

wird an der Luft getrocknet und aus 60 ccm Alkohol umgelöst. Ausbeute 10.5 g. Schmp. 140°.

4.394, 4.478 mg Sbst.: 9.860, 10.040 mg CO₂, 2.180, 2.220 mg H₂O.

C₄₀H₂₂O₈ (390.2). Ber. C 61.51, H 5.68. Gef. C 61.19, 61.13, H 5.55, 5.57.

[α]_D¹⁸ = (+0.16° × 1.0434) : (1.0 × 0.0940 × 0.949) = +1.85°, Pyridin.

[α]_D¹⁸ = (+0.55° × 0.6910) : (1.0 × 0.2070 × 1.083) = +1.69°, Pyridin.

Die Verbindung ist in Chloroform, Benzol, Wasser unlöslich, wird dagegen von Pyridin gut gelöst. Tritylierungsversuche verliefen negativ.

Für die materielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei dem Országos Természet-tudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß für Naturwissenschaftliche Forschung) ergebenst gedankt.

208. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über Valenz-Isomerie von Salzen des Pyridins und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai 1932.)

In zahlreichen Arbeiten hat der eine von uns¹⁾ mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß anorganische, aber auch organische Salze in zwei Formen auftreten können, nämlich als echte Salze und als ester-artige Pseudo-salze. Besonders deutlich ist dies bei den Triaryl-methyl-Salzen nachgewiesen worden²⁾. Ganz entsprechend bestehen auch von anderen organischen Salzen³⁾, und zwar speziell von Haloidsalzen 2 Valenz-Isomere:

1. Echte Haloidsalze: mit ionogener Bindung der Halogene als Anionen an die komplexen Kationen der organischen Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Oxonium-Salze (I), optisch identisch mit ihren Ionen.
2. Pseudo-Haloidsalze: mit nicht ionogener, direkter Bindung der Halogene an die mehrwertigen Zentral-Atome derselben Kationen, also mit echtem fünfwertigem Stickstoff und Phosphor, bzw. echtem vierwertigem Schwefel und Sauerstoff (II); optisch verschieden von ihren Ionen, und zwar stärker absorbierend und daher oft gelb. Diese Formen treten am häufigsten bei den Jodiden, seltener bei den Bromiden und kaum bei den Chloriden auf; sehr deutlich aber bei Salzen von organischen Kationen, deren Zentral-Atome wie bei den Pyridinium- und Pyroxonium-Ionen einem ungesättigten benzolähnlichen Ring eingefügt sind, insbesondere in nicht-ionisierenden Medien wie Chloroform, Acetylen-tetrachlorid u. a.

I. Echte Salze: (R₄N)X; (R₄P)X; (R₃O)X; (R₃S)X.

II. Pseudosalze: R₄N—X; R₄P—X; R₃O—X; R₃S—X.

Im Gegensatz zu dieser inzwischen auch von B. Emmert⁴⁾ und E. Weitz⁵⁾ angenommenen Auffassung glaubt J. Meisenheimer⁶⁾ das

¹⁾ A. Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. 29, 232 [1923]; Ztschr. anorgan. Chem. 160, 5 [1927]; Ztschr. physikal. Chem. 184, 406, 413 [1928].

²⁾ A. Hantzsch, B. 54, 2573 [1921]; s. auch A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 68, 1181 [1930], 64, 1622 [1931]. ³⁾ A. Hantzsch, B. 52, 1544 [1919].

⁴⁾ B. Emmert u. J. Stawitz, B. 56, 83 [1923].

⁵⁾ E. Weitz, Th. König, L. v. Wüstinghausen, B. 57, 162 [1924]; E. Weitz u. E. Meitzner, B. 64, 2909 [1931].

⁶⁾ J. Meisenheimer, Ztschr. physikal. Chem. 97, 304 [1921].

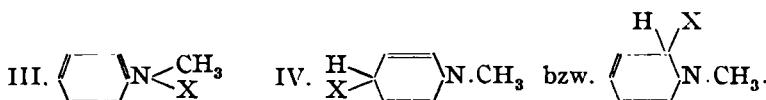
Auftreten der tieffarbigen Formen ebenso wie die tiefe Farbe vieler anorganischer Jodide durch eine Deformation des Jod-Ions, d. h. ohne eigentliche Isomerisation bzw. ohne Verschiebung von Atomen oder Bindungen erklären zu können⁷⁾. Neuerdings hat sich auch I. Lifschitz⁸⁾ gegen die Annahme der zwei Formen dieser Haloidsalze als Isomere gewandt.

Demgegenüber wird aber im folgenden gezeigt werden und zwar insbesondere bei Pyridiniumsalzen: Farblose und farbige Formen der organischen Haloidsalze sind valenz-isomer. Weniger einfach vermag die Hypothese der Ionen-Deformation die Erscheinungen zu erklären. Nicht aufrecht zu erhalten sind die Einwände von I. Lifschitz. Gleichzeitig wird aber in Erweiterung und unter Berichtigung früherer Ansichten⁹⁾ gezeigt werden:

1. Die Neigung zur Bildung der Pseudosalze nimmt nicht, wie angenommen⁹⁾, vom Chlorid zum Jodid, sondern umgekehrt vom Jodid zum Chlorid zu. Sie ist auch nicht auf die Haloide beschränkt, sondern auch beim Nitrat und Trichlor-acetat vorhanden.

2. Die tiefe Farbe der Pyridinium- ψ -jodide ist keine charakteristische Eigenschaft der Pseudosalze, sondern auf die Eigenabsorption des homöopolar gebundenen Jodatoms zurückzuführen.

3. Die Pseudosalze der Pyridinium- und Chinolinium-Reihe besitzen nicht, wie früher⁹⁾ angenommen wurde, die Konstitution III mit direkter Bindung des Säurerestes an das Stickstoffatom, sondern eine chinolide Struktur IV mit direkter Bindung des Säurerestes an ein Kohlenstoffatom.



Wie bereits früher⁹⁾ ausgeführt, läßt sich die Isomerie der beiden Formen der Pyridinium-alkyljodide nicht durch Molekulargewichtsbestimmungen nachweisen, da bekanntlich alle organischen Haloidsalze in organischen Medien je nach der Natur der Anionen und Kationen verschiedenen stark assoziiert sind. Indirekt läßt sich aber der Beweis der Isomerie erbringen; denn die gelben Formen können deshalb nicht Polymere oder höhermolekulare Assoziationsprodukte der bestimmt monomolekularen farblosen Salze sein, weil sie aus letzteren im homogenen Zustand durch Erwärmung hervorgehen, und weil sich auch in Chloroform-Lösung mit steigender Temperatur und steigender Verdünnung die Lösungsgleichgewichte zugunsten der gelben Salze verschieben.

Nach I. Lifschitz⁸⁾ „sei es unverständlich, wie hieraus hervorgehen soll, daß die gelben Formen nicht polymer sind; denn ob bei steigender Temperatur Assoziation oder Dissoziation auftrete, hänge offenbar nur davon ab, ob die Assoziation von Energieaufnahme oder Energieabgabe begleitet ist. Die bei höheren Temperaturen stabile Verbindung sei die energiereichere. Ob sie mit der bei tieferer Temperatur stabilen isomer oder polymer ist, habe damit gar nichts zu tun.“ Dies ist zwar prinzipiell richtig. Tatsache ist aber,

⁷⁾ s. auch K. Fajans, Naturwiss. 11, 165 [1923].

⁸⁾ I. Lifschitz, B. 64, 161 [1931]. ⁹⁾ A. Hantzsch, B. 52, 1544 [1919].

daß steigende Temperatur und vor allem, was I. Lifschitz übergeht, daß steigende Verdünnung stets Dissoziation, niemals Polymerisation hervorruft. Endlich gehen die im festen Zustand farblosen Pyridinium-alkyljodide beim Lösen in ihre gelbe Form über, wodurch eine Polymerisation völlig ausgeschlossen ist.

Daß die Isomerie der beiden Formen der Pyridinium-alkyljodide eine „Valenz-Isomerie“ ist, geht aus folgendem hervor: Die Licht-Absorption des Pyridinium-methyljodids verstärkt sich nach unseren optischen Messungen in der Reihe der Lösungsmittel $H_2O < C_2H_5OH < C_4H_9OH < C_6H_5N < CHCl_3$, also mit abnehmender Ionisierungsfähigkeit des Lösungsmittels¹⁰⁾. Die schon früher nachgewiesene Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes¹¹⁾, bei den Pyridinium-alkyljodiden ist nur auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen farblosem, echtem Salz und gelbem Pseudosalz zurückzuführen; denn der mit der Verdünnung abnehmenden Absorption in Wasser und Alkohol steht eine mit der Verdünnung zunehmende Leitfähigkeit aller Salze in diesen Medien gegenüber. Im Gegensatz hierzu nimmt in Chloroform, entsprechend der zunehmenden Absorption, die Leitfähigkeit aller Salze, also auch der Pyridiniumsalze mit der Verdünnung ab¹²⁾.

Nun ergibt sich zwar aus der Leitfähigkeit nicht die Konzentration des echten ionogenen Salzes, sondern nur die des dissozierten Teils. Dennoch wird ersteres auch symbat mit einer Abnahme des letzteren abnehmen; denn in der Lösung eines solchen Salzes auch in einem schwach dissoziierenden Lösungsmittel wie Chloroform wird sich ein Gleichgewicht zwischen Pseudosalz und ionogenem echtem Salz, aber auch zwischen letzterem und seinem dissozierten, d. h. in freie Ionen zerfallenen Salz bilden. Eine Verschiebung des letzteren Gleichgewichts, die sich durch die Änderung der Leitfähigkeit anzeigt, wird alsdann auch das erstere Gleichgewicht verschieben. Hierauf dürfte es auch beruhen, daß in den Lösungen der Pyridinium-alkyljodide in Chloroform das Beersche Gesetz ungültig ist.

Nach I. Lifschitz sollen die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung in geradezu entscheidender Weise der Annahme einer Isomerie widersprechen. „Es zeige sich nämlich, daß auch in nicht dissoziierenden Medien wie Chloroform, in denen ein Gleichgewicht, z. B. $(R_4N) \cdot J' \rightleftharpoons R_4N - J$ bestehen soll, das Beersche Gesetz nicht gilt. Hantzsch selbst bemerke, daß danach ein Gleichgewicht zwischen Formen verschiedener Molekulargrößen vorliegen müßte, lehne aber diese klare Folgerung ab, da er die Isomerie bewiesen haben will. Zur Erklärung der groben Abweichungen vom Beerschen Gesetz werde vielmehr die zumindest äußerst unwahrscheinliche Annahme gemacht, daß die aktive Masse des Lösungsmittels nicht konstant sei. Das Medium wirke hier auch chemisch.“

Diese Einwände sind nicht haltbar; denn unabhängig von jeder Erklärung dieser Erscheinung wird doch gerade durch dieses von I. Lifschitz hervorgehobene Phänomen mit Sicherheit ausgeschlossen, daß die gelbe Form ein

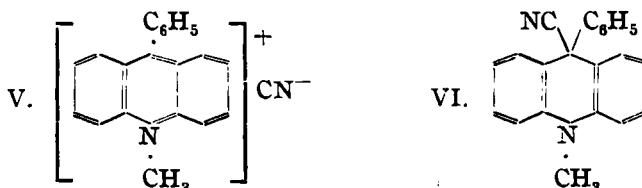
¹⁰⁾ In der Reihe der γ, γ' -Dipyridyl-dijodalkylate ist neuerdings die gleiche Beobachtung von E. Weitz u. E. Meitzner (l. c.) gemacht worden.

¹¹⁾ Dies ist inzwischen von B. Emmert u. J. Stawitz (l. c.) auch bei den γ, γ' -Dipyridyl-dijodalkylaten festgestellt worden, die diese Erscheinung gleichfalls im obigen Sinne gedeutet haben.

¹²⁾ P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen II, 327 [1924].

Polymeres des farblosen Salzes ist, da deren Konzentration mit der Verdünnung zunimmt, während, wie nochmals betont sei, steigende Verdünnung niemals im Sinne der Bildung größerer Moleküle aus kleineren, sondern gerade umgekehrt wirkt. Die früher gegebene Erklärung, daß das Lösungsmittel hier auch chemisch wirke, ist nach obigem nur dahin zu ergänzen, daß diese Wirkung auf einer durch Solvatation hervorgerufenen Veränderung des Dissoziationsgrades beruht.

Auch die am Pyridinium-äthyljodid und am Pyridinium-methyljodid gemachte Beobachtung, daß die Absorption ihrer Chloroform-Lösungen sich mit der Zeit verstärkt, ist nur im Sinne eines Überganges des echten farblosen Salzes in das gelbe Pseudosalz zu erklären; denn diese Erscheinung ist völlig vergleichbar dem durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellten zeitlichen Übergang¹³⁾ des den Pyridiniumsalzen verwandten *N*-Methyl-phenyl-akridincyanids (V) in das entsprechende Pseudosalz (Acridan) (VI)¹⁴⁾.



Daß auch die Pyridiniumsalze sich tatsächlich analog verhalten, geht aus ihrem Verhalten in Pyridin-Lösung hervor. Zwar ist am Pyridinium-methyljodid, das sich auch in Pyridin mit gelber Farbe löst, eine zeitliche Änderung der Licht-Absorption nicht mehr feststellbar. Doch ergibt sich dies vor allem aus der mit K. S. Caldwell¹⁵⁾ bzw. K. H. Meyer¹⁶⁾ festgestellten zeitlichen Leitfähigkeits-Abnahme der Pyridin-Lösungen von Trichlor-essigsäure und von Triphenyl-methylbromid; denn die Trichlor-essigsäure zeigt kurz nach der Auflösung in Pyridin, worin sie natürlich als Pyridinium-trichloracetat gelöst ist, die molare Leitfähigkeit $\mu_{12} = 1.12$, die aber nach einigen Stunden bereits auf 0.036 gesunken ist. Und die Leitfähigkeit des Triphenyl-methylbromids in Pyridin, das völlig analog den Pyridinium-alkylhaloiden als Pyridinium-triphenylmethylbromid gelöst ist, ist nach 2 Stdn. nur noch halb so groß. Beide Erscheinungen sind nur im Sinne eines zeitlichen Überganges der sich primär bildenden echten Pyridiniumsalze in Pseudosalze zu erklären. Sie sind also eine Stütze der Deutung der obigen Isomerie als Valenz-Isomerie¹⁷⁾.

¹³⁾ A. Hantzsch u. M. Kalb, B. **32**, 3109 [1899].

¹⁴⁾ Zeitliche Übergänge zwischen anderen Valenz-Isomeren siehe bei P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen III, 290 [1924].

¹⁵⁾ A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, Ztschr. physikal. Chem. **61**, 227 [1908].

¹⁶⁾ A. Hantzsch u. K. H. Meyer, B. **43**, 336 [1910].

¹⁷⁾ In Übereinstimmung mit dieser Auffassung nimmt die Neigung zur Isomerisation in die farbige Form (Pseudosalz) mit dem positiven Charakter des Kations ab. Dies geht aus der von W. Schneider und F. Seebach, B. **54**, 2285 [1921] in der Pyrylium-Reihe beobachteten Erscheinung hervor, daß zwar Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylium-jodid in Alkohol und Wasser gelb, in Chloroform aber tiefrot, also zum Teil als Pseudosalz gelöst ist, dagegen Methyl-4-dianisyl-2,6-pyryliumjodid, wohl infolge der Einführung der zwei basizitäts-erhöhenden Methoxylgruppen, in allen Medien mit konstant bleibender gelber Farbe gelöst wird, danach also kein Pseudosalz bildet.

Besonders überzeugend wird dies durch noch unveröffentlichte Versuche von F. Hein und H. Pauling¹⁸⁾ nachgewiesen, auf die wir dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen dieser Autoren schon jetzt hinweisen dürfen; denn nach ihnen löst sich Pyridinium-äthyljodid in Zinkdiäthyl, das in seinem gesamten Verhalten als Lösungsmittel dem Chloroform ähnlich ist, mit blutroter Farbe, die sich mit der Zeit verstärkt. Und da gleichzeitig ebenfalls mit der Zeit die Leitfähigkeit abnimmt, so ist die Farbverstärkung nur durch eine Verschiebung des Salzgleichgewichtes nach der Seite des nicht-leitenden, farbigen Pseudosalzes zu erklären. Eine Zersetzung wurde bei diesen Untersuchungen experimentell ausgeschlossen.

Die Existenz von Gleichgewichten zwischen Pseudosalzen und echten Salzen wird auch sichergestellt durch die Leitfähigkeit aller anderen Pyridiniumsalze in Pyridin-Lösung; denn da die Pseudosalze Nichtelektrolyte und die echten Salze Elektrolyte sind, so gibt die Leitfähigkeit in nicht-wässrigen Lösungen wenigstens Anhaltspunkte, ob und wie weitgehend diese Salze in den betreffenden Lösungsmitteln als echte Salze gelöst sind. So bedeuten die mit K. S. Caldwell¹⁹⁾ ermittelten molaren Leitfähigkeiten in Pyridin-Lösung, und nach Messungen mit W. Becker²⁰⁾ auch die des Perchlorats, daß das Chlorid nur wenig, das Bromid erheblich, das Jodid noch stärker und das Perchlorat als Salz der stärksten Säure vollständig als echtes Salz gelöst und dissoziiert ist. Daß aber auch Sauerstoffsäuren mit Pyridin Pseudosalze bilden können, folgt nach folgender Tabelle aus dem relativ geringen Leitfähigkeitswert des Pyridinium-nitrats und vor allem aus dem sehr geringen des Pyridinium-trichloracetats.

Molare Leitfähigkeiten in Pyridin bei 25°:						
Pyridinsalze von	HCl	HBr	HJ	HClO ₄	HNO ₃	CCl ₃ .COOH
μ_{32}	1.16	7.12	27.4	—	8.38	0.036
μ_{320}	—	—	—	46.8	—	—

Dasselbe gilt auch für die aus Triaryl-methylsalzen Ar_3CX in Pyridin-Lösung entstandenen Pyridiniumsalze ($C_5H_5N.CAr_3$)X²⁰⁾ zufolge ihrer Leitfähigkeit in Pyridin-Lösung; denn es wurde mit K. H. Meyer bzw. für das Perchlorat mit W. Becker gefunden die molare Leitfähigkeit bei 25° für Chlorid = 1.19 (v = 700) < Bromid = 10.3 (v = 320) < Perchlorat = 41.9 (v = 320). Die Lösung von Triphenyl-chlor-methan in Pyridin leitet also deshalb sehr wenig, weil sie überwiegend das nicht leitende Pseudosalz enthält, und die des Bromids viel besser, weil es weitgehend als echtes Salz gelöst ist, während auch hier das Perchlorat praktisch vollständig als echtes Salz gelöst sein dürfte.

Diese Feststellungen stimmen mit der Erfahrung überein, daß von den Haloidsalzen stets das Chlorid (bzw. das Fluorid) die geringste und das Jodid die größte Tendenz zur Bildung echter Salze besitzt. Dementsprechend nimmt die Stärke der Säuren von HCl zu HBr, HJ und HClO₄ zu²¹⁾. Und in Übereinstimmung hiermit werden nach A. Hantzsch und

¹⁸⁾ H. Pauling, Dissertat., Leipzig 1930.

¹⁹⁾ W. Becker, Dissertat., Leipzig 1924.

²⁰⁾ s. hierzu A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 68, 1189 [1930].

²¹⁾ A. Hantzsch, B. 59, 1096 [1926]; Hantzsch u. A. Weißberger, Ztschr. physikal. Chem. 125, 251 [1927]; Hantzsch u. F. Dürigen, Ztschr. physikal. Chem. 184, 413 [1928].

H. Carlsohn²²⁾ die Pseudosalze der Kobalthaloide in der Reihe Jodid, Bromid, Chlorid stabiler. In gleichem Sinn ist auch die neuerdings von P. Walden²³⁾ nachgewiesene Abnahme der molaren Leitfähigkeit der Lösungen von LiJ über LiBr bis zu LiCl in verschiedenen organischen Medien wie Aceton, Acetophenon und Benzonitril zu erklären. Auch hier bilden sich — im Gegensatz zu der nivellierenden Wirkung des Wassers — Gleichgewichte zwischen Pseudosalzen und echten Salzen aus, die vom Jodid zum Chlorid immer mehr nach der Seite der Pseudosalze verschoben werden. Hingewiesen sei schließlich auch auf das gleichartige Verhalten der Triphenyl-methylhaloide; denn auch bei diesen ist, wie aus den optischen Untersuchungen²⁴⁾ und den Leitfähigkeitsmessungen in SO₂²⁵⁾, m-Kresol²⁶⁾, HCN²⁷⁾ und Benzonitril²⁷⁾ hervorgeht, das Chlorid am schwächsten, das Bromid stärker und das Perchlorat am stärksten ionisiert bzw. dissoziiert²⁸⁾.

Ein näheres Eingehen auf diese Erscheinungen war deshalb geboten, weil durch das elektrochemische Verhalten der Pyridiniumhaloide nicht nur die Existenz der Pseudosalze erneut erwiesen wird, sondern auch die frühere Annahme von A. Hantzsch zu berichtigten ist, daß nur das Jodid, weniger das Bromid und praktisch gar nicht das Chlorid Pseudosalz bilden sollte. Diese Auffassung fußte auf der früher allgemein gemachten Annahme, daß die Ionisationsfähigkeit der Haloide vom Chlorid zum Jodid abnimmt. Auch wurde sie durch die Tatsache, daß nur das Pyridinium-methyljodid farbige Lösungen gibt, begünstigt. Sie ist aber nach obigen Ausführungen nicht haltbar. Danach besitzt also auch bei den Pyridiniumhaloiden das Chlorid die größte und das Jodid die geringste Neigung zur Pseudosalz-Bildung. Daß hierbei nur die Jodide farbig sind, ist, wie nun gezeigt werden wird, darauf zurückzuführen, daß die Farbe dieses Pseudosalzes dem homöopolar gebundenen Jodatom zukommt.

Die tiefe Farbe der Pyridinium- ψ -jodide kann nicht auf einen für diese charakteristischen Zustand des Pyridinrestes zurückgeführt werden; denn die farblosen bzw. gelblichen Chlorid- bzw. Bromid-Lösungen enthalten in noch größerer Konzentration als die farbigen Jodid-Lösungen Pseudosalze. Die in der Reihe Chlorid < Bromid < Jodid zunehmende Farbvertiefung ist vielmehr auf die in dieser Reihenfolge zunehmende Eigenabsorption homöopolar gebundener Halogenatome zurückzuführen, die bereits bei

²²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **160**, 5 [1927].

²³⁾ P. Walden, Ztschr. physikal. Chem. **148**, 45 [1930].

²⁴⁾ A. Hantzsch, B. **54**, 2573 [1921].

²⁵⁾ P. Walden, B. **35**, 2020 [1902]; M. Gomberg, B. **35**, 2405 [1902], **36**, 385 [1903]; K. Ziegler u. A. Wollschitt, A. **479**, 90 [1930].

²⁶⁾ A. Hantzsch, B. **54**, 2601 [1921].

²⁷⁾ M. Gomberg u. E. W. Sullivan jr., Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1818 [1922]; M. Gomberg u. D. Nishida, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 206 [1923]; M. Gomberg u. N. E. Tousley, Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 1522 [1904].

²⁸⁾ Die im Gegensatz zu obigen Feststellungen vom Chlorid zum Jodid abnehmende Leitfähigkeit der Cadmium- und anderer Schwermetall-halogenide in Wasser dürfte, worauf der eine von uns mit H. Carlsohn (l. c.) bereits hingewiesen hat, auf der vom Chlorid zum Jodid zunehmenden Komplexsalz-Bildung dieser Schwermetall-halogenide beruhen. Doch liegen z. B. bei den Quecksilberhalogeniden insofern kompliziertere, ungeklärte Verhältnisse vor, als deren geringe Leitfähigkeit in Wasser im wesentlichen auf die durch Hydrolyse entstandenen freien Säuren zurückzuführen ist.

anorganischen Verbindungen wie den Haloiden verschiedener Schwermetalle auftritt. So ist z. B. Silberchlorid weiß, Silberbromid gelblich, Silberjodid gelb, Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid farblos, Zinntetrajodid rot, Bleichlorid farblos, Bleijodid gelb.

Daß die tiefe Farbe der Jodide nicht auf einer Deformation des Jod-Ions beruht, also nicht ohne eigentliche Isomerisation bzw. ohne Verschiebung von Atomen oder Bindungen auftritt, wird nach A. Hantzsch und H. Carlsohn bereits dadurch angezeigt, daß die farbigen anorganischen Haloide homöopolare, d. h. esterartige Konstitution besitzen, also Pseudosalze sind, und dadurch bestätigt, daß auch bei typisch homöopolaren organischen Verbindungen die Farbe in der Reihe Chlorid-Bromid-Jodid, z. B. vom Chloroform zum Bromoform und gelben Jodoform, sowie vom farblosen Triphenyl-Chlormethan zum gelblichen Brommethan und gelben Jodmethan zunimmt. Die Annahme einer Deformation ist auch kaum mit der oben erwähnten Tatsache zu vereinbaren, daß stets das Jodid die größte, das Chlorid die kleinste Dissoziationsfähigkeit von den Haloiden besitzt. Auch nach dieser sollte die Ionisationsfähigkeit der Haloide stets in umgekehrter Reihenfolge vom Chlorid zum Jodid abnehmen; denn nach ihr soll das Jod-Ion am stärksten, das Chlor-Ion am schwächsten deformiert, also dem homöopolaren Zustand genähert sein. Allein für die farbigen Pyridiniumjodide ist die Annahme einer Ionen-Deformation schon deshalb ausgeschlossen, weil bei diesen im Gegensatz zu der Deformations-Theorie, nach der die Deformation der festen Stoffe größer als die der gelösten sein sollte, die festen Jodide farblos sind und erst in Lösung in farbige Salze übergehen.

Von K. Fajans ist allerdings darauf hingewiesen worden, daß die Deformation in einem Krystall verschieden von der eines undissozierten Moleküls in Lösung ist, da hierbei die Ionen von mehreren Seiten von entgegengesetzten geladenen Ionen umgeben sind. Doch kann es sich hierbei nur um relativ geringe Effekte handeln, während in unserem Fall es sich um einen sehr starken Effekt handelt, da die farblosen festen Pyridinium-alkyljodide sich in Chloroform, Aceton u. a. mit tiefgelber und in Zinkdiäthyl sogar mit blutroter Farbe lösen.

Schließlich wird die homöopolare Bindung des Jodatoms in farbigen Pyridiniumjodiden auch durch die große Ähnlichkeit seiner Absorption mit der durch die bestimmt homöopolar gebundenen Jodatome hervorgerufenen Absorption des Jodoforms und Trijodid-Ions erwiesen, worauf schon H. Stobbe und P. Schmitt²⁹⁾ hingewiesen haben.

Daß hierbei die Absorption der Pyridinium-alkyljodide nicht etwa durch teilweise Zersetzung und Bildung von Trijodid hervorgerufen wird, geht einerseits aus der verschiedenen Lage der Farbbande von Chinolinium-, Isochinolinium- und Pyridinium-methyljodid in Chloroform³⁰⁾, andererseits aber auch aus der Rück-isomerisation des gelben Jodmethylats in die farblose Form hervor; denn die gelbe Lösung des Pyridinium-methyljodids in Pyridin wird nach unseren Untersuchungen bereits durch einige Tropfen Wasser entfärbt und absorbiert alsdann kaum stärker als reines Pyridin³¹⁾. Desgleichen wird

²⁹⁾ H. Stobbe u. P. Schmitt, Ztschr. Photochem. 20, 91 [1920].

³⁰⁾ Spektren s. A. Hantzsch, B. 44, 1783 [1911].

³¹⁾ Die von uns beobachtete, sehr wenig stärkere Absorption gegenüber dem reinen Pyridin dürfte auf die etwas stärkere Absorption des hierbei gelösten Pyridinium-alkyl-Ions zurückzuführen sein.

die gelbe Chloroform-Lösung des Pyridinium-methyljodids beim Verdünnen mit Alkohol fast farblos und absorbiert alsdann praktisch wie die alkoholische Lösung dieses Salzes. Endlich ist nach Privatmitteilung von Prof. Dr. F. Hein in Zinkdiäthyl eine Ausscheidung von Jod völlig ausgeschlossen, da letzteres augenblicklich unter Entfärbung mit Zinkäthyl reagiert.

Aus obigen Tatsachen folgt auch, daß der früher³²⁾ angenommene Gegensatz zwischen den Triphenyl-methyl-Derivaten und den Pyridin-Derivaten — bei den ersteren sollte das echte Salz, bei den letzteren das Pseudosalz farbig sein — nur scheinbar ist, also nicht existiert; denn die Pseudosalze der Pyridinium-Reihe sind im allgemeinen ebenso farblos wie die der Triphenyl-methyl-Reihe. Und die Absorption der Pyridinium- ψ -haloide verstärkt sich ebenso vom Chlorid zum Bromid und Jodid wie die der Triphenylmethyl- ψ -haloide. Der scheinbare Gegensatz wird nur durch die etwas stärkere, in das sichtbare Spektralgebiet verschobene Absorption des Triphenyl-methyl-Ions gegenüber der des Pyridinium-Ions vorgetäuscht. Auch ist der Übergang des im festen Zustand farblosen, also als echtes Salz vorliegenden Pyridinium-methyljodids durch gewisse Lösungsmittel in Pseudosalz analog dem Verhalten des Triphenylmethyl-perchlorats $[C(C_6H_5)_3]ClO_4$; denn auch dieses im festen Zustand farbige, also echte Salz geht beim Lösen in organischen, schwach ionisierenden Lösungsmitteln wie Chloroform und Acetylentetrachlorid weitgehend, in Äther sogar vollständig in sein farbloses Pseudosalz, den Triphenylmethyl-perchlorsäure-ester $(C_6H_5)_3C-O.ClO_3$ über³³⁾.

Nach I. Lifschitz³⁴⁾ soll darin, daß diese Phänomene durch die Anschauungen von A. Hantzsch ebensogut erklärt werden können wie durch die hypothesen-freieren Auffassungen von K. Fajans, H. v. Halban u. a., noch kein Beweis für die Richtigkeit der Theorie von A. Hantzsch liegen. Allein diese ist hypothesen-freier; denn sie hat als Grundlage die Existenz der ester-artigen Bindung (Atom-Bindung), während die Deformations-Theorie eine neue Bindungsart, die Ionen-Deformation, einführt. Letzten Endes sind aber beide Auffassungen Arbeits-Hypothesen, deren Brauchbarkeit durch ihre Fähigkeit, den Erscheinungen gerecht zu werden, entschieden wird. Und daß gerade in unserem Fall durch die Hypothese der Ionen-Deformation die Erscheinungen weniger einfach erklärt werden, ist bereits oben gezeigt worden.

Endlich sei eingegangen auf die

Konstitution der Pseudosalze der Pyridinium- und Chinolinium-Reihe.

Da auch die einfachsten Ammoniumjodide $(R_4N)X$ in schwach ionisierenden Medien wie Chloroform stärker absorbieren als ihre Ionen, also in diesen Medien gleichfalls als Pseudosalze R_4N-X gelöst sind, wurde früher³⁵⁾ angenommen, daß auch bei den Pyridinium- und Chinolinium- ψ -haloiden das Halogen am Stickstoff (VII) gebunden sei. Bei den letzteren ist aber auch eine chinolide Struktur (VIII) möglich, ähnlich wie bei der Pseudobase und dem Pseudocyanid des Methyl-phenyl-acridiniums, deren chinolide Struktur

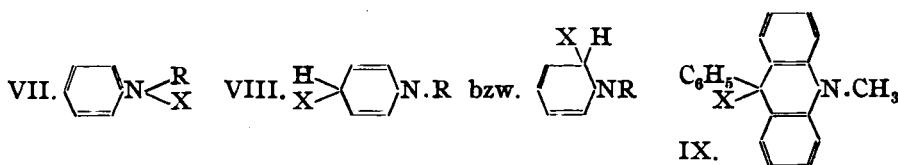
³²⁾ A. Hantzsch, B. 54, 2575 [1921].

³³⁾ A. Hantzsch, B. 54, 2596 [1921].

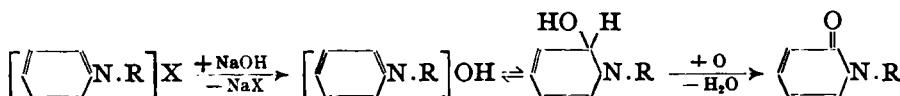
³⁴⁾ I. Lifschitz, B. 64, 161 [1931].

³⁵⁾ A. Hantzsch, B. 52, 1544 [1919].

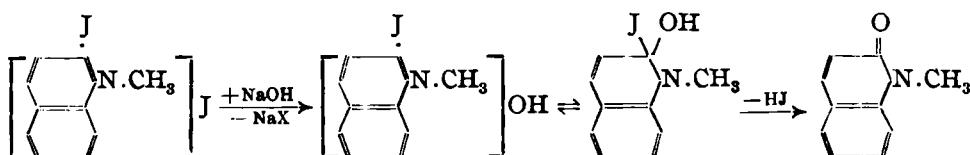
(IX, X = OH, CN) durch ihre optische Ähnlichkeit mit Methyl-phenyl-hydroacridin (IX, X = H) erwiesen ist³⁶⁾.



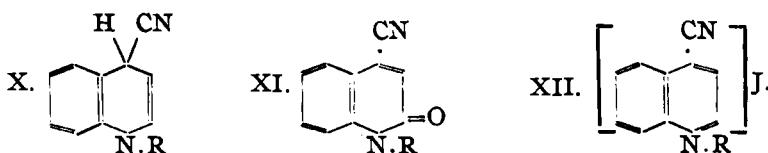
Die chinolide Struktur der Pyridinium- und Chinolinium- ψ -halogenide, sowie der Pseudobasen und Pseudocyanide, wahrscheinlich aber auch aller anderen Pseudosalze läßt sich aus zahlreichen, längst bekannten Reaktionen der Pyridinium- und Chinolinium-Verbindungen ableiten. So verläuft die Oxydation der Pyridinium- und Chinolinium-alkylsalze in alkalischer Lösung zu Chinolonen und Pyridonen sicher im Sinne von H. Decker über chinolide Pseudobasen als Zwischenprodukte entsprechend der Gleichung:



Desgleichen kann die Bildung von α -Methyl-chinolon aus α -Jod-chinolinium-methyljodid unter Einwirkung selbst der schwächsten Alkalien³⁷⁾ nur über eine chinolide Pseudobase wie folgt vor sich gehen:



Und nach A. Kaufmann³⁸⁾ oxydert sich das von ihm isolierte Chinolinium-methylcyanid, das in Wasser unlöslich, aber in Äther löslich ist, also ein Pseudocyanid (X) ist, zu N-Methyl-4-cyan-chinolon (XI) und geht durch Behandeln mit Jod in γ -Cyan-chinolinium-methyljodid (XII) über, welche Reaktionen auch nur durch eine chinolide Struktur dieses Pseudocyanids zu erklären sind.

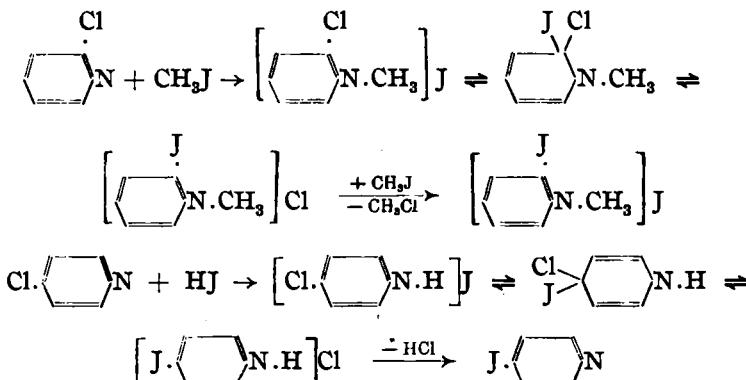


³⁶⁾ J. J. Dobbie u. Ch. K. Tinkler, Journ. chem. Soc. London 87, 269 [1905].

³⁷⁾ W. Roser, A. 282, 373 [1894].

³⁸⁾ A. Kaufmann u. A. Albertini, B. 42, 3776 [1909]; A. Kaufmann u. R. Widmer, B. 44, 2058 [1911]; A. Kaufmann u. J. M. Play Janini, B. 44, 2670 [1911]; A. Kaufmann u. H. Pleyer, B. 45, 1805 [1912].

Schließlich sind für die chinolide Struktur der Pseudohalogenide beweisend die verschiedentlich beobachteten Halogen-Wanderungen bei Halogen-chinolinium (pyridinium)-haloiden. So geht α -Chlor-chinolin durch Jodmethyl in α -Jod-chinolinium-methyljodid³⁹⁾, α -Chlor-pyridin in α -Jod-pyridinium-methyljodid⁴⁰⁾ und γ -Chlor-pyridin durch HJ in γ -Jod-pyridin⁴¹⁾ über. Auch diese Reaktionen sind entsprechend folgenden Gleichungen nur zu erklären durch die Annahme der Existenz und Zwischenbildung chinolider Verbindungen, die Pseudosalze sind:



So ist auch nach A. Burawoy⁴²⁾ die von M. Gomberg und L. H. Cone⁴³⁾ beobachtete Halogen-Wanderung bei den *p*-Brom-triphenylmethyl-chloriden gleichfalls auf die intermediäre Bildung chinolider Pseudosalze zurückzuführen.

209. A. Burawoy: Zur Konstitution der Benzile.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 18. Mai 1932.)

Bei einer Untersuchung der Benzile wies A. Schönberg¹⁾ darauf hin, daß Einführung positiver (sog. auxochromer) Gruppen in das Benzil hypsochromwirkt, da beispielsweise *p,p'*-Diäthoxy-benzil und *o,o'*-Dimethoxy-benzil bereits farblos und sogar *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzil nur gelb, also kaum tieferfarbig als das gelbe Benzil ist, und daß weiterhin parallel der Farbaufhellung die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen in diesen farblosen bzw. schwach gelben Benzilen gegenüber Keton-Reagenzien, wie Phenyl-hydrazin, 1,2-Naphthylendiamin, Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung, wäßriges Ammoniak, stark abnimmt.

³⁹⁾ W. Roser, A. 282, 373 [1894]. ⁴⁰⁾ O. Fischer, B. 32, 1297 [1899].

⁴¹) L. Hantinger u. Ad. Lieben, Monatsh. Chem. 6, 319 [1885].

⁴²) A. Buzawow, B. 64, 1635 [1931].

⁴³ M. Gomberg u. L. H. Cone, B. 42, 496 [1909].

1) A. Schönberg u. O. Kraemer, B. 55, 1174 [1922]; A. Schönberg u. W. Malchow, B. 55, 3746 [1922]; A. Schönberg u. W. Bleyberg, B. 55, 3753 [1922].