzylpyridinium. Vielleicht spielen dabei die  $\gamma$ -Wasserstoffatome eine Rolle.

Bei der Einwirkung von  $\text{NO} + \text{CO}_2$  (in Chloroform-Lösung) wird das Bis-benzyl-kollidinium zwar schnell zersetzt (sogar  $\text{CO}_2$  allein scheint hier schon einzuwirken); ein alkalisch reagierendes Bicarbonat oder überhaupt eine wasserlösliche Benzyl-kollidinium-Verbindung wurde jedoch nicht erhalten. Es wurde auch keinerlei Blau- oder Grünfärbung — von einer tertiären C-Nitrosoverbindung herrührend — beobachtet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Eine sehr interessante Zersetzung erleidet das Bis-benzyl-kollidinium beim Erhitzen, z. B. in Benzol-Lösung: Es zerfällt — wenigstens in der Hauptsache — in Kollidin und Dibenzyl; offenbar entsteht in der Siedehitze durch Dissoziation intermediär das monomolare Radikal Benzyl-kollidinium, das sofort zerfällt in Kollidin und den Benzylrest; 2 Benzylreste vereinigen sich dann zu Dibenzyl:



Der — schnell verlaufende — Zerfall des einen Moleküls in drei Teilmoleküle kommt in dem Ergebnis der Molegewichts-Bestimmungen in siedendem Benzol<sup>3)</sup> sehr schön zum Ausdruck. In gefrierendem Benzol hingegen löst sich die dimolare Verbindung völlig unzersetzt.

Nachdem Weitz und Ludwig erst kürzlich gezeigt haben, daß die Blaufärbung der erhitzten Lösungen des Bis-benzyl-pyridiniums nicht durch eine Dissoziation in die freien Pyridinium-Radikale, sondern durch Oxydation hervorgerufen wird, taucht also hier die Dissoziation in einem neuen Gewande wieder auf. Irgend eine dunkle Radikalfärbung wird bei der Zersetzung der Kollidin-Verbindung nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Genau genommen sind natürlich die beiden  $\gamma$ -substituierten Verbindungen keine Leuko-Verbindungen mehr.

<sup>2)</sup> Emmert hat allerdings von jeher bei seinen sämtlichen Leuko-Verbindungen auch in der Wärme ein Molekül Jod verbraucht; s. z. B. B. 58, 373, 376 [1920]; B. 55, 1354 [1922].

<sup>3)</sup> In dem niedriger siedenden Aceton geht die Umwandlung langsamer.

Aus den früher gefundenen, anomal niedrigen Molgewichtswerten des Bis-benzyl-pyridiniums hatten schon Weitz und Ludwig auf eine (von der Blaufärbung unabhängige) Dissoziation und eine gewisse radikal-artige Natur dieser Verbindung geschlossen<sup>1)</sup>. Neue Gefrierpunkts-Bestimmungen in Benzol haben uns jetzt glatt die dimolaren Werte ergeben, in siedendem Benzol oder Aceton sinkt das scheinbare Molgewicht allmählich, aber viel langsamer als bei der Kollidylverbindung<sup>2)</sup>. Wie die gerade erst in partiell zersetzen Lösungen des Bis-benzyl-pyridiniums eintretende Bildung des Dipyridinium-Radikals zeigt, muß aber hier — außer der Zertrümmerung — auch noch eine festere Verkettung der beiden Molekülhälften zu einem *N,N'*-Dibenzyl-dipyridyl-Abkömmling stattfinden, bei der wohl wieder die  $\gamma$ -H-Atome eine Rolle spielen.

Das von Emmert und Werb<sup>3)</sup> beschriebene Bis-methyl-kollidinium wird — im Gegensatz zur entsprechenden Benzyl-Verbindung — in kochendem Benzol nicht, oder doch nur langsam zersetzt, also kommt dem Benzylrest hier, wie auch sonst des öfteren, eine besondere Bedeutung zu.

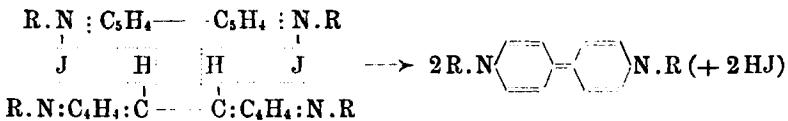
In diesen Zusammenhang gehört wohl auch die folgende, merkwürdige Reaktion<sup>4)</sup>: Versetzt man die alkoholische Lösung von *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridiniumdichlorid oder -diiodid mit (festem oder gelöstem) Bis-benzyl-pyridinium, so erscheint sofort die intensive oxydable Blaufärbung des Radikals. Eine bloße Addition der beiden Komponenten zu einem »chinhydron-artigen« Produkt kann nicht erfolgt sein, denn das (auf anderem Wege) isolierte Radikal ist halogenfrei. Da die Dihalogenide sonst durch Reduktion in das Radikal übergeführt werden, so hat die Leukoverbindung wohl auch hier reduzierend gewirkt; bei Annahme der Emmertschen Tetrahydro-dipyridyl-Formel R.N:C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>:CH.CH:C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>:N.R könnte man dies so formulieren:

<sup>1)</sup> Weitz und Nelken, A. 425, 204 [1921]; Weitz und Ludwig, B. 55, 402 [1922].

<sup>2)</sup> Die niedrigen Werte von Weitz und Nelken erklären sich also nicht durch eine (umkehrbare) Dissoziation, sondern den endgültigen Zerfall eines Teils der Verbindung. Die Untersuchung der Spaltstücke (Pyridin und Dibenzyl?) haben wir in Aussicht genommen.

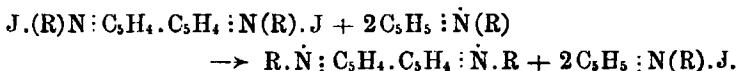
<sup>3)</sup> B. 55, 1356 [1922].

<sup>4)</sup> Sie ist im Grunde genommen analog der von Dimroth und Fritzer (B. 55, 1226 [1922]) gefundenen Reaktion: 1 Mol *N,N'*-Diacetyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl + 1 Mol  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl  $\longrightarrow$  1 Mol *N,N'*-Diacetyl-dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl + 2 Mol Pyridin. Mit Dipyridyl selbst reagieren aber unsere Leuko-Verbindungen nicht.



Diese Auffassung kann jedoch nicht richtig sein. Das Dihalogenid läßt sich nämlich auch durch andere, homologe Leukoverbindungen zum Radikal reduzieren, so z. B. durch das der Benzylverbindung im allgemeinen ähnliche Bis-*N*-phenyl-pyridinium<sup>1)</sup>: das zu dieser Leukoverbindung gehörige Radikal »*N,N'*-Diphenyl-γ,γ'-dipyridinium« unterscheidet sich von den sämtlichen bisher erhaltenen (dunkelblauen) *N*-Benzyl- oder -Alkyl-Radikalen durch seine intensiv smaragdgrüne Farbe (in alkoholischer Lösung). Während man nun nach der obigen Formulierung bei Wechselwirkung des Dijodids der Benzyl-Reihe mit der Phenyl-leukoverbindung oder des Dijodids der Phenyl-Reihe mit der Benzyl-leukoverbindung beidemal ein gleichartiges Gemisch des blauen und des grünen Radikals erwarten sollte, tritt im ersten Fall eine rein blaue, im zweiten eine rein grüne Farbe auf. Die Radikalfärbung wird also wesentlich durch das angewandte Dijodid bestimmt.

Vollends im Widerspruch mit der obigen Reaktionsgleichung steht die Tatsache, daß auch das »Bis-benzyl-kollidinium«, das überhaupt kein reaktionsfähiges γ-H-Atom mehr hat, genau wie die anderen Leukoverbindungen auf die Dijodide unter Radikalsbildung einwirkt. Wenn man daran festhält, daß dabei eine Reduktion stattfindet, so liegt die Vorstellung auf der Hand, daß die (sämtlichen) Leukoverbindungen — wie auch bei der Einwirkung von Jod usw. — gleichsam als monomolare Pyridinium-Radikale reagieren und, selbst in Monojodid übergehend, das edlere Dipyridinium-Radikal in Freiheit setzen:



Ob die Reaktion tatsächlich in diesem Sinne verläuft, muß das nähere quantitative Studium der Umwandlungsprodukte noch zeigen.

Im Zusammenhang mit dem »latenten« Ammonium-Charakter steht offenbar die große Säure-Empfindlichkeit der Leukoverbindungen; sogar Kohlensäure scheint sie zu zer-

<sup>1)</sup> Zuerst untersucht von Hrn. Dr. Ludwig (Dissertat. Münster 1922), zurzeit weiter bearbeitet von Hrn. L. v. Wistinghausen.

setzen, und auch die in kalter ätherischer Lösung gefällten »Pikrate« enthalten kein unzersetztes Produkt mehr.

Eine Entscheidung darüber, wie die beiden Molekül-hälften der Leukoverbindungen verknüpft sind (Formel V. oder VI.), läßt sich aus ihrer Dissoziationsneigung u. E. nicht treffen. Die Annahme Emmerts, daß durch je zwei Äthylenreste (die dritte Valenz ist durch H oder Alkyl besetzt) die  $\gamma$ -C-Atome der »Tetrahydro-dipyridyle« ähnlich beansprucht werden wie das Methyl-C-Atom des Triphenyl-methys durch die drei Phenyle, ist bis heute genau so hypothetisch, d. h. analogielos, wie die von uns zur Diskussion gestellte modifizierte Diammonium-Formel, die — trotz ihrer aprioristischen Ablehnung durch Emmert — den Vorzug der größeren »Geschmeidigkeit« hat. Die einzige Tatsache jedenfalls, welche bisher als Beweis für die  $\gamma$ , $\gamma'$ -Bindung ins Feld geführt werden konnte, nämlich die Bildung des »N,N'-Diacetyl-tetrahydro- $\gamma$ , $\gamma'$ -dipyridyls« aus  $\gamma$ , $\gamma'$ -Dipyridyl mit Zink und Essigsäure-anhydrid, ist von Dimroth später widerrufen worden<sup>1)</sup>). Andererseits dürfte die — soviel wir bis jetzt feststellen konnten — völlige Indifferenz des »Bis-benzyl-pyridiniums« gegen Wasserstoff mit Pd-Tierkohle eher vereinbar sein mit einer Diammonium- als mit der Emmertschen Formel; das Gleiche gilt für den zu Beginn dieser Abhandlung beschriebenen Verlauf der NO-Einwirkung. Vielleicht erweist es sich aber einmal, daß der Unterschied zwischen »Tetrahydro-dipyridyl« und »Diammonium« überhaupt nur ein quantitativer ist und die Formeln im Grunde identisch sind; wichtiger als der Streit um die Vorherrschaft der einen Formel ist es daher wohl, vorerst unsere Kenntnisse über die Eigenschaften der interessanten Körperklasse durch neues Versuchsmaterial zu bereichern.

Zum Schluß sei noch eine kürzlich von uns gefundene Umsetzung angeführt. Die Lösung des Bis-benzyl-pyridiniums in Äthylenbromid nimmt sehr schnell die luftempfindliche blau-violette Radikalfärbung an und scheidet nach kurzer Zeit — schneller noch, wenn man erwärmt hat — feine, wohl ausgebildete, violette Krystallblättchen von wunderbarem grünen Oberflächen-glanz ab. Vielleicht liegt hier eine neue Form des Dibenzyl-dipyridinium-Radikals vor, wenigstens geben die nach dem Abfiltrieren sofort unter Schwarzfärbung verschmierenden Krystalle mit Alkohol die

<sup>1)</sup> Dimroth und Heene, B. 54, 2937 [1921]; Dimroth und Frister, B. 55, 1223 Anm. 2 [1922].

blauen, oxydablen Radikal-Lösungen. Auch bei längerem Verweilen unter dem Äthylenbromid zersetzen sich die Krystalle wieder, nach einigen Tagen ist die ganze (ziemlich verdünnte) Lösung zu einem dunkelbraunen Harz erstarrt. Nach unseren vorläufigen Versuchen verhalten sich Trimethylenbromid und Amyl bromid genau so wie das Äthylenbromid, Äthylbromid lieferte nur wenig violette Krystalle, ebenso Chlor-benzol.

Möglicherweise spielt bei der Reaktion, die weiter verfolgt wird, außer dem Luft-Sauerstoff auch noch ein geringer Säuregehalt des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle (die Säure-Empfindlichkeit der Leukoverbindungen haben wir ja oben schon erwähnt). Das Bis-benzyl-kollidinium gab in keinem der Lösungsmittel eine Reaktion.

### Beschreibung der Versuche.

#### Einwirkung von Stickoxyd + Kohlendioxyd auf das *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridinium*.

Läßt man in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Versuchsanordnung auf 0.3 g des Radikals, mit 50 ccm Chloroform<sup>2)</sup> übergossen, nach sorgfältiger Verdrängung der Luft durch CO<sub>2</sub>, das Gemisch von NO und CO<sub>2</sub> einwirken, so beginnt am oberen Rande der tief violettblauen Lösung, die zunächst noch viel ungelöstes Radikal enthält, nach wenigen Minuten die Abscheidung eines farblosen, krystallinen Niederschlags. Nach etwa 2 Stdn. ist die Umsetzung vollendet und die Lösung nur noch schmutzig hellgrün gefärbt. Man verdrängt dann das NO durch reines CO<sub>2</sub>, saugt den suspendierten, leichten, farblosen Niederschlag ab und wäscht mit Chloroform und zuletzt mit Äther. Ausbeute an dem — unten näher beschriebenen — Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat reichlich 0.2 g.

Ein Rest Bicarbonat bleibt in der Chloroform-Mutterlauge gelöst und kann daraus wegen seiner Zersetzung nicht durch Abdampfen isoliert werden, läßt sich jedoch durch Wasser ausschütteln und durch die qualitativen Reaktionen erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung der Ausbeute wurde das ausgefallene und ebenso das ausgeschüttelte Salz mit Normal-Säure titriert. Bei Verwendung von Normal-Überchlorsäure konnten

<sup>1)</sup> B. 55, 409 [1922].

<sup>2)</sup> Die Darstellung des krystallisierten Bicarbonats, das 5 H<sub>2</sub>O enthält, versagt, wenn reines (alkohol- und wasserfreies) Chloroform verwendet wird; das käufliche Chloroform mit 1% Alkohol enthält damit auch die genügende Wassermenge.

dann durch Eindampfen der Titrierflüssigkeit die schwer löslichen Perchlorate quantitativ isoliert und näher untersucht werden.

Sämtliche Perchlorat-Fraktionen, auch die zuletzt ausfallende, schmolzen um 257°, also entsteht aus dem Radikal durch  $\text{NO} + \text{CO}_2$  nur Dibenzyl-dipyridinium- und kein monomol. Benzyl-pyridinium-Salz. Das Monoperchlorat schmilzt bei 89°.

Angewandt 0.2790 g Radikal; das ausgefallene Salz verbrauchte 7.3 ccm 0.105-*n*.  $\text{HClO}_4$ , entspr. 0.2108 g kryst. Bicarbonat = 46.4 % d. Th.; der wäßrige Auszug verbrauchte 1.9 ccm 0.105-*n*.  $\text{HClO}_4$  (= 0.0549 g = 12.1 % d. Th.); Gesamtausbeute 58.5 % d. Th.

#### Einwirkung von Stickoxyd + Kohlendioxyd auf das Bis-benzyl-pyridinium.

Behandelt man in der gleichen Weise 0.5 g der »Leukoverbindung«, in 50 ccm Chloroform gelöst, mit  $\text{NO} + \text{CO}_2$ , so wird die Lösung bald blau, später intensiv violettblau. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle, nach etwa 2 Stdn. ist sie beendet und die Flüssigkeit hellgrün geworden. Man vertreibt wieder das NO durch  $\text{CO}_2$ <sup>1)</sup> und isoliert die Krystalle wie oben. Ausbeute nur 0.06—0.07 g Salz, durch die qualitativen Reaktionen als Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat gekennzeichnet und von besonderer Reinheit.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes befindet sich im Chloroform und kann wieder durch Wasser ausgeschüttelt werden. Wie hauptsächlich die Bildung des niedrig schmelzenden (um 89°) Perchlorats zeigt, liegt hier ganz überwiegend (monomolar.) *N*-Benzyl-pyridiniumbicarbonat vor; durch die Farbreaktionen lässt sich ein wenig Dipyridiniumsalz nachweisen.

Für die quantitativen Versuche wurde verfahren wie oben: 1. Angewandt 0.4364 g Bis-benzylpyridinium; die Fällung verbrauchte 2.2 ccm 0.105-*n*.  $\text{HClO}_4$ , entspr. 0.0633 g kryst. Dipyridiniumbicarbonat = 9.0 % d. Th., der Wasserauszug verbrauchte 10.9 ccm 0.105-*n*.  $\text{HClO}_4$ , entspr. 44.6 % der theoretischen Basenmenge; Gesamtausbeute an Mono- und Dipyridiniumbicarbonat also 53.6 % d. Th. — 2. Angewandt 0.4590 g Sbst.; Niederschlag + Wasserauszug verbrauchten 17.5 ccm 0.1095-*n*.  $\text{HClO}_4$ , entspr. einer Gesamtausbeute von 71.0 % d. Th.

Zur Prüfung auf die Reinheit des Stickoxyds, d. h. auf eine etwaige Täuschung durch höhere Stickoxide, wurde bei mehreren Versuchen unmittelbar vor das Reaktionsgefäß eine oder

1) Setzt man das Einleiten der reinen  $\text{CO}_2$  etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. fort, so wird die Lösung wieder blau, vielleicht indem sich durch Umwandlung von noch unzersetzter Nitrosoverbindung des Monobenzyl-pyridiniums das Dipyridinium-Radikal bildet.

zwei Flaschen mit saurer Jodkalium-Lösung vorgeschaltet. Obwohl in der ev. zweiten Flasche die KJ-Lösung während des ganzen Versuchs farblos blieb, erfolgte die Bildung des Bicarbonats wie sonst. Die hellgelbe KJ-Lösung der ersten Flasche verbrauchte hernach nur etwa 0.4—1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

#### Nachweis des Stickoxyduls bei der Umsetzung des Radikals und der Leukoverbindung mit Stickoxyd.

Da keine Aussicht bestand, das  $N_2O$  neben den großen Mengen unverbrauchtem NO und  $CO_2$  bei einer normalen Darstellung des Bicarbonats zu erkennen, wurde nur anfangs, zur Luftverdrängung  $CO_2$ -Gas eingeleitet, später reines NO. Nach erfolgter Umsetzung wurde das NO wieder schnell durch  $CO_2$  verdrängt, die Chloroform-Lösungen mit Wasser ausgeschüttelt und die Wasserauszüge, die noch einen Teil unzersetztes Hyponitrit enthalten mußten, in einem mit  $CO_2$  gefüllten, dreihalsigen Gefäß, das mit einem Kohlensäure-Apparat und einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer in Verbindung stand, durch Schwefelsäure unter Erwärmung zersetzt. Das aufgefangene, in Alkali unlösliche Gas, war unbrennbar (bestand also nicht aus CO, das vom Chloroform herrühren könnte), färbte außerdem eine Ferrosulfat-Lösung kaum merklich an (enthielt also auch kein NO). 0.2 g Radikal lieferten 7.5 ccm, 0.3 g Leukoverbindung 10.6 ccm Gas.

Beim Übertreiben in ein mit Alkohol gefülltes Rohr von 20 ccm Inhalt wurden beide Gase sofort zu etwa  $\frac{3}{4}$  absorbiert, der Rest blieb ungelöst. Der absorbierte Teil kann, da alle anderen Gase ausgeschlossen sind, nur  $N_2O$  sein.

Ein blinder Versuch — genau wie die anderen mit Chloroform usw. ohne Substanz ausgeführt — ergab im Azotometer etwa 2 ccm Gas, das in Alkohol unlöslich war, also entsprechend dem unlöslichen Gasrest bei den obigen Versuchen.

#### Einwirkung von Sauerstoff + Kohlendioxyd auf das Dibenzyl-dipyridinium.

1. In Chloroform: Die Versuchsanordnung war grundsätzlich die gleiche wie bei der Einwirkung von NO +  $CO_2$ . An die Stelle des NO-Entwicklers trat ein Sauerstoff-Gasometer; zwischen diesem und dem T-Rohr<sup>1)</sup> wurde eine kleine Waschflasche eingeschaltet, deren Einleitungsrohr zu einer Capillare ausgezogen war. Der Sauerstoff konnte dadurch so langsam dosiert werden, daß

---

<sup>1)</sup> B. 55, 409 [1922].

er nie im Überschuß war (die Blaufärbung also bis zum Schluß der Reaktion nie vollständig verschwand) und event. gebildetes Hydroxyd nicht etwa, bevor es als Bicarbonat stabilisiert war, zu Pyridon weiter oxydiert werden konnte.

Die Ausscheidung von krystallisiertem, farblosem Salz trat schnell ein; die Geschwindigkeit der in der Lösung sehr schnell erfolgenden Umsetzung wird nur durch die langsame Löslichkeit des Radikals in Chloroform bedingt. Die Ausbeute an dem — wie oben isolierten — kryst. Dibenzyl-dipyridiniumbicarbonat betrug etwa 0.25 g aus 0.3 g Radikal (mit 50 ccm Chloroform), das ist 51% d.Th.; ein weiterer Anteil bleibt im Chloroform gelöst.

**Quantitativer Versuch:** Angewandt 0.2988 g Radikal; Niederschlag und Wasserauszug zusammen verbrauchten 13.4 ccm 0.1095-n.  $\text{HClO}_4$ . Ausbeute 83.0% d. Th. Das Perchlorat schmolz um 257°, die Rückstände der letzten Mutterlauge um 180°; also ist kein Mono-pyridiniumsalz vorhanden. Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns davon, daß Zusatz von etwas Mono- zum Di-pyridiniumperchlorat dessen Schmelzpunkt um mehr als 100° erniedrigt.

**2. In Alkohol:** Hier trat keine Fällung von Bicarbonat ein; die Lösung reagierte schließlich alkalisch und gab sämtliche Reaktionen des Dipyridinium-bicarbonats. 0.2638 g Radikal verbrauchten nach der Oxydation 12.7 ccm 0.105-n.  $\text{HClO}_4$ , entspr. 85.4% Ausbeute d. Th.

Die Messung des Sauerstoff-Verbrauchs geschah derart, daß der Sauerstoff aus einer graduierten Röhre zugeführt und der nicht verbrauchte Anteil in einem mit Kalilauge beschickten Azotometer aufgefangen wurde; im übrigen war die Apparatur wie sonst.

0.3769 g, in 50 ccm Methylalkohol gelöst, verbrauchten zur Entfärbung 12.95 ccm Sauerstoff (15°, 756 mm) = 12.21 ccm (0°, 760 mm), d. i. 0.98 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. — 0.3414 g verbrauchten 9.3 ccm  $\text{O}_2$  (10°, 742 mm) = 8.76 ccm (0°, 760 mm), d. i. 0.774 Atome auf 1 Mol.

#### Einwirkung von Sauerstoff + Kohlendioxyd auf das Bis-benzylpyridinium.

Die Apparatur war die gleiche wie beim vorigen Versuch. Die Chloroform-Lösung färbte sich nur schwach grün, nach etwa 2 Stdn. war alles oxydiert. Wenn die Lösung einigermaßen konzentriert war, z. B. 0.4 g Leukoverbindung auf 40 ccm Chloroform enthielt, so schied sich das Reaktionsprodukt, anfangs krystallin, schließlich in Gestalt ölicher Tropfen an der Glaswand ab; aus verd. Lösung kam keine Abscheidung. Da eine unmittelbare Isolierung auch des Öls ausgeschlossen war, wurde das Ganze mit

Wasser ausgeschüttelt; die wäßrige Lösung enthielt fast nur (monomol.) Benzyl-pyridiniumsalz (als Bicarbonat). Dibenzyl-dipyridiniumsalz konnte selbst durch die Reduktionen mit Zink nur spurenweise nachgewiesen werden.

Quantitativer Versuch: 0.4101 g Leukoverbindung verbrauchten nach der Oxydation 11.3 ccm 0.1095-n.  $\text{HClO}_4$ , entspr. 51.3% d. Th. Das erhaltene Perchlorat schmolz bei 85—89°.

#### *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridiniumbicarbonat.*

Dies Salz entsteht aus dem Radikal bei der Einwirkung von NO oder  $\text{O}_2 + \text{CO}_2$  in guter Ausbeute (vergl. oben), ist jedoch dann leicht durch geringe Reste unveränderten, schwer löslichen Radikals etwas dunkel gefärbt; an der Luft verschwindet natürlich die Dunkelfärbung dann schnell. Am reinsten, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhält man es bei der Einwirkung von NO +  $\text{CO}_2$  auf das Bis-benzyl-pyridinium (s.o.). Nachdem wir uns von der Identität der auf verschiedenen Wegen hergestellten Bicarbonate überzeugt hatten, haben wir zur näheren Untersuchung schließlich immer das nach der letzten Methode bereitete Salz verwandt.

Das Bicarbonat ist zunächst rein weiß; an der Luft färbt es sich allmählich gelb, rotgelb und dunkelrot, über Nacht wird es schwarz und klebrig. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt es sich bei etwa 65° schwarz und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 80°. Im Vakuum zersetzt es sich — wegen des  $\text{CO}_2$ -Verlustes — schon bei Zimmertemperatur schnell unter Schwarzfärbung, wesentlich beständiger ist es — umgekehrt — in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, durch die es nur eine belanglose citronengelbe Färbung annimmt.

In Wasser löst sich das Salz spielend leicht; die alkalische Reaktion dieser Lösung, ihre Blaufärbung bei Zusatz von Eisessig und Zinkstaub, die Entstehung eines blauvioletten Niederschlags beim Erhitzen oder beim Zusatz von Alkali ist schon erwähnt. Mit verd. Alkali erfolgt die Färbung und Fällung nur allmählich oder beim Erwärmen, mit konz. Alkali schnell schon in der Kälte. Die wäßrigen konz. Lösungen sind meist etwas gelb und fluorescieren grünlich. Das Salz braust mit Säure stark auf, seine wäßrige Lösung gibt mit Chlorcalcium erst beim Erhitzen eine Fällung (also Bicarbonat). Mit Jodkalium-Lösung fällt ein rotgelbes Jodid vom Schmp. 248—249<sup>1)</sup>, mit Überchlorsäure ein

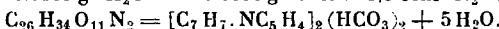
---

<sup>1)</sup> In der Abhandlung von Weitz und Ludwig ist der Schmp. des Diiodids zu 232° angegeben; bei dieser Temperatur erfolgt erst Sinterung (unter dem Polarisationsmikroskop sieht man auch dem Schmelzen eine

farbloses Perchlorat vom Schmp. 257°; die beiden Salze sind identisch mit den entsprechenden Dibenzyl-dipyridiniumsalzen. Während die alkoholischen Lösungen des Salzes sich beim Erhitzen — noch leichter als die wässrigen — blau färben, zeigt naturgemäß die gelbliche Eisessig-Lösung dies Verhalten nicht.

Für die quantitative Bestimmung wurde das mit Äther gewaschene Salz in einem Schiffchen durch einen trocknen CO<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

0.1018 g Sbst.: 0.2119 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. -- 0.0601 g Sbst.: 0.1244 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. -- 0.0688 g Sbst.: 3.3 ccm N<sub>2</sub> (19°, 754 mm).



Ber. C 56.7, H 6.2, N 5.1.

Gef. » 56.8, 56.5, » 6.2, 6.8, » 5.4.

Wichtiger als diese Gesamtanalysen sind die Einzelbestimmungen:

Alkalität: 0.1794 g. in Wasser gelöst, mit überschüssiger  $\eta/10$ -Säure versetzt und mit Alkali zurücktitriert, verbrauchten 6.5 ccm  $\eta/10$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Indicator Methylrot).

Ber. OH 6.18. Gef. OH 6.15.

Kohlensäure: Die wässrige Lösung wurde mit ammoniakalischer CaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt, das CaCO<sub>3</sub> abfiltriert, in HCl gelöst, Calcium als Oxalat gefällt und dies mit  $\eta/10$ -KMnO<sub>4</sub> titriert.

0.1197 g Sbst. verbr. 7.1 ccm 0.114-n. KMnO<sub>4</sub>. -- 0.2213 g Sbst. verbr. 14.6 ccm 0.114-n. KMnO<sub>4</sub>.

Ber. CO<sub>2</sub> 21.8. Gef. CO<sub>2</sub> 20.3, 22.6.

Bestimmung der Base: Da eine Chloroplatinat-Fällung vermieden werden sollte und die Bestimmung als Perchlorat — wegen dessen merklicher Löslichkeit — zu niedrig ausfiel, wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst, mit verd., farblosem  $\eta/10$ -Jodwasserstoff neutralisiert (Indicator Methyloorange), die Lösung eingedampft und das Dijodid bei 120° getrocknet. 0.0402 g Sbst.: 0.0447 g Dijodid, statt ber. 0.0432 g. Das Dijodid schmolz bei 247°.

#### Reduktion des *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium-dichlorids (oder -dijodids) durch Metalle und Oxydierbarkeit der verschiedenen Lösungen des Radikals.

Es interessierte uns hier besonders die Reduzierbarkeit der Lösungen mit Kupfer (als feines Drahtnetz); zum Vergleich wurde auch die Einwirkung von Magnesium- und von Zinkspänen untersucht:

1. Wässrige Lösungen: Mg und Zn überziehen sich in der Kälte mit einem gelben Beschlag, der schließlich braun bis violett wird; schließ-

---

Umwandlung in eine andere Form vorhergehen), der endgültige Schmp. ist 249°. Außerdem scheint das aus wässriger Lösung zuerst ausfallende, gelbrote Salz Krystall-Wasser zu enthalten; beim Erhitzen wird es rot.

lich geben violette Schlieren in Lösung, beim Erhitzen wird die Lösung blau; Zersetzung und Oxydation tritt leicht ein. — Cu wirkt weder kalt noch heiß.

2. **Methylalkoholische Lösungen:** Mg reduziert schwach beim Kochen, die reduzierte Lösung ist mäßig oxydierbar (läßt sich aus dem Reagensglas noch blau ausgießen); bei Gegenwart von etwas Wasser erfolgt die Reduktion viel besser<sup>1)</sup>. Zn reduziert schon kalt gut. Cu gibt erst in der Siedehitze eine sehr schwache Reduktion; Oxydierbarkeit dann wie oben.

3. **Aethyl- und amylalkoholische Lösungen** werden in der Hitze durch Kupfer ziemlich gut reduziert.

4. **Aceton-Lösung:** Mit Mg und Zn tritt selbst in der Hitze kaum eine Färbung ein; z. T. ist daran die äußerst geringe Löslichkeit des Dichlorids schuld. Nach Zusatz von ganz wenig Wasser werden schon in der Kälte kräftig blaue Lösungen erhalten, die schwer oxydierbar sind, sich blau ausgießen lassen und selbst beim Schütteln mit Luft nur allmählich entfärbt werden, schnell jedoch auf Wasserzusatz. — Cu gibt beim Sieden langsam mäßig blaue, sehr wenig oxydable Lösungen; auf Wasserzusatz erfolgt dann sofort Oxydation. Nach Zusatz von sehr wenig Wasser tritt beim Kochen kräftige Reduktion ein, Oxydierbarkeit sehr gering. Weiterer Wasserzusatz wirkt wie bei Zn und Mg; wenn schließlich soviel Wasser zugesetzt ist, daß mit Cu keine Reduktion mehr eintritt, läßt sich die Lösung durch Zn noch in der Kälte leicht reduzieren; ähnlich wie Wasser wirkt (wechselnder) Zusatz von Methylalkohol.

5. Bei Gegenwart von Essigsäure: Reduziert man in Alkohol + wenig Eisessig mit Mg oder Na-Amalgam, so tritt anfangs nur in unmittelbarer Nähe des Metalls Färbung ein, in der Lösung verschwinden die blauen Schlieren sofort wieder<sup>2)</sup>; erst nach einiger Zeit wird die noch stark saure Flüssigkeit schnell blau und bleibt nun so, selbst wenn sie sich mit dem immer heftiger reagierenden Mg bis zum Sieden erhitzt. Versetzt man andererseits im Reagensglas eine Eisessig-haltige, alkoholische Lösung des Dihalogenids mit Zn-Staub, so tritt sofort Blaufärbung ein; diese verschwindet aber bei ruhigem Stehen wieder — nicht nur in der oberen Schicht, durch Oxydation —, sondern merkwürdigerweise allmählich auch unten in der Nähe des Zn-Staubs. Die Erscheinung bedarf noch der Aufklärung, einmal wegen der abweichenden Wirkung des Magnesiums in saurer Lösung (s. o.), und weil in alkalischer Lösung selbst

<sup>1)</sup> Die Reduzierbarkeit bezieht sich natürlich immer auf die Salzlösung, die Oxydierbarkeit auf die Lösungen des Radikals.

<sup>2)</sup> vergl. dazu unsere frühere Angabe (B. 55, 411 Fußn. 2 [1922]), daß heiße Lösungen der zersetzen Leukoverbindung auf das Radikal anfänglich zerstörend wirken. Man könnte fast versucht sein, an irgend welche Komplikation durch Chinhydrion-Bildung (vergl. Emmert und Werb, B. 55, 1356 [1922]) zu denken, die sämtlichen quantitativen Reduktionswirkungen des Radikals sprechen jedoch für dessen einheitliche Oxydationsstufe.

durch Natrium in siedendem Alkohol die blaue Radikalfärbung nur sehr langsam wieder weg reduziert wird (bei Luftzutritt kommt sie dann wieder)<sup>1)</sup>.

### Elektrolytische Reduktion des *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridiniumdichlorids.

Die Elektrolyse wurde in wässriger, alkoholischer und in Aceton-Lösung ausgeführt. Dem Aceton war wenig Methylalkohol zugesetzt, da sonst das Lösungsvermögen zu gering war. Die Kathode bestand bei allen Versuchen aus Quecksilber. Sofort bei Stromschluß bildet sich auf der Kathode, ohne daß sich dort ein Gas entwickelt, eine gelbbraune Schicht, von der sich nach wenigen Augenblicken violette bis dunkelblaue Krusten ablösen. Ihre Isolierung ist bisher an der Oxydierbarkeit gescheitert. Wir hoffen, daß uns die elektrolytische Herstellung des Radikals und seiner Homologen nach Fertigstellung eines passenden Apparates gelingen wird. Amalgambildung konnte nicht nachgewiesen werden.

### Weitere Versuche mit Bis-benzylpyridinium.

1. Titration mit Brom in Chloroform-Lösung: Bei der Titration mit Jod war früher immer etwa 1 Atom pro Mol. der Leukoverbindung verbraucht worden. Die Zugabe des Broms geschah (in Luft-Atmosphäre) tropfenweise solange, bis die anfängliche Grünfärbung, die von Spuren gebildeten Radikals herührt, verschwand. Die an der Einfallstelle auftretende Trübung (von Perbromid) verging jeweils beim Umschütteln wieder.

0.3971 g Sbst. verbrauchten 12.0 ccm und 0.3577 g Sbst. 10.1 ccm 0.1058-*n*. Brom-Lösung; gef. auf 1 Mol (340 g Sbst.) 1.08 und 1.01 Atome Brom.

2. Schnelltitration mit Jod: Da beim Bis-benzyl-kollidinium (s. w. u.) ein Unterschied im Jodverbrauch festgestellt wurde je nach der Geschwindigkeit der Jodzugabe, so wurde auch das Bis-benzylpyridinium in Chloroform-Lösung schnell mit Jod titriert bis zum Verschwinden der Radikalfärbung.

0.2264 g Sbst. verbr. 8.2 ccm und 0.1486 g Sbst. verbr. 5.9 ccm 0.1076-*n*. Jod. Gef. auf 1 Mol (340 g) Sbst. 1.32 und 1.44 Atome Jod.

---

<sup>1)</sup> Die Angabe von Emmert und Werb (B. 55, 1355 [1922], daß das Radikal durch Na-Amalgam reduziert wird, ist nicht überzeugend; denn die Autoren haben ihre Versuche — wie Emmert von jher alle seine Versuche über das Radikal — nur mit der partiell oxydierten, warmen, blauen Lösung des Leukoproducts ausgeführt, die natürlich von vornherein noch unoxydierte Substanz enthielt.

3. Einwirkung von Salzsäure und Pikrinsäure:  
 Schüttelt man eine ätherische Lösung der Leukoverbindung mit verd. Salzsäure durch, macht — ohne die Flüssigkeiten zu trennen — wieder alkalisch und wiederholt nun das Ausschütteln, so enthält die hernach abgetrennte ätherische Lösung kein unzersetztes Produkt mehr, sondern gibt nach dem Einengen auf Zusatz von Methylalkohol eine amorphe, weiße, recht schwer lösliche Fällung und keine Blaufärbung mehr. — Bei Zusatz von ätherischer Pikrinsäure zur ätherischen Lösung der Leukoverbindung fällt ein gelber Niederschlag, der sehr unscharf zwischen 100° und 175° unter Schwarzfärbung schmilzt, und aus dem sich durch (die sehr schwer erfolgende) Zersetzung mit Alkali und Äther wiederum kein unverändertes Produkt mehr isolieren lässt.

4. Molgewichts-Bestimmungen (Mol.-Gew. ber. 340):

- a) in gefrierendem Benzol, H<sub>2</sub>-Atmosph.: 0.2194 g Sbst. in 16.63 g Benzol:  $\Delta = 0.210^\circ$ . — 0.2490 g Sbst. in 16.64 g Benzol:  $\Delta = 0.230^\circ$ . — Gef. Mol.-Gew. 320, 331.
- b) in siedendem Benzol, CO<sub>2</sub>-Atmosph.:
  - a) 0.2091 g Sbst. in 14.62 g Benzol:  $\Delta = 0.122^\circ$ . — Gef. Mol.-Gew. 302.
  - b) bei einer zweiten Bestimmung wurde der Siedepunkt in 30 aufeinander folgenden Minuten abgelesen.  
 0.2793 g Sbst. in 16.24 g Benzol:  $\Delta$  von der 3. bis 9. Min. im Mittel 0.12 (Mol.-Gew. 368), von der 10. bis 18. Min. im Mittel 0.135 (Mol.-Gew. 327), nach 30 Min. 0.17 (Mol.-Gew. 260).

### Leukobasen aus homologen Pyridinen.

#### Bis-benzyl- $\alpha$ -picolinium.

Das  $\alpha$ -Picolin-Chlorbenzylat, durch Erhitzen äquivalenter Mengen der Komponenten auf 140° dargestellt, wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Ausschütteln mit Äther gereinigt und mit Natrium-amalgam reduziert. Das Reduktionsprodukt ist ein fast farbloses Öl, das auch nach Aufnahme in Äther, Zusatz von Alkohol und Wasser und starkem Abkühlen ziemlich dünnflüssig bleibt. Seine alkoholische Lösung gibt beim Kochen eine kräftige, sehr oxydable Blaufärbung des zugehörigen Radikals. Die Leukoverbindung ist sehr zersetzblich, wird bald braun und scheidet schwarze Flocken ab.

Durch Einwirkung von Jod auf die Chloroform-Lösung und Ausschütteln mit Wasser wurde das schlecht krystallisierende Monojodid erhalten; durch Umsetzung mit Überchlorsäure fällt daraus ein Perchlorat vom Schmp. 113°, das aus dem synthetischen Chlorid gefällte *N*-Benzyl- $\alpha$ -methyl-pyridiniumperchlorat schmilzt bei 115°.

### Bis-benzyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -lutidinium.

Da das Chlorbenzylat des  $\alpha$ , $\alpha'$ -Lutidins nicht darstellbar war, wurde das Jodbenzylat durch Erhitzen der Komponenten auf 120—130° bereitet. Bei dessen Reduktion entstand ein farbloses Produkt, das sich durch Äther in einen leichter und einen schwerer löslichen Anteil zerlegen ließ; der letztere bildete, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Nadelchen vom Schmp. 121°; der leicht lösliche Anteil blieb halbfest. Beide Produkte gaben beim Erhitzen in Alkohol an der Luft die blaue Radikal-Färbung. Die Reinheit des angewandten  $\alpha$ , $\alpha'$ -Lutidins erscheint uns fraglich, das Perchlorat aus dem Jodbenzylat war ölig. Die Versuche werden mit einwandfreiem Material wiederholt.

### Bis-benzyl- $\alpha$ , $\gamma$ -lutidinium.

Das aus den Komponenten durch Erhitzen auf 150° dargestellte Chlorbenzylat lieferte bei der Reduktion mit Natriumamalgam ein hellgelbes, stark klebendes Öl, das auch nach Aufnahme in Äther, Zusatz von Alkohol und Wasser und Abkühlen nicht fest wurde. Beim Erhitzen in Alkohol gibt es keine Blaufärbung.

Zur ungefahren Bestimmung des Jodverbrauchs wurde die trockene ätherische Lösung im Vakuum abgedampft und gewogene Mengen des verbleibenden Öls in Chloroform-Lösung »schnell« (vergl. bei Bis-benzylkollidinium) titriert: Die Chloroform-Lösung war etwas gelb gefärbt, darum war der Umschlag zur rotbraunen Perjodid-Lösung etwas unscharf.

0.0832 g Sbst. verbr. 4.95 ccm und 0.4414 g Sbst. verbr. 23.6 ccm  
0.08558-n. Jod. Gef. auf 1 Mol (396 g) 2.0 und 1.81 At. Jod.

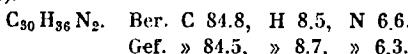
Das aus dem Jodid gefällte Perchlorat war ebenso wie das aus dem synthetischen Chlorid gefällte Produkt ölig.

### Bis-benzyl-kollidinium.

Das Kollidin-Jodbenzylat entsteht leicht beim Erhitzen der Komponenten auf 120°. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther erhält man hellgelbe Krystalle vom Schmp. 102°. Das schwerlösliche Benzyl-kollidinium-perchlorat schmilzt bei 135°.

Das Bis-benzyl-kollidinium wird durch Reduktion des Jodids, Aufnehmen in Äther und Zusatz von Alkohol und Wasser in gewohnter Weise erhalten und bildet blendend weiße Krystallnadeln vom Schmp. 102—103°. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther, schwer in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol. Die heiße alkoholische Lösung gibt an der Luft keine Radikal-Färbung.

0.1754 g Sbst.: 0.5435 g CO<sub>2</sub>, 0.1356 g H<sub>2</sub>O. — 0.1551 g Sbst.: 8.70 ccm N<sub>2</sub> (22°, 752 mm).



**Molgewichts-Bestimmungen** (Mol.-Gew. ber. 424).

1. in gefrierendem Benzol, Luft-Atmosphäre:

0.2037 g Sbst. in 15.28 g Benzol:  $\Delta = 0.155^\circ$ . — 0.2246 g Sbst. in 15.75 g Benzol:  $\Delta = 0.160^\circ$ . — 0.2053 g Sbst. in 15.28 g Benzol:  $\Delta = 0.145^\circ$ .  
Gef. Mol.-Gew. 438, 454, 472.

2. dcsgl., Wasserstoff-Atmosphäre (Apparat wie der früher von uns benutzte):

0.2171 g Sbst. in 17.30 g Benzol:  $\Delta = 0.154^\circ$ .  
Gef. Mol.-Gew. 415.

3. in siedendem Aceton (Sdp. 56°), CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (Apparat wie früher angegeben): Das Thermometer stieg andauernd und blieb nach etwa 1 Stde. stehen.

0.2181 g Sbst. in 17.46 g Aceton:  $\Delta = 0.195^\circ$ .  
Gef. Mol.-Gew. 115.

4. in siedendem Benzol (Sdp. 80°), CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Das Thermometer stieg schnell und stellte sich nach etwa 5 Min. fest ein.

0.2404 g Sbst. in 13.34 g Benzol:  $\Delta = 0.299^\circ$ . — 0.2420 g Sbst. in 14.50 g Benzol:  $\Delta = 0.290^\circ$ .  
Gef. Mol.-Gew. 155 und 148 (statt 424!).

**Zersetzung in der Hitze:** Die gekochten Benzol-Lösungen wurden vorsichtig eingedampft. Der braune ölige Rückstand gab mit ätherischer Pikrinsäure eine reichliche Pikrat-Fällung vom Schmp. 153°. Das Kollidin-Pikrat schmilzt bei 155°, die Mischprobe bei 153°. Wird das ätherische Filtrat von der Pikrat-Fällung mit Alkalilauge bis zur Entfernung der Pikrinsäure durchgeschüttelt, so hinterläßt es beim Eindampfen schließlich eine krystalline Substanz, die den Champignon-artigen Geruch des Dibenzyls hat und bei 50° schmilzt. Ebenso schmilzt eine Mischprobe mit dem bei 52° schmelzenden Dibenzyl.

0.2283 g Bis-benzylkollidinium, in siedendem Benzol zersetzt und wie oben behandelt, gaben 0.2106 g Kollidin-Pikrat (auf dem Gooch-Tiegel abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 105° getrocknet), d. i. 55.8% der für 2 Mol. berechneten Menge. Ein Kontrollversuch mit reinem Kollidin lieferte 96% der theoret. Pikrat-Menge. Jedenfalls zeigt der erhaltene Wert, daß bei der Zersetzung mehr als 1 Mol. Kollidin entstanden ist, die beiden Molekül-Hälften der Leukoverbindung also nicht ein verschiedenes Schicksal erlitten haben.

**Einwirkung von Jod:** Versetzt man die farblose Chloroform-Lösung des Bis-benzylkollidiniums mit Jod-(Chloroform)-Lösung, so verschwindet zunächst die Jodfarbe beim Umschütteln

schnell vollständig<sup>1)</sup>. Bei langsamer Zugabe des Jods wird die Lösung nach Verbrauch von etwa  $1\frac{1}{2}$  Atomen Jod allmählich gelb und schließlich braun. Der Umschlag ist unscharf. Setzt man jedoch die Jodlösung schnell, ruckweise zu, anfangs in größeren, später in kleineren Dosen, so wird bei jedesmaligem Umschütteln die Lösung wieder ganz farblos, bis schließlich — nach Zugabe von 2 Atom Jod — ein recht scharfer Umschlag nach rotblau erfolgt. Warum die »Schnelltitration« zu der besonders glatten Umsetzung führt, ist uns vorerst noch unbekannt.

0.3546 g Sbst., schnell titriert, verbrauchten 20.9 ccm 0.0759-*n* Jod-Lösung. — 0.2322 g Sbst., ebenso, 10.5 ccm 0.1076-*n* Jod-Lösung. Verbrauch pro Mol (124 g Sbst.) 1.90 und 2.06 At. Jod.

Bei der ersten Bestimmung wurde im Wasser-Auszug der Chloroform-Lösung durch Titration mit  $\text{AgNO}_3$  79.4% des angewandten Jods nachgewiesen. Der Eindampfungsrückstand der Wasser-Auszüge gab das kry stallisierte Methyl-kollidiniumjodid in entsprechender Ausbeute. Das daraus erhältene Perchlorat schmolz bei 135°.

Bei der Titration in siedender Chloroform-Lösung wurde fast kein Jod verbraucht und der Wasser-Auszug lieferte kein festes Perchlorat.

Die am Ende der Titration auftretende braunrote Farbe ist durchaus verschieden von der violetten Jodfarbe und röhrt von einem löslichen Perjodid her; eine violette Jod-Chloroform-Lösung wird bei Zusatz von Benzyl-kollidiniumjodid braun; das Perjodid ist so beständig, daß eine blaue Jod-Stärke-Lösung durch Zugabe des Jodids entfärbt wird!

**Einwirkung von Stickoxyd + Kohlendioxyd:** Der Versuch wurde ebenso ausgeführt wie beim Bis-benzyl-pyridinium. Die zuerst farblose Chloroform-Lösung wurde schließlich rötlich gelb; Fällung trat nicht ein, und beim Ausschütteln mit Wasser ging nichts in das Wasser über.

»Pikrat«: Die ätherische Lösung des Benzyl-kollidiniums gibt mit ätherischer Pikrinsäure eine gelbe Fällung, die sich von ca. 65—105° sehr unscharf zersetzt.

#### Bis-*N*-methyl-kollidinium.

Zur Ergänzung der Versuche von Emmert und Werb<sup>1)</sup> wegen des Vergleichs mit der Benzylverbindung haben wir die von diesen Autoren dargestellte Verbindung in kaltem Chloroform mit Jod titriert und das Molgewicht in siedendem Benzol bestimmt.

<sup>1)</sup> Eine blaue oder grünliche »Radikal«-Färbung, die sonst bei den Jod-Titrationen als bequemer Indicator gedient hatte, tritt hier natürlich nicht ein.

<sup>2)</sup> B. 55, 1352 [1922].

0.2046 g Sbst. verbr., »langsam« titriert, bis zur Gelbfärbung 8.3 ccm 0.08508-*n*. Jod, d. i. auf 1 Mol (272 g) Sbst. 0.91 At. Jod.

Der Wasserauszug der Chloroform-Lösung lieferte beim Ein-dampfen das *N*-Methyl-kollidiniumjodid in guter Ausbeute. Das daraus gefällte Perchlorat schmolz bei 201°, das aus synthetischem Jodid hergestellte bei 202°. Emmert und Werb hatten bei ihrer Titration in der Hitze überhaupt kein Methyl-kollidiniumsalz mehr nachweisen können.

0.2738 g Sbst. in 17.30 g siedendem Benzol:  $\Delta = 0.160^\circ$ .  
Mol.-Gew. Ber. 272. Gef. 254.

Die *N*-Methylverbindung zeigt also die Zersetzung der analogen Benzylverbindung nicht in gleichem Maße. Unverändertes Produkt wurde in der gekochten — braungelb gefärbten — Lösung durch die Blaufärbung mit Dibenzyl-dipyridiniumdijodid (siehe den folgenden Abschnitt) noch nachgewiesen.

#### Einwirkung der »Leukoverbindungen« auf *N,N'*-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridiniumdijodid.

Die qualitativen Erscheinungen sind im allgemeinen Teil beschrieben. Die folgenden quantitativen Versuche wurden ausgeführt, um einen genaueren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten. Wenn bei der Umsetzung 1 Mol. Dijodid mit 1 Mol. Leukoverbindung 1 Mol. Radikal und 2 Mol. Monojodid gibt, so müssen auf 1 Mol. angewandtes Bis-benzylpyridinium 2 Atome Jod verbraucht werden (während letzteres für sich nur rund 1 Atom Jod verbraucht).

Der Versuch wurde in dem früher beschriebenen dreihalsigen Kolben ausgeführt, in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Das Dijodid befand sich, in Methylalkohol gelöst, im Kolben; der mittlere Tubus trug außer der Jod-Bürette einen Tropftrichter, welcher die Chloroform-Lösung der abgewogenen Leukoverbindung enthielt. Nachdem alles luftfrei war, wurde die Chloroform-Lösung in den Kolben gesaugt und nachgespült, dann die sofort auftretende tiefe Blaufärbung mit Jod wegtitriert.

Angewandt 0.0807 g Bis-benzylpyridinium und 0.1832 g Dijodid (Überschuss); verbraucht 2.5 ccm 0.08558-*n*. Jod, d. i. auf 1 Mol (340 g) Leukoverbindung nur 0.92 At. Jod.

Der folgende Versuch war darum von Interesse, weil das Bis-benzyl-kollidinium ja schon für sich etwa 2 Atome Jod verbraucht. Die Ausführung war wie beim ersten Versuch.

Angewandt 0.1966 g Bis-benzylkollidinium und 0.3882 g Dijodid (Überschuss); verbraucht 5.7 ccm 0.08558-*n*. Jod, d. i. auf 1 Mol (424 g) Leukoverbindung nur 1.05 At. Jod.

Benzyl-kollidiniumsalz hat im Abdampfrückstand bisher noch nicht einwandfrei nachgewiesen werden können.

Halle a. S., den 12. August 1922.

**815. Hans Heinrich Schlubach und Eduard C. Goes:  
Über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese  
(3. Mitteilung über metallorganische Verbindungen)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August 1922.)

Die Arbeiten von F. S. Acree, P. Schorin und W. Schlenk haben uns mit den Eigenschaften der Natriumalkyle genauer bekannt gemacht. Nachdem dann noch von dem einen von uns gefunden worden war, daß Kohlenoxyd mit verschiedenen Natriumalkylen schon bei Zimmertemperatur unter Bildung charakteristischer Produkte reagiert, lag es nahe, auf Grund dieser Kenntnisse nachzuprüfen, ob die von verschiedenen Autoren vermutete Bildung der Natriumalkyle bei der Wurtz-Fittigschen Synthese zutrifft.

Bereits F. Kraft<sup>2)</sup> war auf Grund der Bildung der Zinkalkyle aus Zink und Halogenalkylen zu dem Schluß gelangt, daß in analoger Weise bei der Wurtz-Fittigschen Synthese Natriumalkyle als Zwischenprodukte auftreten müßten. J. U. Nef<sup>3)</sup> zog dann aus dem von ihm beobachteten Verhalten des Phenylacetylen-natriums den Schluß, daß bei der Einwirkung von Brom-benzol auf Natrium Natriumphenyl entstehen müßte, und F. S. Acree<sup>4)</sup> suchte diese Ansicht experimentell zu bestätigen, indem er zeigte, daß ein Gemisch von Brom-benzol und Natrium und das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Diphenylquecksilber, in dem er Natriumphenyl annahm, in gleicher Weise auf verschiedene Reagenzien einwirken. In Erweiterung dieser Beobachtungen konnte P. Schorin<sup>5)</sup> nachweisen, daß auch Halogenalkyle der aliphatischen Reihe und Natrium sich gegenüber Aldehyden, Ketonen, Säure-estern und Kohlensäure analog verhalten wie Gemische von aliphatischen Quecksilberalkylen mit Natrium. W. Schlenk<sup>6)</sup> gelang es dann, die diesen Untersuchungen zugrunde liegende Annahme, daß aus den Quecksilberalkylen und Natrium die Natriumalkyle entstehen, durch Reindarstellung der letzteren endgültig zu beweisen.

Vor kurzem konnte endlich der eine von uns<sup>7)</sup> zeigen, daß Kohlenoxyd von Natriumalkylen der Fett- und aromatischen Reihe

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung: B. 52, 1910 [1919].

<sup>2)</sup> B. 19, 2219 [1886]; 21, 3185 [1888].

<sup>3)</sup> A. 308, 291 [1899]. <sup>4)</sup> Am. 29, 588 [1903].

<sup>5)</sup> B. 40, 3111 [1907]; 41, 2711, 2717, 2723 [1908]; 43, 1981 [1910].

<sup>6)</sup> B. 50, 262 [1917]. <sup>7)</sup> B. 52, 1910 [1919].