

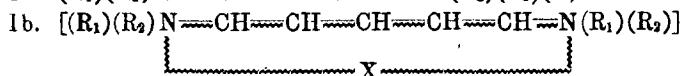
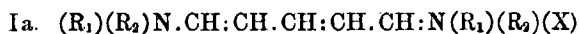
**104. W. König (unter Mitarbeit von G. Ebert und K. Gentner):  
Über die Aufspaltung des  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyls durch Halogencyan.**

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie und Färbertechnik d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 29. November 1922.)

Eine in der letzten interessanten Abhandlung von E. Weitz und Th. König<sup>1)</sup> enthaltene Bemerkung über »N,N'-Diphenyl-pyridinium« veranlaßt mich zu der vorliegenden Veröffentlichung, die eigentlich erst für einen späteren Zeitpunkt in anderem Zusammenhang geplant war.

Bereits vor 10 Jahren habe ich gemeinsam mit Hrn. Dr.-Ing. G. Ebert<sup>2)</sup> den Einfluß festzustellen versucht, den Substituenten am Pentamethin-Chromophor der sog. »Pyridin-Farbstoffe« (Ia bzw. in modernerer Schreibweise<sup>3)</sup> Ib) auf die Lichtabsorption ausüben. Zur Synthese solcher Substanzen wurde neben zahlreichen einkernigen Pyridin-Derivaten (z. B.  $\beta$ - und  $\gamma$ -Methyl- resp. -Halogen-pyridin usw.) auch das  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl herangezogen, weil gerade diese Base besonders interessante Verhältnisse erwarten ließ.



Tatsächlich gelang es, bei der Einwirkung sekundärer aromatischer Amine auf das Umsetzungsprodukt von Bromcyan mit  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl krystallisierte Farbstoffe zu erzeugen, die allerdings in der Mehrzahl der Fälle etwas abweichende Konstitution gegenüber den normalerweise zu erwartenden besitzen, aber doch sämtlich als Bis-Pyridin- oder, besser gesagt, als Bis-Pentamethin-Farbstoffe aufzufassen sind<sup>4)</sup>. Über sie soll später ausführlicher berichtet werden. Hier sei nur — als für das Folgende wichtig — hervorgehoben, daß bei dieser Farbstoffbildung beide Pyridinringe der genannten Base aufgespalten werden, und daß gewisse Farbenreaktionen eine sukzessive Öffnung vermuten lassen, wensschon es bisher nicht gelungen ist, die zuerst entstehenden Produkte (II) zu fassen.

Bei der Verwendung von Anilin (als Vertreter eines primären aromatischen Amins) konnte auch der Bis-Pentamethin-Farbstoff (III) nicht in reiner Form isoliert werden, da er ganz besonders leicht die für Pyridin-Farbstoffe aus primären Aminen charakteristische Wärmespaltung in 1 Mol. Pyridiniumsalz und 1 Mol. Amin erleidet. Mit anderen Worten:

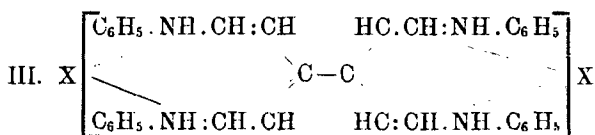
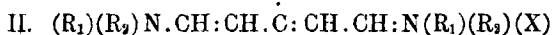
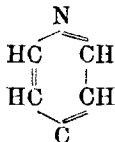
<sup>1)</sup> B. 55, 2874 [1922].

<sup>2)</sup> Georg Ebert, Über im Pyridin-Skelett substituierte Pyridin-Farbstoffe. Dissertat., Dresden 1913.

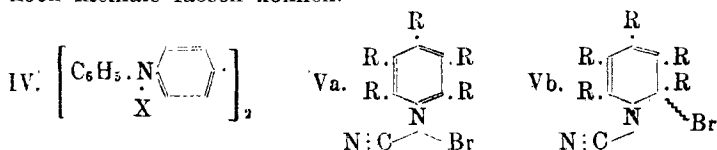
<sup>3)</sup> vergl. hierzu meine Bemerkung im J. pr. [2] 102, 69 [1921]. Die geschlängelten Linien bedeuten »Onium«-Teilvalenzen.

<sup>4)</sup> Auch verschiedene andere Agenzien (vergl. z. B. König und Bayer, J. pr. [2] 83, 325), sind fähig, das Dipyridyl in diesem Sinne aufzuspalten; doch verläuft die Umsetzung mit Halogencyan weitaus am glattesten. Nächstdem eignet sich 2,4-Dinitro-1-chlor-benzol (vergl. Zincke, A. 330, 361 [1903]; 333, 296 [1904]).

Der bei der Einwirkung von überschüssigem Bromcyan und Anilin auf Dipyridyl entstehende, sich durch seine tief violettrote Farbe zu erkennen gebende, normale Bis-Pentamethin-Farbstoff (III) geht alsbald in *N,N'*-Diphenyl-dipyridylium-Salz (IV) über. Von Dr. Ebert sind seinerzeit nur das Perchlorat und das Pikrat näher beschrieben worden, obwohl er schon festgestellt hatte, daß auch alle übrigen, für Aryl-pyridinium-Basen charakteristischen Salze: das Jodid, das Bichromat, das Eisenchlorid-Doppelsalz usw. sich leicht darstellen lassen. Er hat auch bereits auf die eigentümliche Dunkelfärbung aufmerksam gemacht, die diese quartären Salze bei Zugabe von Alkali zur wäßrigen Lösung zeigen.



Da seit kurzem das  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl — dank der ausgezeichneten Darstellungsmethode Dimroths<sup>5)</sup> — viel leichter zugänglich geworden ist, hat im vergangenen Sommer Hr. K. Centner in Weiterführung der Ebertschen Versuche die Umsetzung von Bromcyan mit  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl erneut bearbeitet. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die Gewinnung wohldefinierter Additionsprodukte der beiden Komponenten gerichtet worden; denn man hat zwar die Aufspaltung des Pyridins durch Halogencyan bisher stets als einen Sonderfall der Scholl-v.-Braunschen Aufspaltung tertiärer Amine betrachtet, d. h. eine Anlagerung des Halogenacyans an das Stickstoffatom unter nachfolgender Wanderung des Halogens an ein Nachbar-Kohlenstoffatom angenommen, aber ein Cyan-pyridinium-halogenid entsprechend der Formel Va oder Vb wegen zu großer Zersetzlichkeit noch niemals fassen können.



Im vorliegenden Falle war auf Grund der oben erwähnten Diphenyl-dipyridyliumsalz-Bildung vermutet worden, daß sogleich ein Additionsprodukt der Formel VI entstände. Dem ist aber nicht so. Es hat sich nur ein wohldefiniertes Mono-*N*-cyan-dipyridylium-monobromid unter ganz besonderen Kautelen (peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit) gewinnen lassen, dessen Zusammensetzung nach seinen Reaktionen und nach den Analysenergebnissen der Formel VII entspricht.

<sup>5)</sup> B. 54, 2934 [1921].

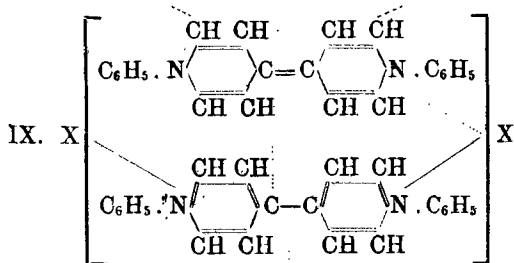


Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über die interessante Farbenreaktion gestattet, welche die *N,N'*-Diaryl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumsalze in Lösung bei Gegenwart gewisser Reduktionsmittel geben. Wie Weitz in seiner eingangs zitierten Arbeit bereits kurz mitgeteilt hat, färbt sich unter den angeführten Umständen das Diphenyl-dipyridylium-dijodid intermittierend smaragdgrün im Gegensatz zu dem analogen Dibenzylderivat, das bekanntlich nach Emmerts<sup>7)</sup> und Weitz<sup>8)</sup> schönen

<sup>8</sup>) A. 425, 187 [1921]; B. 55, 395, 2864 [1922].

Untersuchungen blaue Färbungen liefert. Wir haben jenes grüne Produkt ebenfalls beobachtet, aber im Hinblick auf die Arbeiten der eben genannten Forscher auf seine Reindarstellung verzichtet. Hier sei nur erwähnt, daß die *N,N'*-Diphenyl-dipyridyliumsalze ganz besonders schön das »Triphenylmethyl-Phänomen« zeigen, wenn sie in Eisessig-Lösung mit Zinkstaub erwärmt werden. Die entstehende tief bläulichgrüne Färbung verschwindet augenblicklich beim Durchschütteln mit Luft, kehrt aber von selbst — insbesondere beim Erwärmen — wieder, solange noch etwas unverbrauchter Zinkstaub vorhanden ist. Bei sehr häufiger Wiederholung erlahmt aber schließlich das Phänomen, indem sich zunehmende Mengen einer gelben Substanz bilden. Auch in wäßrig-alkalischer Lösung (bei Gegenwart von Hydrosulfit, Zinkstaub, Ferrosulfat usw.) läßt sich sehr leicht die grüne, autoxydable Substanz herstellen. Besonders schön zeigt sich die Erscheinung, wenn man die wäßrige Lösung des Salzes mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin versetzt. Mit Alkalien allein tritt die Färbung ebenfalls — wennschon nur schwach — beim Erwärmen hervor.

Die Deutung der interessanten Erscheinung ist meiner Ansicht nach zweifellos in der von Emmert<sup>9)</sup> in seiner jüngsten Publikation vorgezeichneten Richtung zu suchen, d. h. der grüne Farbkörper ist gleich dem blauen Produkt aus *N,N'*-Dibenzyl-dipyridyliumsalzen als eine merichinoid konstituierte Verbindung gemäß Formel IX<sup>10)</sup> aufzufassen, in welcher eine gewisse Analogie zum Farbstoff III zum Ausdruck kommt.



Auch die Befunde Dimroths<sup>11)</sup> beim eingehenden Studium der acetylierenden Reduktion des Pyridins sprechen für eine solche Auffassung<sup>12)</sup>. Die Arbeiten dieses Forschers geben zugleich wertvolle Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

<sup>9)</sup> B. 55, 2322 [1922].

<sup>10)</sup> Die Formel deutet — allerdings nur in einseitiger Darstellung — (Neben-) Valenz-Beziehungen an, die meiner Ansicht nach von fundamentaler Bedeutung für das Zustandekommen von Chinhydronen sind. Ich hoffe, dies gelegentlich näher ausführen zu können.

<sup>11)</sup> B. 55, 1223 [1922].

<sup>12)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Die tatsächliche Richtigkeit der merichinoiden Strukturformel des grünen Farbstoffs ergibt sich aus der inzwischen — im ersten Dezemberheft der Berichte (B. 55, 3693 [1922]) — erschienenen Mitteilung von Dimroth und Frister, wonach der Muttersubstanz der grünen Verbindung, dem sogenannten Dipyridylviolett eine Konstitution zukommt, die sich — abgesehen von den Nebervalenz-Beziehungen — durch ein der Formel IX völlig analoges Strukturbild darstellen läßt. Man wird den grünen Farbstoff deswegen zweckmäßig »Dipyridylgrün« nennen.



Man bringt in dem Scheidetrichter B die Lösung von sorgfältig entwässertem  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl in wenig absol. Alkohol, in den Trichter C die nötige Anzahl Kubikzentimeter einer 2-n. Bromcyan-Lösung, die man aus reinstem, über Natriummetall destilliertem Bromcyan und aus absol. Äther bereitet hat. Diese Lösung läßt man allmählich zu der des Dipyridyls hinzutropfen. Es entsteht ein anfangs weißer, rasch hellbraun werdender Niederschlag, dessen Menge durch Zusatz von trockenem Äther vermehrt wird. Etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. nach Beginn der Reaktion wird abgesaugt. Durch Öffnen der Hähne von B und C gelangt das Reaktionsprodukt durch A auf das Filter des Saugtrichters. Sobald es B verlassen hat, wird dessen Hahn geschlossen und trockne Luft durch die Waschflasche nachgesaugt. Durch trocknen Äther läßt sich anhaftendes Bromcyan herauswaschen, worauf man durch  $\frac{1}{4}$ -ständiges Überleiten wasserfreier Luft eine Vortrocknung bewirkt, der die völlige Trocknung in einem Vakuum-Exsiccator folgt.

Bei einem derartigen Versuche wurden aus 1 g Dipyridyl bei der Umsetzung mit 6.5 ccm 2-n. Bromcyan-Lösung (entsprechend 2 Mol. BrCN) 1.2 g des Additionsproduktes erhalten.

Ein zweiter Versuch, unter Anwendung der halben Menge Bromcyan gegenüber der vorigen, führte zu derselben Ausbeute, worin bereits ein Hinweis auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu erblicken war. Brom-Bestimmungen — einmal nach der Soda-Salpeter-Methode, das andere Mal nach Carius ausgeführt — sowie Elementaranalysen, die wegen der leichten Abspaltbarkeit von Bromcyan im Sauerstoff-Strom unter Vorlegen einer Bleisuperoxyd-Silber-Asbestschicht ausgeführt werden mußten, bestätigten die Formel eines Monobromcyan-Additionsproduktes. Bei verschiedenen Stickstoff-Bestimmungen wurden dagegen — offenbar wegen der Unmöglichkeit, das abgespaltene Bromcyan völlig zu verbrennen — stets schwankende und zu niedrige Werte (z. B. 13.26 und 12.15 % statt 16.03 % N) erhalten.

0.1240 g Sbst.: 0.2300 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O. — 0.1286 g Sbst.: 0.0930 g AgBr. — 0.1311 g Sbst.: 0.0945 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 50.38, H 3.05, Br 30.53  
Gef. » 50.60, » 3.11, » 30.78, 30.67.

Die Substanz ist in Äther schwer, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Mit Natronlauge erhält man  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl. Pikrinsäure und Natriumperchlorat geben Fällungen. Der Zers.-Pkt. des Salzes liegt bei 140°. Beim Erhitzen wird es gelb und sublimiert zu einem weißen Belag, der aus Dipyridyl besteht. Das abgespaltene Bromcyan läßt sich in der oben beschriebenen Weise erkennen.

Bei der Einwirkung von Anilin nimmt die Substanz kirschrote Farbe an, die aber bald nach Braun umschlägt. Vertreibt man das überschüssige Anilin mit Wasserdampf, so lassen sich aus der rückständigen Lösung, wenn man sie vorher mit Tierkohle gekocht und filtriert hat, durch Zusatz von Natriumperchlorat, Pikrinsäure oder Jodkalium die entsprechenden Dipyridylsalze ausfällen. Rein dargestellt wurde das einbasische Hydrojodid, das in braungelben Blättchen krystallisiert, die bei 65° unter Rotfärbung zu sublimieren beginnen. Sie enthalten der Analyse zufolge 1 Mol. Wasser.

0.0715 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1424 g Sbst.: 0.1113 g AgJ. — 0.1280 g Sbst.: 0.1001 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>J + H<sub>2</sub>O. Ber. N 9.27, J 42.05.  
Gef. » 9.39, » 42.25.

Gleichzeitige Einwirkung von Bromcyan und Anilin auf Dipyridyl: Bildung des Farbstoffs III und Umwandlung desselben in *N,N'*-Diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumbromid (IV).

Zu 5 g in wenig absol. Alkohol gelöstem  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl setzt man 32 ccm 2-n. Bromcyan-Lösung (= 6.8 g BrCN). Es bildet sich alsbald der hellbranne Niederschlag des Monobromcyan-Additionsproduktes, der auf Zusatz von 12 g Anilin wieder in Lösung geht. Dabei verwandelt sich die zuerst auftretende kirschrote Färbung in ein intensives Violettröt, während zugleich so viel Wärme frei wird, daß der Äther ins Sieden gerät. Beim Stehenlassen der Mischung, schneller auf dem siedenden Wasserbade, erfolgt Verfärbung nach einem schmutzigen Braun, wobei sich eine ebenso gefärbte feste Substanz ausscheidet, die in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich, in Äther aber unlöslich ist. Man destilliert das gesamte Reaktionsgemisch zur Entfernung des überschüssigen Anilins, Alkohols und Äthers mit Wasserdampf und reinigt die hinterbliebene Lösung durch Kochen mit Tierkohle und Filtration. Aus ihr lassen sich leicht — eventuell nach vorheriger Konzentration — die nachstehend beschriebenen Salze gewinnen.

a) *N,N'*-Diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumdiperchlorat: Das Salz scheidet sich aus der mäßig konz. Bromid-Lösung auf Zusatz von Natriumperchlorat aus. Es bildet, aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schwach grün-gelbe Nadelchen vom Schmp. 299° u. Z.

0.1204 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0587 g AgCl. — 0.1678 g Sbst.: 0.0920 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_8N_2Cl_2$ . Ber. N 5.50, Cl 13.92.

Gef. » 5.59, » 13.52, 13.56.

b) *N,N'*-Diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumdipikrat: Durch Zusatz von Pikrinsäure zur wäßrigen Lösung des rohen Bromids dargestellt und aus viel Wasser und Alkohol umkrystallisiert, stellt es feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 170° dar.

0.1566 g Sbst.: 19.7 ccm N (14.5°, 754 mm).

$C_{34}H_{22}O_{14}N_8$ . Ber. N 14.63. Gef. N 14.43.

c) Eisenchlorid-Doppelsalz des *N,N'*-Diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumdichlorids: Versetzt man eine sehr starke konz. Lösung des Bromids mit festem gepulvertem Eisen(3)-chlorid und krystallisiert den entstandenen dicken, hellgelben Niederschlag aus Eisessig um, so erhält man das Doppelsalz in gelben, verzerrten Nadelchen vom Schmp. 210—215°. Das Brom wird hierbei vollkommen gegen Chlor ausgetauscht.

0.1084 g Sbst.: 0.0248 g  $Fe_2O_3$ .

$C_{22}H_{18}N_2Cl_6Fe_2$ . Ber. Fe 15.83. Gef. Fe 16.00.

d) *N,N'*-Diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumdijodid.

Auf Zugabe von Jodkalium zu der eingeeengten Bromid-Lösung fällt ein blättrig-krystalliner, gelber Niederschlag aus, der beim Stehen oder Erhitzen rasch in einen zinnoberroten übergeht. Die Substanz läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und bildet dann tiefrote, kleine Prismen, die sich bei 70° dunkelrot färben und sich bei höheren Temperaturen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Das zinnoberrote Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, das beim Erwärmen auf 65° im Vakuum ausgetrieben wird. Die Entwässerung findet auch beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid statt, wobei die Farbe des Jodids tief dunkelrot wird. Das zuerst ausfallende gelbe Salz ist offenbar ein sehr instabiles Polyhydrat. Seine Umwandlung in das rote Hydrat ist beim Umkrystallisieren sehr schön zu beobachten.

In heißem Wasser ist das Dijodid gut löslich, desgleichen in Eisessig. Das völlig entwässerte dunkelrote Salz ist sehr schwer löslich in Essigsäure-anhydrid und den übrigen organischen Solvenzien. In Wasser löst es sich aber gut auf.

0.1815 g Subst.: 0.0035 g H<sub>2</sub>O. — 0.1235 g Subst.: 0.1013 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 1.57, J 44.33.

Gef. » 1.86, » 44.33.

Versuche über die Bildung des merichinoiden grünen Farbstoffs (IX) aus Dipyridyliumsalzen.

Versetzt man eine wäßrige Lösung des Perchlorats mit etwas Natronlauge und Hydroxylamin-Chlorhydrat, so tritt sehr bald spontan, schnell beim Erwärmen eine intensive Grünfärbung in die Erscheinung, die beim Schütteln mit Luft sofort verblaßt, aber alsbald gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit wieder auftaucht, so lange, bis alles Reduktionsmittel verbraucht ist. In Eisessig-Lösung tritt dasselbe Farbenspiel bei Zusatz von Zinkstaub ein; nur ist hier der Verlauf des Phänomens viel diskontinuierlicher, weil eine Zinkacetat-Schicht den Zinkstaub am Boden des Gefäßes an seiner Reduktionswirkung etwas verhindert. Beim Erwärmen löst sich das Acetat, und die Grünfärbung tritt wieder auf.

Daß dieses Grün die Eigenfarbe des autoxydablen Körpers ist und nicht etwa durch Mischung von Gelb und Blau zustande kommt, lehrt die spektroskopische Untersuchung, durch die man leicht eine deutlich ausgeprägte Absorptionsbande mit dem Maximum bei ca. 666  $\mu$  feststellen kann. Jenseits 700  $\mu$  machen sich Anzeichen für eine zweite solche Bande bemerkbar. Der Farbton der Eisessig-Lösung entspricht für das menschliche Auge anfangs ungefähr dem einer gleichkonzentrierten wäßrigen Lösung von Diamin-Grün G, später wird er gelbstichiger — in dem Maße, wie sich die gelben Nebenprodukte anhäufen.

Will man das interessante Phänomen der abwechselnden Grünfärbung und Entfärbung binnen wenigen Minuten demonstrieren, ohne im Besitz der quartären Salze zu sein, oder will man geringe Mengen  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl durch diese Erscheinung nachweisen, so verfährt man folgendermaßen: Einige Kryställchen der Base werden in etlichen Tropfen Alkohol gelöst und mit überschüssiger ätherischer Bromcyan-Lösung (noch besser ist Chlorcyan) sowie mit mehreren Tropfen Anilin versetzt. Dann gibt man zu der rot gewordenen Mischung etwas Wasser hinzu und verjagt dieses durch Kochen samt dem überschüssigen Anilin. Den Rückstand, der das Diphenyl-dipyridyliumsalz enthält, nimmt man mit Eisessig auf und kann nunmehr die Erscheinung durch Hinzufügen von etwas Zinkstaub hervorrufen.

An Stelle des Halogenacyans läßt sich bei diesem Versuch auch 2,4-Dinitro-1-chlor-benzol verwenden. Man schmilzt es mit dem Dipyridyl zusammen und erhitzt die Mischung danach einige Minuten mit Anilin, worauf man mit Wasser aufkocht und ausäthert. Die wäßrige Lösung wird eingedampft und der Rückstand wie oben behandelt. Das *N, N'*-Diphenyl- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyliumsalz bildet sich offenbar hierbei über das entsprechende Tetranitroprodukt hinweg (vergl. S. 751 Anm. 4).

Weitere Mitteilungen über Pyridinium- und Dipyridyliumsalze werden folgen

Dresden, den 28. November 1922.