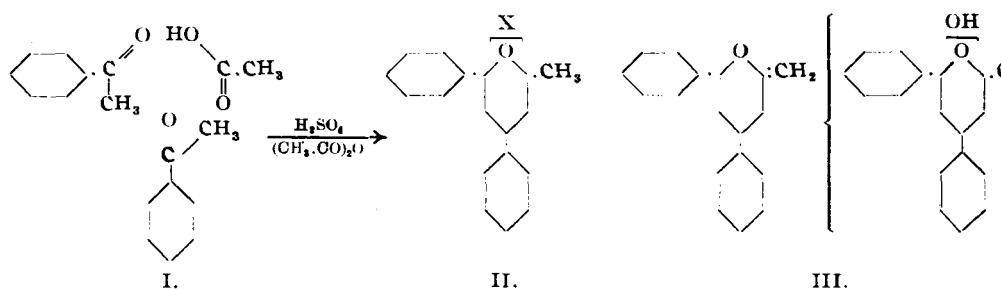


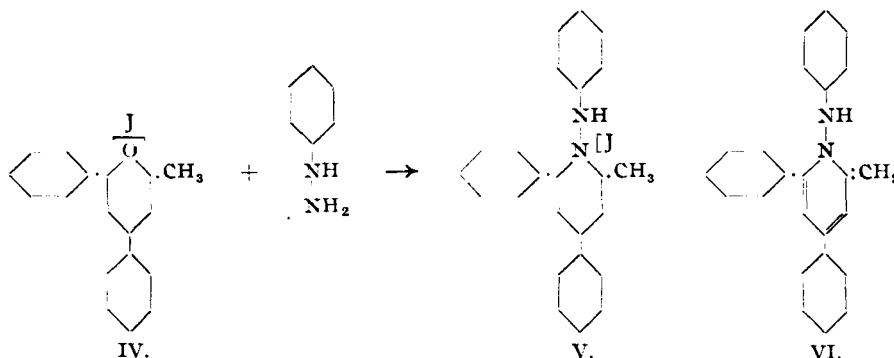
163. Wilhelm Schneider† und Walter Riedel:
Pyridin-arylimine III. Substituenteneinfluß und Konstitution der
blauen Anhydربases*).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Friedrich Schiller-Universität zu Jena.]
(Eingegangen am 6. Januar 1941.)

W. Schneider und Mitarbeiter¹⁾ haben in einer Reihe von Veröffentlichungen gezeigt, daß bei der Kondensation von Acetophenonen mit Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure die Sulfoacetate von Oxoniumverbindungen entstehen, die beim Behandeln mit Natriumacetat oder Alkali über die als solche nicht isolierbaren zugehörigen Basen augenblicklich in die Pyranhydrene (III) übergehen.



Weiterhin zeigte sich, daß die den Sulfoacetaten (II) entsprechenden Jodide (IV) mit Phenylhydrazinen unter Bildung neuer Jodide, der Pyridinium-jodide (V), reagieren.



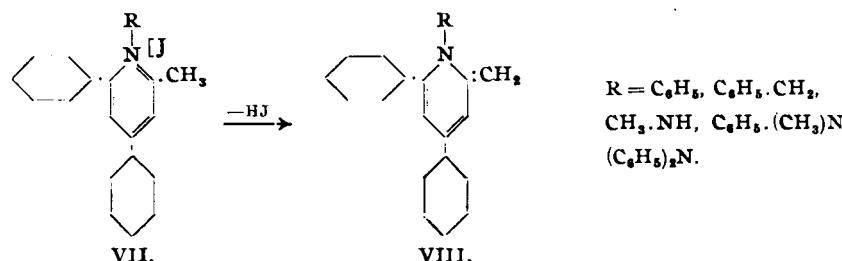
Diese Jodide geben beim Behandeln mit Alkali tieffarbige Anhydrobasen, die sogenannten *N*-Pyridin-arylimine, denen von W. Schneider eine der Formel VI entsprechende Konstitution zuerteilt wurde^{2).}

*) Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Hrn. Prof. W. Schneider begonnen. Nach seinem Tode übernahm ich die Führung der Arbeit. Die hier wieder-gegebenen theoretischen Vorstellungen schließen sich eng an den letzten Vortrag von Prof. Schneider an, den er am 12. Mai 1939 im Kolloquium an unserem Institut gehalten hat.

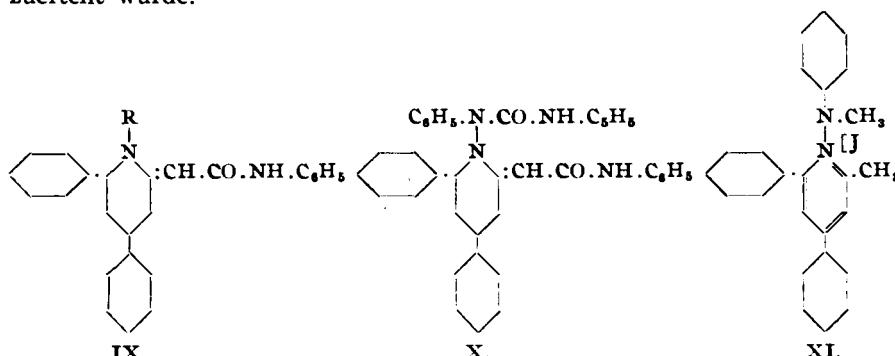
¹⁾ B. 54, 1484, 2285 [1921]; 55, 2775 [1922]; A. 432, 297 [1923].

²⁾ B. 54, 2285 [1921]; A. 438, 115 [1924]; B. 61, 2445 [1928].

Gegen die Auffassung der blauen Base als eines Pyridonmethidabkömmings wurden jedoch von vornherein ernste Bedenken geltend gemacht, da die bisher bekannten Methylendihydropyridinverbindungen (VIII) meistens amorphe, sehr veränderliche Stoffe von gelber bis höchstens gelbroter Farbe darstellen, während die obengenannten Pyridin-arylimine sich durch eine sehr viel tiefere Farbe, sehr gute Krystallisationsfähigkeit und relativ große Beständigkeit auszeichnen.



Um die Konstitution dieser neuen blauen Basen als Methylenanhydrobasen sicherzustellen, wurden am *N*-Anilino-2-methylen-4,6-diphenyl-dihydropyridin (VI) Umsetzungen mit Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Es hatte sich in besonderen Untersuchungen³ ergeben, daß die schwach farbigen wirklichen Methylendihydropyridine sehr glatt mit den vorgenannten Reagenzien wohl krystallisierte Additionsverbindungen liefern, denen im Falle des Phenylisocyanats die Formel IX zuerteilt wurde.



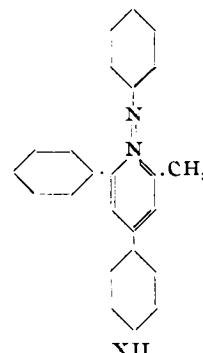
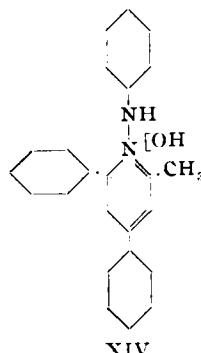
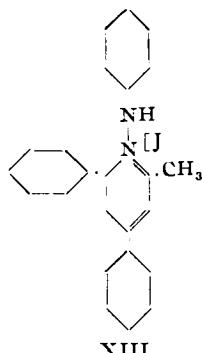
Die echten blauen Anhydrobasen reagieren mit Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföl sehr träge, ohne Bildung eines krystallisierten Produktes. Mit 2 Mol. Phenylisocyanat tritt jedoch eine, wenn auch langsame Umsetzung der Base ein. Daraus geht hervor, daß in Übereinstimmung mit der Pyridanformel der blauen Base das Phenylisocyanat so reagiert hat, daß ein Molekül an das Kohlenstoffatom der Methylengruppe, das zweite an die Phenyliminogruppe unter Ausbildung eines Harnstoffabkömlings getreten ist (X).

Dieser Umsetzung entspricht die in VI wiedergegebene Konstitution der blauen Base.

³⁾ W. Schneider, K. Gaertner u. A. Jordan, B. 57, 522 [1924].

Zur Sicherstellung dieser Formulierung erschien es wünschenswert, die Anwesenheit des Iminowasserstoffs noch auf einem anderen Wege nachzuweisen⁴⁾. Die Umsetzung der blauen Base mit Jodmethan lieferte neben dem Pyridiniumjodid, das der blauen Base entspricht, das Jodmethan-Additionsprodukt. Letzteres ist identisch mit dem Umsetzungsprodukt aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumjodid und dem asymmetrischen Methyl-phenylhydrazin (XI).

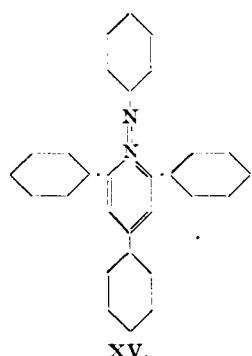
Dieser Verlauf der Anlagerung des Jodmethans lässt sich mit der Methylenformel VI nicht zwanglos erklären, dagegen wird er verständlich, wenn man für die blaue Base die Struktur XII zugrunde legt:



Eine Anhydربase dieser Konstitution kann aus dem Pyridiniumjodid XIII bei der Zersetzung mit Alkali nur dann hervorgehen, wenn die OH-Gruppe der zugehörigen Ammoniumbase (XIV) sofort mit dem Iminowasserstoff als Wasser herausgespalten wird, bevor eine Umlagerung zur Pseudobase erfolgt.

Durch Addition von CH_3J an XII entsteht schließlich das Jodid XI.

Nach diesem Ergebnis der Methylierungsversuche wäre der blauen Base eine „azoid“ Formel zuzusprechen. Damit steht auch der Verlauf der alkalischen Reduktion mit Zinkstaub und der katalytischen Hydrierung in Einklang. In beiden Fällen erhält man neben Anilin das 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridin.



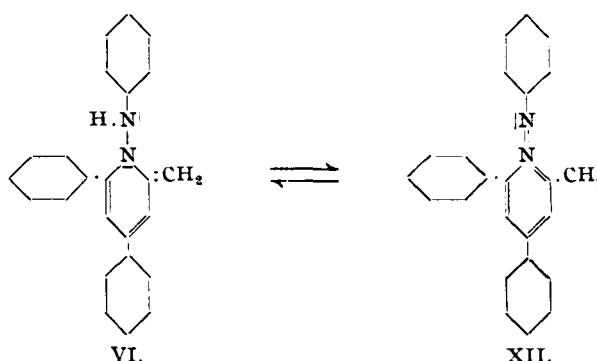
Zur Sicherstellung dieser „azoiden“ Struktur der blauen Anhydربase wurde das *N*-Anilino-2,4,6-triphenyl-pyridin (XV) dargestellt⁵⁾, das sich von der bisher besprochenen blauen Base durch die Anwesenheit eines Phenylkerns an Stelle der CH_3 -Gruppe unterscheidet. Interessanterweise gleicht diese blaue Anhydربase einerseits dem zuvor besprochenen *N*-Anilino-2-methyl-4,6-diphenyl-pyridin (XII), indem sie genau so wie dieses durch Addition von Säuren Salze gibt, andererseits aber zeigt sie doch erhebliche Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten, z. B. gegenüber Phenylisocyanat. Hier wird beim Eindunsten der ätherischen Lösung der Additionsverbindung

⁴⁾ A. 488, 138 [1924].

⁵⁾ A. 488, 141 [1924].

die blaue Base wieder regeneriert; ein schwer lösliches isolierbares Additionsprodukt entsteht nicht. Weiterhin löst sich die Triphenyl-Base im Gegensatz zu der Methyl-diphenyl-Base in verschiedenen Lösungsmitteln mit der gleichen etwas violettstichig blauen Farbe auf, die sich beim Kochen nicht verändert. Die Methyl-diphenyl-Base dagegen besitzt in den verschiedenen Lösungsmitteln z. Tl. stark verschiedene Färbungen. In Benzol und Pyridin beispielsweise löst sie sich mit rein blauer Farbe, in Chloroform mit einem eben merklichen violetten Stich, in Aceton violettblau, in Äthanol violett und in Methanol sogar violettrot. Auffällig dabei erscheint, daß einige dieser Lösungen sich schon beim Stehenlassen an der Luft verändern. Für die angenommene „azoide“ Struktur der Triphenyl-Base spricht ferner die Tatsache, daß bei ihrer katalytischen Hydrierung und alkalischen Reduktion Anilin und Triphenylpyridin entstehen⁶).

Aus den dargelegten Versuchsergebnissen folgt, daß die blaue Base je nach den Versuchsbedingungen so, als ob sie die Methylen-pyridan- oder als ob sie die Pyridiniumform besitzt, reagiert, d. h. die Verbindung liegt in einem Tautomeriegleichgewicht vor:



Entscheidend für diese Art der Tautomerie ist der Sitz des Wasserstoffatoms am Anilinostickstoff. Es liegt nahe, zur Deutung dieser Erscheinung die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke⁷⁾ zwischen diesem Stickstoffatom und der Methylgruppe des Pyridinringes in jeder der beiden im Gleichgewicht zueinander stehenden Formen anzunehmen. Berücksichtigt man weiterhin, daß vom Standpunkt der Elektronentheorie ein fünfwertiger Stickstoff nicht formuliert werden darf⁸⁾, so erhält man für das Gleichgewicht der blauen Base die Elektronenformulierungen auf S. 1256.

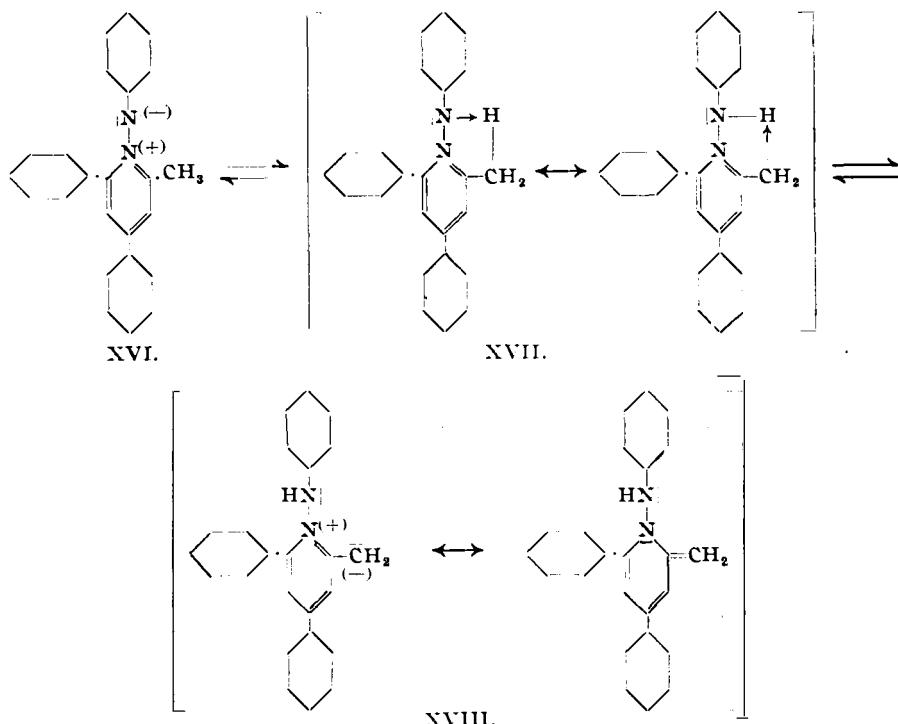
Diese Formulierung einer H-Brücke, die den Übergang der einen (XVI) in die andere (XVIII) Form vermittelt, hatten bereits Schneider und Süßenguth⁹⁾ im Jahre 1923 zum erstenmal in Vorschlag gebracht.

⁶⁾ B. 61, 2445 [1928].

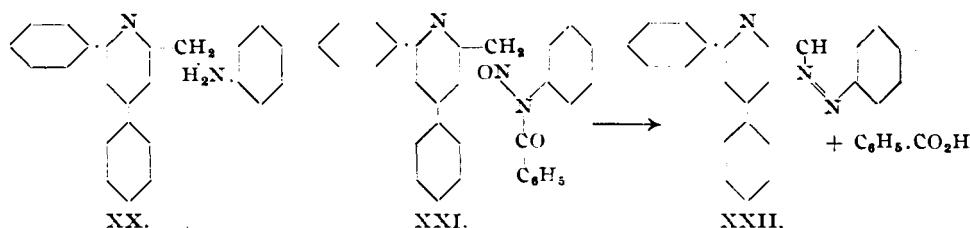
⁷⁾ Vergl. E. Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, Verlag J. Springer, 1940, S. 145.

⁸⁾ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke, 1938, S. 25; E. Müller, 1, c, S. 82.

⁹⁾ Süßenguth, Dissertat. Jena, 1924 (D 27).



Beim Kochen der alkoholischen Lösung der blauen Basen findet unter Entfärbung eine Reaktion statt, die zu farblosen, krystallisierten Stoffen führt, deren Basizität geringer ist als die der blauen Basen. Diese Verbindungen haben die Eigenschaften eines primären Amins, geben normale Monoacylverbindungen, lassen sich diazotieren und mit Phenolen kuppln. Durch weitere Untersuchungen gelang es, das farblose Amin als ein Isomeres der blauen Base, das 2-[*o*-Amino-benzyl]-4,6-diphenyl-pyridin (XX), zu bestimmen.

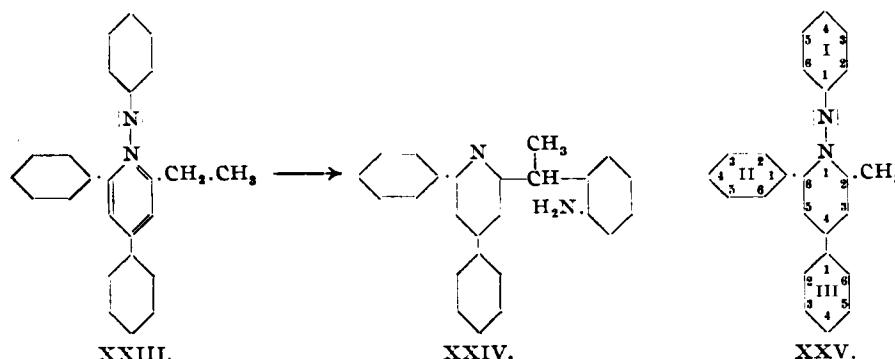


Der Konstitutionsbeweis gelingt leicht, wenn man die Nitrosoverbindung der benzoylierten Base (XXI) nach P. Jacobson und L. Huber¹⁰⁾ in Benzol verkocht. Es entsteht dabei ein Indazolderivat (XXII). Daraus folgt, daß die Umlagerung der blauen Methylbase unter Bildung des 2-[*o*-Amino-benzyl]-

¹⁰⁾ B. 41, 660 [1908].

4,6-diphenyl-pyridins (XX) in Analogie zu der bekannten Diphenylin-Umlagerung stattfindet.

Ersetzt man die 2-ständige Methylgruppe des Pyridinringes durch Äthyl, so findet die Umlagerung dieser blauen Base (XXXIII) in das farblose Isomere beim Kochen in Alkohol fast augenblicklich statt. Nach Weiß¹¹⁾ handelt es sich hier um ein (vergl. XX) homologes Amin (XXIV).



Zusammenfassend kann man aus den bisherigen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen: die bei der Umsetzung von *N*-Anilino-2-methyl-4,6-diaryl-pyridiniumjodiden mit Alkali entstehenden blauen Basen sind tautomere Verbindungen. Sie reagieren in Form eines Azeniates (XVI), das vermutlich über eine Wasserstoffbrücke (XVII) mit der tautomeren Methylenform (XVIII) im Gleichgewicht steht. Die Methylenform lagert sich aus einer möglichen elektromeren Grenzform heraus beim Erwärmen leicht in eine Aminobenzylverbindung (XX) um.

Für den Übergang der beiden tautomeren Formen ineinander ist die Leichtigkeit der Protonenabgabe am Anilinostickstoff bzw. an der CH_3 -Gruppe des Pyridinkernes wesentlich. Es sollte daher möglich sein, durch geeignete Substitutionen in den Kernen I, II und III (vergl. XXV) das Tautomeriegleichgewicht über die Brückenform im Sinne des einen oder des anderen Tautomeren zu verschieben. Die Methylenform (XVIII) ist in Analogie zu den bisher bekannten Methylenpyridanen die unbeständige, sehr reaktionsfähige Verbindung, wogegen die „azoide“ Form (XVI), wie aus dem Verhalten der Triphenyl-Base (XV) hervorgeht, eine Stabilisierung im reaktiven Verhalten und wohl auch eine Farberhöhung aufweisen wird.

Zur Klärung der Fragen nach dem Zusammenhang von Substituenteneinfluß, Beständigkeit, Konstitution und Farbe der blauen Basen wurden daher nach Art und Stellung verschiedene Substituenten in die Phenylkerne I, II und III eingeführt.

Die zur Herstellung der blauen Basen notwendigen Pyryliumsalze wurden nach dem von Schneider und Mitarbeitern¹²⁾ angegebenen Verfahren aus Acetophenonen und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sulfoessigsäure bereitet. Dieses Verfahren der Darstellung von Pyryliumsalzen erwies sich

¹¹⁾ *Dissertat. Jena, 1928 (D 27).*

¹²⁾ B. 54, 1481, 2285, 2298, 2302 [1921]; 55, 1892 [1922].

denen von Aldér¹³⁾ und Hopf sowie von Le Fèvre¹⁴⁾ überlegen. Folgende Salze wurden dargestellt:

- 1) 2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid
- 2) 2-Methyl-4,6-di-*m*-tolyl-pyryliumjodid
- 3) 2-Methyl-4,6-di-*p*-bromphenylpyryliumjodid
- 4) 2-Methyl-4,6-di-*m*-bromphenylpyryliumjodid
- 5) 2-Methyl-4,6-di-*p*-chlorphenyl-pyryliumjodid
- 6) 2-Methyl-4,6-di-*m*-chlorphenyl-pyryliumjodid

und mit einem Sulfurierungsgemisch aus Sulfopropionsäure und Propionsäureanhydrid aus *p*-Methyl-acetophenon:

- 7) 2-Äthyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid.

Behandelt man diese Jodide, in heißem Benzol aufgeschlämmt, mit einem 50-proz. Überschuß der ber. Menge verschiedener Hydrazine, so erhält man in meist 90- bis 95-proz. Ausbeute die entsprechenden Pyridiniumsalze. Sie stellen in allen Fällen gut krystallisierende hellgelbe bis orangefarbene Salze dar, die beim Liegen an der Luft dunkel werden und mit Ausnahme weniger Verbindungen bei längerem Aufbewahren beständig sind. Aus diesen Salzen lassen sich durch Natronlauge die entsprechenden Basen in Freiheit setzen.

Um den Einfluß der Substituenten auf die Beständigkeit der blauen Basen zu ermitteln, genügt es, die in alkoholischer Lösung aus dem Pyridiniumsalz durch Alkali in Freiheit gesetzte Base zu erwärmen. Die hierbei auftretenden Umlagerungszeiten dienen als Maß für die Beständigkeit der blauen Basen.

Die Entfärbungsdauer bei der Umlagerungsreaktion der verschiedenen blauen Basen läßt sich recht gut verfolgen. Zum Vergleich wurden alle Umlagerungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Der Farbumschlag z. B. von einem Violettblau über eine schmutzigviolette Mischfarbe zu einem Rotbraun ist so deutlich zu erkennen, daß die Fehlergrenze bei den gemessenen Umlagerungszeiten etwa $\pm 5\%$ beträgt. Die Umlagerungszeit ist ferner unabhängig von der Konzentration und dem Lösungsmittel. Diesbezügliche Versuche geben zwar im Einzelfall, z. B. in Methanol, eine Verlängerung der Umlagerungszeit, aber für die verschiedenen Substituenten erhält man stets die gleichen Verhältniszahlen. Zum Beweis dieser Unabhängigkeit vom Lösungsmittel diene die Tafel 1.

Zur Vereinfachung der wiedergegebenen Befunde ist folgende Bezifferung der Phenylringe eingeführt:

Der Anilinoring erhält stets die Zahl I mit den in der Formel XXV angegebenen Stellungsbezeichnungen 1—6. Die am Pyridinring haftenden Phenylkerne erhalten die Zahlen II und III mit den aus der Formel ersichtlichen Bezifferungen der C-Atome.

Aus der Tafel ergibt sich, daß innerhalb der Fehlergrenzen die in Äthanol und Methanol durchgeföhrten Messungen übereinstimmen, die Umlagerungszeit demnach unabhängig vom Lösungsmittel und der Konzentration ist.

Diese Unabhängigkeit von der Konzentration und vom Lösungsmittel deutet darauf hin, daß es sich bei der Umlagerung um eine durch OH-Ionen katalysierte Reaktion nullter Ordnung handelt. Die gesamten Versuchs-

¹³⁾ B. **60**, 715 [1927].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **140**, 1989 [1938].

Tafel 1.

Umlagerungszeiten der im Kern I durch CH_3 substituierten Grund-Base, des *N*-Anilino-2-methyl-4,6-diphenyl-pyridins.

	t_A	F_b	t_M	F_b
Grundbase	32.0	1	123.5	1
3- CH_3	25.5	1.26	99.5	1.24
3.5- CH_3	19.0	1.60	77.5	1.59
2- CH_3	7.85	4.13	32.3	4.05
4- CH_3	7.75	4.08	30.5	3.82
2.5- CH_3	5.0	6.4	19.75	6.25
2.3- CH_3	4.0	8.0	15.33	8.0
2.4- CH_3	1.9	24.6	4.80	25.7
2.4.5- CH_3	1.3	24.6	4.80	25.7

t_A = Umlagerungszeit in Äthanol in Minuten.

t_M = Umlagerungswert in Methanol in Minuten.

F_b = Beschleunigungsfaktor = Umlagerungszeit der Grundbase / gemessene Umlagerungszeit der substituierten Base.

ergebnisse der dargestellten neuen blauen Basen sind in der Tafel 2 wiedergegeben (s. S. 1260).

Aus der Tafel 2 ist zunächst zu entnehmen, daß die Substitution der H-Atome durch CH_3 -Gruppen oder Halogene in der verschiedensten Weise auf die Beständigkeit der blauen Basen einwirkt. Es ist daher der Einfluß der Substituenten in den einzelnen Kernen gesondert zu behandeln und die Frage zu untersuchen, ob man mittels der neueren Anschauungen über die Wirkung der Substituenten in aromatischen Systemen die Beständigkeit der substituierten Pyridinimine deuten kann. Die im folgenden gegebene Deutung stellt nur einen Versuch dar, die verwirrende Fülle der Einzelbeobachtungen zu ordnen. Um zu völlig gesicherten Schlüssen zu gelangen, wird man das Versuchsmaterial erweitern und andere Methoden heranziehen müssen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß nach den Versuchsergebnissen früherer Arbeiten die Methyl- oder Azeniat-Form (XII) mit der Ausbildung einer polaren Anordnung zwischen den beiden Stickstoffatomen die stabilere tautomere Form der blauen Anhydربasen darstellt, während die Methylenform (VI) die unbeständige, zur Umlagerung geneigte tautomere Form ist.

Betrachten wir zunächst den Einfluß der CH_3 -Gruppe in *p*-, *o*- und *m*-Stellung des Kernes I.

Die Wirkung einer CH_3 -Gruppe in Kern I.

Drei Effekte¹⁵⁾, die in ihrem Wirken gegeneinander oder gleichsinnig gerichtet sein können, machen im wesentlichen den Einfluß eines Substituenten auf ein Bindungssystem aus. Der Kosselsche Feldeffekt (F-Effekt), der durch den Raum hindurch wirkt, der alternierend-induktive Effekt (A-Effekt) und schließlich der elektromere Effekt (E-Effekt). Da die CH_3 -Gruppe keine verschieblichen einsamen Elektronenpaare besitzt, ist ihr E-Effekt gleich Null. Für den Einfluß der CH_3 -Gruppe bleiben also nur ihr F- und A-Effekt zu

¹⁵⁾ Vergl. E. Müller, I. c., S. 140, 200, 313.

Tafel 2.

I	II	III	IV	V*)	VI*)	VII*)
H	H	H	violett	32.0		1
3-CH ₃	H	H	violettblau	25.5		1.26
4-CH ₃	H	H	indigoblau	7.85		4.08
2-CH ₃	H	H	indigoblau	7.75		4.14
3.5-CH ₃	H	H	schwach violettblau	19.0		1.63
2.5-CH ₃	H	H	schwach violettstichig blau	5.0		6.4
2.3-CH ₃	H	H	kornblumenblau	4.0		8.0
2.4-CH ₃	H	H	tiefblau	1.9		16.9
2.4.5-CH ₃	H	H	reinblau	1.3		24.7
4-H	4-OCH ₃	4-OCH ₃	rotviolett	87.0	137°	0.37
4-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	blauviolettstichig	12.8	134°	2.5
4-Br	4-OCH ₃	4-OCH ₃	schwach violettrot	320.0	158.5°	0.1
4-H	4-CH ₃	4-CH ₃	rot violett	53.0	126°	0.61
3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	violett	32.00	122°	1
2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	indigoblau	8.4		3.8
4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	ultramarin	10.0	152°	3.2
4-Br	4-CH ₃	4-CH ₃	violettrot	185	162°	0.175
4-H	3-CH ₃	3-CH ₃	violett	35.5	131°	0.9
4-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	veilchenblau	6.8	140°	4.7
4-H	4-Br	4-Br	violettblau	15	164°	2.14
4-CH ₃	4-Br	4-Br	kornblumenblau	2.65	165°	1.2
4-Br	4-Br	4-Br	blauviolett	48.0	156°	0.66
4-H	3-Br	3-Br	schwach violettstichig blau	5.7	139.5°	5.6
4-H	4-Cl	4-Cl	violettstichig blau	11.5	150°	2.78
4-CH ₃	4-Cl	4-Cl	preußischblau	2.35	148°	13.6
3-CH ₃	4-Cl	4-Cl	violettstichig blau	9.75	160°	3.28
4-H	3-Cl	3-Cl	schwach violettstichig blau	6.7	134°	4.8
4-CH ₃	3-Cl	3-Cl	reinblau	1.35	129°	23.8

I = Kern I, II = Kern II, III = Kern III des Pyridinimins.

IV = Farbe der alkohol. Lösung der Base.

V = Umlagerungszeit in Minuten.

VI = Schmelzpunkte der Isomeren.

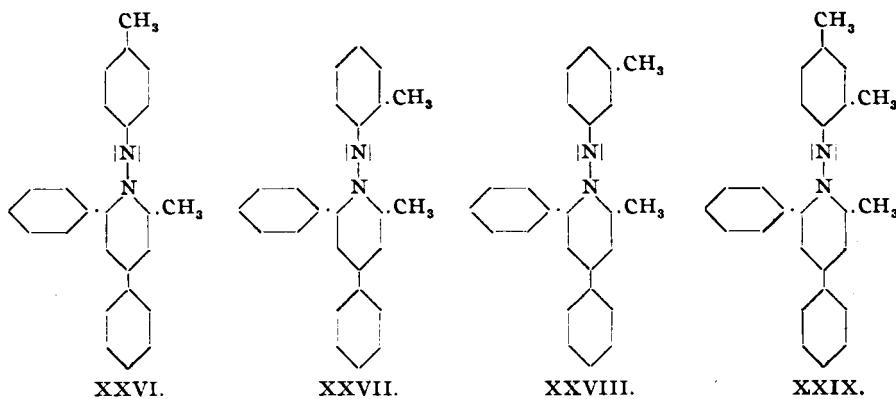
VII = Gefundene Beschleunigungsfaktoren.

*) Mittelwerte aus verschiedenen Messungen.

besprechen. Der F-Effekt der CH₃-Gruppe mit ihrem δ⁽⁻⁾-Charakter bewirkt einen Elektronenzug der benachbarten π-Elektronen zur substituierenden Methylgruppe hin. Da aber diese Feldwirkung mit zunehmender Entfernung rasch abnimmt, wird die Beeinflussung der Elektronenkonfiguration am Azeniat-Stickstoffatom nur recht gering sein. Grundsätzlich tritt eine Abschwächung der Azeniatanordnung und damit eine Neigung zum Übergang in die tautomere Methylenform ein. Der A-Effekt, der sich alternierend über das gesamte Bindungssystem fortpflanzt, positiviert ebenfalls den Anilinostickstoff, macht also dessen Oktett instabil. Beide Effekte, der F- und A-Effekt, überlagern sich, so daß im Endergebnis eine gewisse Bevorzugung der Methylenform, also eine Instabilität der blauen Base und damit eine Beschleunigung der Umlagerung eintreten muß. Der Versuch ergibt in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen eine Umlagerungszeit von 7,85 Min., d. h. eine vierfache Beschleunigung.

Für das in der 2-Stellung durch CH_3 substituierte Produkt (XXVII) gelten die gleichen Überlegungen. Nur kann sich hier ein gewisser räumlicher Effekt auf die Elektronenanordnung des Azeniat-Stickstoffatoms auswirken. Infolge der benachbarten Lage der CH_3 -Gruppe zum N-Atom ist ein größerer Feldeffekt zu erwarten, die Umlagerung erfolgt daher schneller als bei der *para*- CH_3 -Gruppe. Der Versuch liefert in Bestätigung dieser Überlegungen einen Umlagerungswert von 7.75 Min., d. h. einen Beschleunigungsfaktor von 4.14.

Befindet sich die CH_3 -Gruppe in der 3-Stellung des Kernes I (XXVIII), so bewirkt der F-Effekt wiederum eine Abschwächung der Elektronenkonfiguration am Azeniat-Stickstoffatom und damit eine Beschleunigung der Umlagerung, die etwas größer sein müßte als die der *para*-ständigen CH_3 -Base. Der A-Effekt jedoch fördert die Verstärkung der Elektronenkonfiguration am Anilinostickstoff. Wenn der Feldeffekt größer ist als der alternierende (A-) Effekt, müßte im ganzen eine Beschleunigung der Umlagerung zu erwarten sein. Der Versuch ergibt eine Umlagerungszeit von 25.5 Min., d. h. einen Beschleunigungsfaktor von 1.26. Es findet eine, wenn auch geringe Verschiebung der Elektronenkonfiguration zugunsten der instabilen Methylenform statt. So zeigt sich deutlich, daß hier der F-Effekt etwas größer als der A-Effekt sein muß; denn anderenfalls müßte, wenn $A > F$ wäre, eine Verzögerung der Umlagerung eintreten.



Zusammenwirken mehrerer CH_3 -Gruppen im Kern I.

Wenn die oben gegebene Ansicht richtig ist, dann sollten 2CH_3 -Gruppen, die in *ortho*-, *para*-Stellung am Kern I (XXIX) stehen, zumindest additiv, wenn nicht noch stärker wirken. D. h. sie müßten, wenn die beiden CH_3 -Gruppen in 2,4-Stellung des Anilinoringes sich befinden, eine noch größere Beschleunigung hervorrufen. Der alternierende Effekt von beiden CH_3 -Gruppen bewirkt die Schwächung des N-N-Dipoles und damit ein Verschieben des tautomeren Gleichgewichts $\text{Imin} \rightleftharpoons \text{Methylenform}$ zugunsten der letztgenannten; der Feldeffekt der *ortho*-ständigen CH_3 -Gruppe, ebenso wie die wegen der großen Entfernung allerdings noch kleinere Feldwirkung der *para*- CH_3 -Gruppe wirken etwas beschleunigend ein. Im Enderfolg werden wir eine erhebliche Beschleunigung zu erwarten haben. Der Versuch bestätigt diese Überlegungen. Die Umlagerungszeit beträgt in Äthylalkohol

1.9 Minuten. Gemessen an dem Umlagerungswert der nicht substituierten Verbindung (32 Min.) ist dies $\frac{1}{16}$, während die Umlagerungszeit des nur mit einer CH_3 -Gruppe im Kern I behafteten Imins etwa 8 Min., also $\frac{1}{4}$, beträgt. Die induktiven Effekte scheinen sich hier nicht zu addieren, sondern zu multiplizieren.

Die beiden CH_3 -Gruppen in 3.5-Stellung bewirken, da sie beide in *meta*-Stellung zum C₁-Atom stehen, eine geringe Beschleunigung. Es gelten für sie die gleichen Überlegungen, wie wir sie oben an nur einer CH_3 -Gruppe anstellten. Hier tritt ebenfalls eine Multiplikation der Effekte ein. Denn wenn wir den aus der Tafel ersichtlichen Faktor 1.26 ins Quadrat erheben, erhalten wir 1.59. Der gemessene Faktor für 3.5- CH_3 ist aber im Mittel 1.63 (19 Min.).

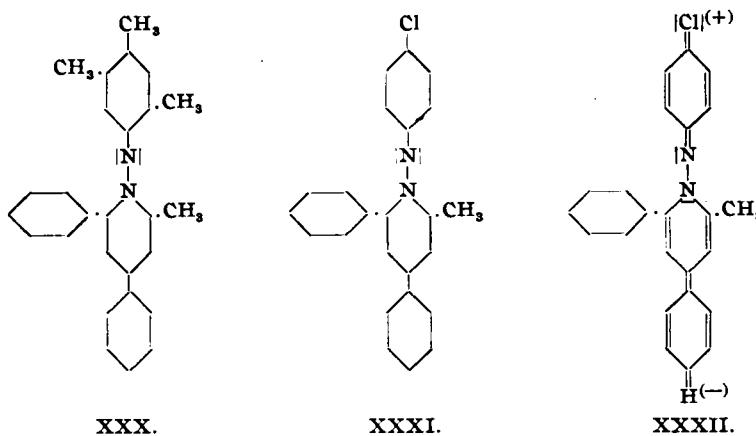
Ersetzt man die H-Atome in der 2- und 5-Stellung des Kernes I durch CH_3 -Gruppen, dann kann man sich leicht ausrechnen, wie groß die Umlagerungszeit sein muß. Wir wissen bereits, daß eine CH_3 -Gruppe in 2-Stellung stark beschleunigt (4-mal); eine CH_3 -Gruppe in 3- oder 5-Stellung ebenfalls, wenn auch nur gering (1.26-mal). Im Enderfolg sollte man eine noch größere Beschleunigung der Umlagerung erwarten, was auch tatsächlich eintritt. Sie beträgt 5 Min. oder anders ausgedrückt, der Beschleunigungsfaktor hat die Größe $\frac{32}{5} = 6.4$. Wenn wir wie vorher annehmen, daß die Größe des Umlagerungsfaktors sich aus dem Produkt der einzelnen Faktoren, also 4-mal 1.26, errechnen läßt, dann müßte er jetzt ungefähr 5 betragen. Aus dem Versuch ergibt sich aber 6.4. Zu dieser Zahl gelangt man, wenn man 1.26 zum Quadrat erhebt und mit 4 multipliziert. Daraus folgt in Übereinstimmung mit anderen bekannten Tatsachen, daß die Substituenten eines aromatischen Systems sich auch gegenseitig irgendwie beeinflussen. Diesem Einfluß entspricht in unserem Falle die Tatsache, daß man den Faktor 1.26 der 3-Stellung der CH_3 -Gruppen im Zusammenwirken mit der 2- CH_3 -Gruppe zum Quadrat erheben muß.

Von einer Base, deren Kern I in 2- und 3-Stellung durch Methyl ersetzt ist, sollte man erwarten, daß sie sich ähnlich verhält wie diejenige, welche die Methylgruppen in 2- und 5-Stellung trägt. Die in 2- und 3-Stellung im Kern I durch Methyl substituierte 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin-Base lagert sich noch etwas schneller um als die entsprechende Base, bei der die CH_3 -Gruppen in *para*-Stellung zueinander stehen. Es deutet dies darauf hin, daß eine stärkere gegenseitige Einwirkung auftritt. Die Umlagerungszeit beträgt 4 Min., das ist 8-mal schneller als bei der nicht substituierten Verbindung. Der Beschleunigungsfaktor der 2.3-Stellung beträgt 4-mal (1.26)³ = 8.01.

Die Umlagerungszeit der in 2.4.5-Stellung substituierten Base ergibt sich folgerichtig aus dem Vorangehenden. Wir hatten gesehen, daß der Beschleunigungsfaktor für die 2.4-Stellung etwa 16 und für die 5-Stellung 1.26 beträgt. Wir müßten also, wenn wir annehmen, daß die Wirkung der A + F-Effekte sich errechnet aus dem Produkt der Einzelfaktoren, einen Umlagerungsfaktor von 20 erwarten. Gefunden wurde als Umlagerungszeit 1.3 Minuten. Dies entspricht einem Faktor von 24.7. Dieser ist zu erhalten, wenn wir 1.26 zum Quadrat erheben und mit 16 multiplizieren: $(4 \times 4) \times (1.26)^2 = 25.4$.

Es ist denkbar, daß diese eigentümlichen Zahlenverhältnisse, die die Wirksamkeit der verschiedenen Stellungen der CH_3 -Gruppe im Kern I auf die

Umlagerungszeit der Pyridinarylmine zum Ausdruck bringen, hier als ein direktes Maß der gegenseitigen Substituentenbeeinflussung zu betrachten sind. Orthoständige Substituenten würden sich in ihrer Wirksamkeit mit der dritten Potenz steigern, während die Wirksamkeit zweier in *para*- oder *meta*-Stellung zueinanderstehenden CH_3 -Gruppen mit dem Quadrat einer einzelnen CH_3 -Gruppe ansteigt. Diese Erscheinung soll aber mit allem Vorbehalt wiedergegeben werden und gilt zunächst nur für das hier untersuchte Bindungssystem der blauen Basen¹⁶⁾.



Tafel 3.

$2.4-(\text{CH}_3)_3 = 4 \times 4 = 16$	gefunden: 16.5
$3.5-(\text{CH}_3)_2 = 1.26 \times 1.26 = 1.59$	gefunden: 1.6
$2.5-(\text{CH}_3)_2 = 4 \times (1.26)^2 = 6.36$	gefunden: 6.4
$2.3-(\text{CH}_3)_2 = 4 \times (1.26)^2 = 8$	gefunden: 8
$2.4.5-(\text{CH}_3)_2 = (4 \times 4) \times (1.26)^2 = 25.4$	gefunden: 24.7

Erwähnenswert ist ferner noch die Farbe der alkoholischen Lösungen der Basen. Wie aus Tafel 2 zu ersehen ist, tritt mit abnehmender Umlagerungszeit eine Vertiefung der Farbe von einem schwach violettstichigen Rot über Violett, Blauviolett zu einem Blau auf. Man kann also schon auf Grund der Farbe der alkoholischen Lösung der Basen einen Rückschluß ziehen auf ihre Beständigkeit bzw. Unbeständigkeit. Je kürzer die Umlagerungszeit ist, um so schwächer basisch ist die Verbindung, und um so tiefer ist die Farbe. Und umgekehrt, je aufgeheller die Farbe, um so beständiger die Base. Nur in einem Falle stimmt diese Regel nicht, nämlich dann, wenn im Anilinoring die 2-Stellung durch Chlor ersetzt ist.

Bei Einführung von Halogenen in die *para*-Stellung des Kernes I haben wir mit dem Zusammen- oder Gegeneinanderwirken von drei Effekten zu rechnen: den beiden induktiven Effekten, dem A- und F-Effekt und dem elektromeren, dem E-Effekt.

Bei der Einführung von Cl in die 4-Stellung des Kernes I (XXXI) der blauen Base sollte sich die Umlagerungszeit aus folgenden Überlegungen

¹⁶⁾ Vergl. auch das „Potenzengesetz“ von A. Baeyer u. V. Villinger, B. 85, 3020 [1902].

abschätzen lassen: Der induktive Feldeffekt des Cl-Atoms bedingt am Azeniatstickstoff einen Elektronenabzug, fördert also den Übergang des tautomeren Gleichgewichtes Azeniat-Form \rightleftharpoons Methylen-Form zugunsten der letzteren. Der alternierende Effekt positiviert das Elektronensystem am Anilino-stickstoffatom, d. h. begünstigt die Methylen-Form ebenfalls. Der elektromere Effekt jedoch hat die gegenteilige Wirkung, indem er die Elektronenverfügbarkeit am Azeniatstickstoffatom zur Herstellung der H-Brücke weitgehend vermindert. Da in jedem Falle der elektromere Effekt die beiden induktiven Effekte überwiegt und die induzierenden Wirkungen, die das *para*-ständige Chloratom infolge seiner relativ großen Entfernung auf das Azeniatstickstoffatom ausüben kann, nur gering sind, werden wir im Endergebnis eine erhebliche Verzögerung der Umlagerung zu erwarten haben. Die gleichen Überlegungen gelten für Brom und Jod, die beide einen noch größeren elektromeren Effekt aufweisen als Chlor. Daher muß die in 4-Stellung des Kernes I durch Brom oder Jod substituierte Grund-Base sich noch langsamer umlagern. Die Ergebnisse, die der Versuch in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen zeigt, sind in Tafel 4 zusammengestellt.

Tafel 4.

I	II	III	Farbe	Umlager.-Zeit	Faktor
4-J	H	H	rotviolett	160 Min.	0.2
4-Br	H	H	rotviolett	152 Min.	0.21
4-Cl	H	H	rotstichig violett	95 Min.	0.34
3-Cl	H	H	violettstichig rot	370 Min.	0.086
2-Cl	H	H	violettrot	36 Min.	0.89

Für Chlor in der 3-Stellung des Kernes I kann sich der elektromere Effekt des Halogens auf das Elektronensystem des Azeniatstickstoffatoms nicht auswirken. Nur der alternierende und der allgemeine Feldeffekt des Chlors werden bei der Beeinflussung der Elektronenkonfiguration wirksam sein. Und zwar verstärkt der A-Effekt die Negativität des Azeniatstickstoffatoms, begünstigt also die Methylform; der Feldeffekt wirkt entgegen gesetzt. Im ganzen sollte man eine gewisse Verzögerung erwarten. Die Umlagerungszeit beträgt hier 370 Min., ist also wesentlich größer als die der 4-Cl-ständigen Base. Es wird dies verständlich, wenn man bedenkt, daß bei 4-ständigem Halogen im Kern I der bei Chlor nicht allzu große E-Effekt dem A- und F-Effekt entgegenwirkt. Der E-Effekt steigt ferner mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene an, so daß das 4-Jod-Produkt sich nur etwa $\frac{1}{2}$ -mal so schnell umlagert wie das 4-ständige Chlorprodukt.

Befindet das Chlor sich in der 2-Stellung des Kernes I, so wirkt der E-Effekt zugunsten der Methyl-Form. A- und F-Effekt unterstützen sich in diesem Falle und wirken in Richtung auf die Methylen-Form. Wegen der räumlichen Nähe des Chloratoms zum Azeniatstickstoff ist damit zu rechnen, daß die induktiven Effekte den ihnen entgegengesetzt wirkenden elektromeren Effekt kompensieren können. Die Base zeigt eine Umlagerungszeit (36 Min.), die nicht wesentlich größer ist als die der unsubstituierten Verbindung. Auffällig ist, daß die Farbe hier im Gegensatz zu der in solchen

Fällen gefundenen Umlagerungszeit steht. Möglicherweise treten wegen der *ortho*-Stellung Komplikationen auf, die nicht näher verfolgt wurden.

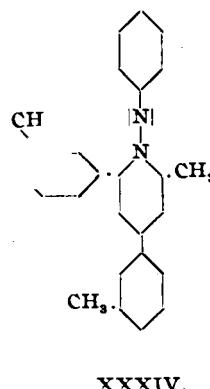
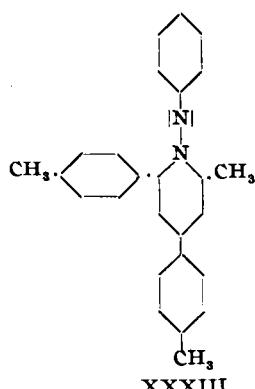
Einfluß der Substituenten in den Phenylkernen des Pyridinringes.

Wie im Vorangehenden gezeigt wurde, ist es möglich, mit Hilfe der induktiven Effekte und des elektromeren Effektes den Einfluß der Substituenten im Kern I auf den Charakter der blauen Basen zu deuten. Die Substituenten im Kern I beeinflussen indirekt das Azeniatstickstoffatom durch Elektronendruck oder Elektronenabzug und damit auch die zur Herstellung einer Wasserstoffbrücke am Azeniatstickstoffatom notwendige Elektronenkonfiguration.

Anders wird der Fall bei Substitutionen in Kern II und III liegen, da hier die Einflüsse der Substituenten auf die weiter entfernt liegende Azeniat-Konfiguration nur sehr gering sein werden. Andererseits können Substituenten in Kern II und III eine gewisse Wirksamkeit auf die Elektronenkonfiguration des Pyridinstickstoffs und damit auf seine Basizität ausüben. Je ausgeprägter die Basizität des Stickstoffatoms ist, um so mehr dürfte die Methyl-Form der blauen Base und umgekehrt, je weniger sie ausgeprägt ist, um so mehr die Methylen-Form begünstigt sein.

CH₃-Gruppen in den Kernen II und III.

Der Feldeffekt der beiden *p*-CH₃-Gruppen in den Kernen II und III (XXXIII) verstärkt die Positivität des Pyridinstickstoffs, wirkt also im Sinne einer Stabilisierung der Methyl-Form. Der A-Effekt bewirkt in beiden Fällen ein Abschwächen des positiven Charakters des Pyridinstickstoffs. Ist die Wirkung der CH₃-Gruppen hier ähnlich der im Kern I, so wird der F-Effekt den A-Effekt etwas überwiegen. Es steht also zu erwarten, daß Substitutionen der *para*-Stellungen in den Kernen II und III durch CH₃-Gruppen eine Stabilisierung der Methyl-Form und damit Verlängerung der Umlagerungszeit bewirken werden. Der Versuch bestätigt diese Überlegungen. Die Base lagert sich in 53 Min. um, hat also einen Beschleunigungsfaktor von 0.61.

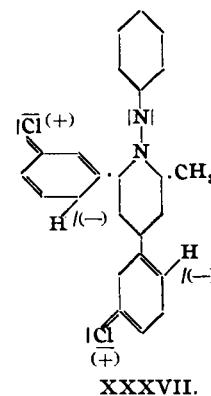
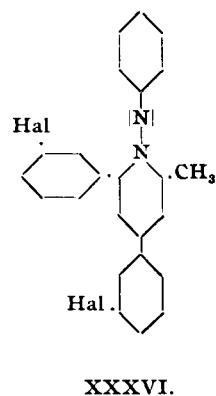
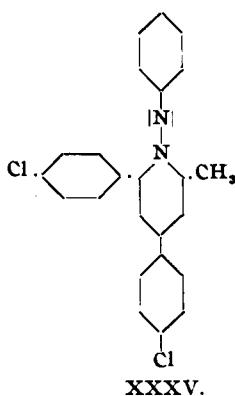


Die Methylgruppen in 3-Stellung der beiden Phenylkerne (XXXIV) bewirken durch ihren F-Effekt ein Verstärken des positiven Charakters des Pyridinstickstoffatoms. Im gleichen Sinne wirkt auch der alternierende

Effekt. Man sollte also eine größere Umlagerungszeit erwarten, zumindest aber eine Zeit, die nicht kleiner ist als die der unsubstituierten Verbindung. Der Versuch zeigt eine Verzögerung gegenüber der unsubstituierten Base, aber eine Beschleunigung gegenüber der Base XXXIII. Die Umlagerungszeit beträgt 33.5 Min., $F_b = 0.9$.

Halogene in den Kernen II und III.

Chlor in *para*-Stellung (XXXV): Der Feldeffekt der Halogene verstärkt den positiven Charakter des Pyridinstickstoffs, fördert also die Ausbildung der Methyl-Form der Base. Der alternierende Effekt dagegen schwächt die Positivität des Stickstoffatoms erheblich ab. Diese beiden induktiven Effekte wirken daher am Pyridinstickstoff gegeneinander. Durch den elektromeren Effekt der Halogene werden Elektronen in das System des Pyridinringes hineingeschickt. Dadurch wird der positive Charakter des Pyridinstickstoffs erheblich herabgesetzt, so daß infolge ihres Zusammen- oder Gegeneinanderwirkens die drei Effekte eine Bevorzugung der Methylen-Form hervorrufen und damit eine Beschleunigung der Umlagerung stattfinden muß. Hiermit steht das Versuchsergebnis in Einklang. Die Umlagerungszeit beträgt 11.5 Min., $F_b = 2.78$.



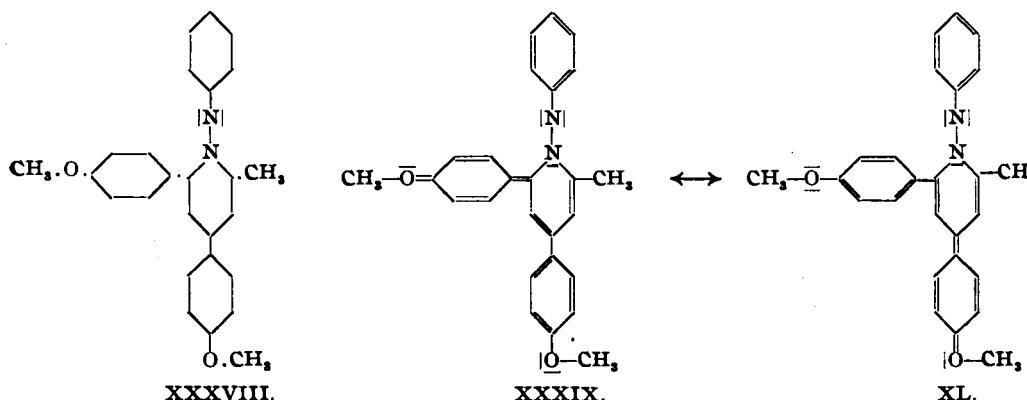
Brom in *para*-Stellung: Für Brom gelten die gleichen Überlegungen wie für das *para*-ständige Chlor. Die Umlagerungszeit für diese Base beträgt 15 Min. ($F_b = 2.14$), also etwas langsamer als die Base XXXV. Diese Verzögerung gegenüber Chlor ist möglicherweise so zu erklären, daß der Feldeffekt, der ja die Methyl-Form begünstigt, beim Übergang von Chlor zu Brom stark ansteigt.

Chlor bzw. Brom in *meta*-Stellung: Der Feldeffekt der in *meta*-Stellung befindlichen Chloratome der Base XXXVI verstärkt den positiven Charakter des Pyridinstickstoffs. Der alternierende Effekt wirkt in gleicher Weise, so daß man bei dieser Begünstigung der stark polaren Methyl-Form eine Verzögerung der Umlagerung erwarten sollte, zumal der elektromere Effekt hier keine Rolle spielen kann, da er sich nur innerhalb der Phenylkerne auswirkt, wie die Formel XXXVII zeigt. Dagegen muß berücksichtigt werden, daß das *meta*-ständige Chlor des Kernes II nicht nur auf das Pyridinstickstoffatom einwirken kann, sondern einen Einfluß auf das Azeniat-

stickstoffatom ausüben könnte in dem Sinne, daß hier ein Abzug der Elektronen stattfindet. Die in *meta*-Stellung durch Chlor substituierte Base (XXXVI) lagert sich in 6.7 Min. ($F_b = 4.8$), die entsprechende Brombase in 5.7 Min. ($F_b = 5.6$) um.

Base mit *para*-ständiger OCH_3 -Gruppe in den Kernen II und III (XXXVIII).

Der Feldeffekt der OCH_3 -Gruppe, der gegenüber dem der Halogene geringer ist, bewirkt auch hier eine gewisse Verstärkung des positiven Charakters des Pyridinstickstoffs. Der alternierende wirkt ihm entgegen. Beide induktiven Effekte werden aber wegen des nur geringen δ -Charakter der OCH_3 -Gruppe keine große Wirkung ausüben. Anders dagegen der elektromere Effekt. Das Sauerstoffatom der Methoxygruppe kann eines seiner freien Elektronenpaare in das System hineinschicken (XXXIX, XXXX) und damit eine gewisse Stabilität der Methyl-Form hervorrufen. Da dieser elektromere Effekt die geringen induktiven Effekte überwiegt, sollte man eine Verzögerung der Umlagerung erwarten. Der Versuch bestätigt diese Annahme. Die Base lagert sich in 87 Min. um, der Beschleunigungsfaktor beträgt 0.37.

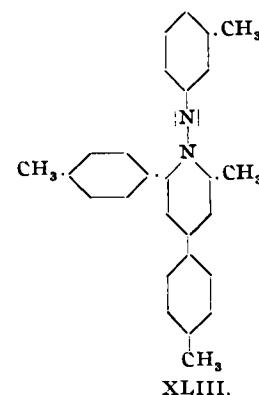
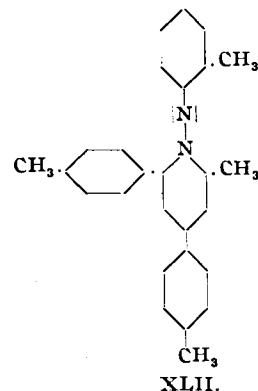
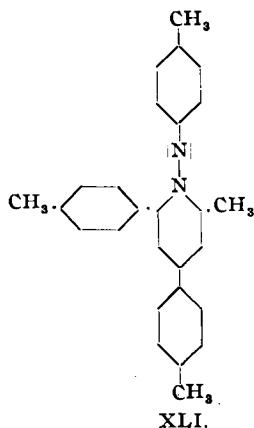


Zusammenwirken von Substituenten in den Kernen I, II und III. CH_3 -Gruppen im Kern I; verschiedene Substituenten in den Kernen II und III.

In welcher Weise Substituenten im Kern I die Stabilität der blauen Basen beeinflussen, hatten wir bereits früher gesehen. CH_3 -Gruppen im Kern I bewirken stets eine Beschleunigung der Umlagerung. Auch im Falle der Base XL I wird der alternierende Effekt der CH_3 -Gruppe eine Positivierung des Azeniatstickstoffes bewirken. Im gleichen Sinne wirkt der F-Effekt. Die CH_3 -Gruppen der Kerne II und III bedingen eine Verzögerung der Umlagerung. Da die Wirkung der Substituenten im Kern I diejenige der Substituenten der beiden Phenylkerne überwiegt, haben wir mit einer starken Beschleunigung zu rechnen. Der Versuch bestätigt die Überlegungen durchaus. Die Umlagerungszeit beträgt 10 Min.; $F_b = 3.2$.

Ein ähnliches Verhalten werden wir auch für die Base XL I erwarten können. CH_3 in *ortho*-Stellung beschleunigt die Umlagerung ebenfalls, aber noch etwas mehr als die *para*-Stellung. Die Umlagerung sollte daher kürzer

sein als die der Base XLI. Sie beträgt in Übereinstimmung mit unserer Erwartung 8.7 Min.; $F_b = 3.8$.



Von einer Diphenyl-Base (s. XXVIII), deren Anilinoring in 3-Stellung durch CH_3 substituiert ist, wissen wir, daß sie sich mit einer gewissen Beschleunigung umlagert. In unserem Fall (XLIII) gelten ähnliche Überlegungen. *para*-ständige CH_3 -Gruppen in den Kernen II und III geben eine geringe Verzögerung, *meta*- CH_3 in Kern I Beschleunigung. Die Umlagerungszeit dieser Base beträgt 32 Min., ist also praktisch gleich der der Grundbase.

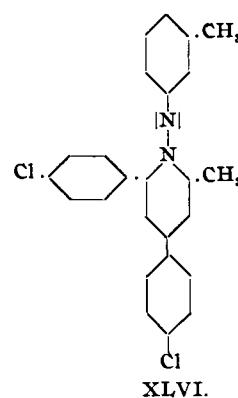
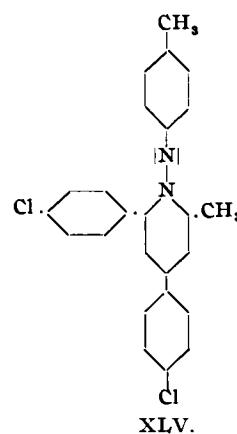
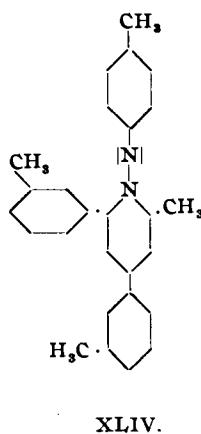
Für die Base XLIV gelten folgende Überlegungen: *meta*-ständige CH_3 -Gruppen in den Kernen II und III geben eine geringe Verzögerung der Umlagerung (s. XXXIV). 4-ständige CH_3 -Gruppe im Kern I bewirkt eine starke Beschleunigung. Im Enderfolg muß also eine Beschleunigung der Umlagerung eintreten. Der Versuch ergibt 6.8 Min.; $F_b = 4.7$.

4-Cl in den Kernen II und III (XLV): Diese Base ergab, in dem Kern I unsubstituiert (XXXVI), eine beschleunigte Umlagerungszeit. Die CH_3 -Gruppe des Kernes I bewirkt das Gleiche. Es muß demnach eine erhebliche Beschleunigung der Umlagerung eintreten. Die Umlagerungszeit beträgt 2.35 Minuten.

Wie in der Base XLV, bewirkt auch in XLVI die Substitution der *para*-Stellungen der Kerne II und III eine Beschleunigung. CH_3 in 3-Stellung des Kernes I gibt ebenfalls eine, wenn auch nur geringe Beschleunigung. Die Umlagerungszeit dieser Base dürfte nur wenig kleiner sein als diejenige der in Kern I nicht substituierten Base XXXV. Der Versuch bestätigt dies. Die Umlagerungszeit beträgt 9.75 Minuten.

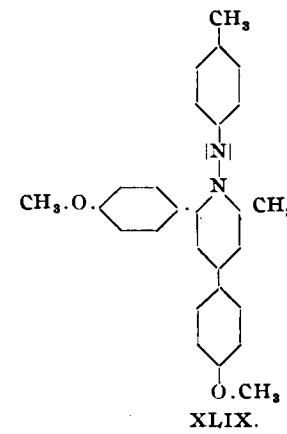
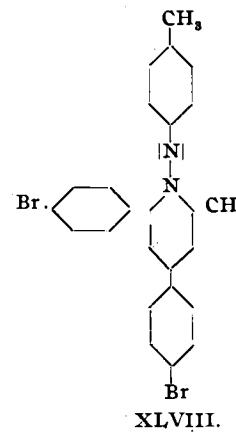
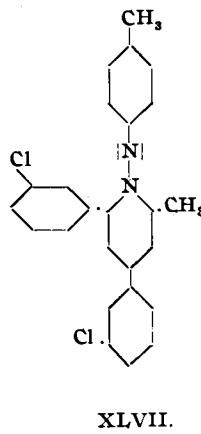
Eine noch größere Unbeständigkeit muß die Base XLVII besitzen. Die beiden *meta*-ständigen Cl-Atome der Kerne II und III hatten, wie wir sahen (XXXVI), eine erhebliche Verkürzung der Umlagerungsdauer zur Folge. Dazu kommt nun noch die beschleunigende Wirkung der 4- CH_3 des Kernes I. Diese Base lagert sich in 1.35 Min. um, das entspricht einem Beschleunigungsfaktor 23.8.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Basen XLV und XLVII werden wir auch bei der Base XLVIII antreffen. Br in den Kernen II und III bewirkte eine kleinere Umlagerungszeit. Diese Beschleunigung wird



vergrößert durch die Wirkung des CH_3 im Anilinoring. Der Versuch ergibt eine Entfärbungsdauer von 2.65 Min., das entspricht einem Beschleunigungsfaktor 12.

OCH_3 -Gruppen in der 4-Stellung der beiden Phenylkerne am Pyridinring hatten (Base XXXVIII) eine erhebliche Verzögerung der Umlagerung hervorgerufen. Diesem Verzögerungsmoment überlagert sich jetzt der sehr stark beschleunigende Faktor der *para*- CH_3 -Gruppe des Anilinringes. Wir müssen im ganzen gesehen eine Beschleunigung der Umlagerung erwarten. Der Versuch bestätigt diese Überlegung. Die Base lagert sich in 12.8 Min. zu ihrem farblosen Isomeren um.



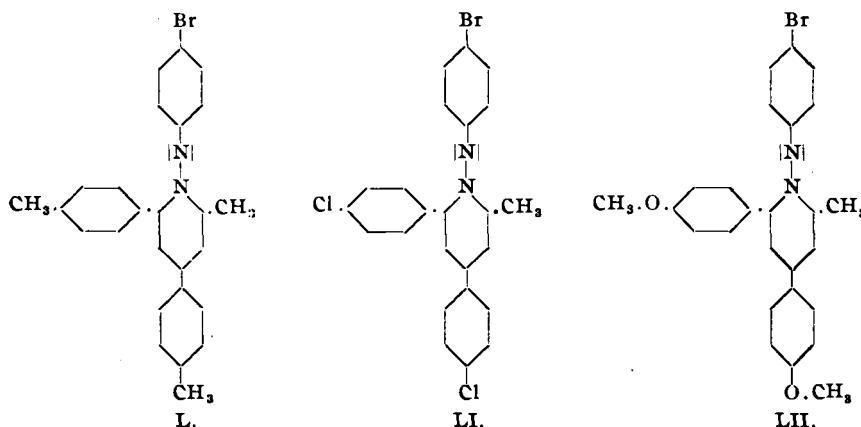
Halogen im Kern I; verschiedene Substituenten in den Kernen II und III.

Wir hatten im vorangehenden gesehen, daß die Einführung von CH_3 -Gruppen als Substituenten in den Kern I stets eine Beschleunigung der Umlagerung hervorruft. Es war nun noch zu prüfen, ob die Substitution eines *p*-H-Atoms des Kernes I durch Halogen in allen Fällen eine Verlängerung der Umlagerungszeit bewirkt. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Basen synthetisiert und auf ihre Umlagerungszeit geprüft.

Die in den Kernen II und III substituierte Base XXXIII wies gegenüber der Grund-Base (VI) eine Verzögerung der Umlagerung auf. Auch bei L bewirkt der Feldeffekt der beiden CH_3 -Gruppen eine Verstärkung des basischen Charakters des Pyridinstickstoffs; die induktiven Effekte des Br stabilisieren die Base in Richtung der Methylen-Form. Der elektromere Effekt hat eine gegenteilige Wirkung, indem er die Verfügbarkeit der Elektronen am Azeniatstickstoffatom stark zurückdrängt. Brom wird, da der E-Effekt größer ist als die induktiven Effekte, auch hier stark hemmend auf die Umlagerung einwirken. Im ganzen müssen wir eine erhebliche Verlangsamung der Umlagerung erwarten. Der Versuch bestätigt das. Die Umlagerungszeit beträgt 182 Minuten.

Für das Bromatom des Kernes I der Base LI gelten die gleichen Überlegungen. Die beiden Cl-Atome der Phenylkerne des Pyridinringes bewirken, wie wir bei der Base XXXV sahen, eine Beschleunigung. Da aber die Wirkung der Substituenten im Kern I die der Substituenten in den Kernen II und III überwiegt, haben wir eine Verlangsamung der Umlagerung zu erwarten. Der Versuch zeigt in Bestätigung dieser Überlegungen für die Base LI eine Umlagerungszeit von 48 Minuten.

Eine Base der Konstitution LII müßte die stabilste aller untersuchten Verbindungen sein. Denn die an sich schon stark verzögernde Wirkung der beiden OCH_3 -Gruppen (s. Formel XL) wird noch erhöht durch das *para*-ständige Brom des Kernes I. Die Base lagert sich tatsächlich erst in 320 Min. in ihr farbloses Isomeres um. Sie hat also den sehr kleinen Beschleunigungsfaktor 0.1.



Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die Einführung von Halogen als Substituent in den Kern I stets eine Verstärkung des polaren Charakters der Pyridinimine und damit eine Verlängerung der Umlagerungszeit verursacht.

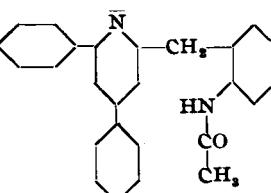
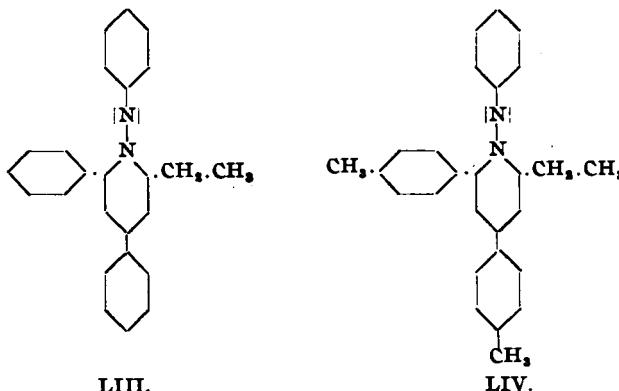
Schließlich wurde noch die von Trebitz hergestellte violettblaue Base des *N*-Anilino-2-äthyl-4,6-diphenyl-pyridiniumjodids (LIII) dargestellt und ihre Umlagerungszeit gemessen. Interessanterweise lagert sich diese Base in etwa $\frac{1}{2}$ Min. zu ihrem farblosen Isomeren um.

Substitution des *para*-ständigen H-Atoms des Kernes I durch CH_3 , bewirkt auch bei dieser Base eine Vertiefung der Farbe und damit eine Verkürzung der Umlagerungszeit, *para*-ständiges Brom eine Erhöhung der Farbe und Verlängerung der Umlagerungszeit.

Auch das *N*-Phenyl-[2-äthyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyridin]-imin (LIV) zeigt eine erhebliche Beschleunigung der Umlagerung, die aber nicht ganz so groß ist wie die der in den Kernen II und III nicht substituierten Base (LIII).

Indazен-Reaktionen.

Die farblosen Isomeren der blauen Basen, die *o*-Aminobenzyl-pyridine, lassen sich leicht benzoylieren. Durch Behandlung einer solchen Benzoylverbindung mit Salpetriger Säure entsteht die entsprechende Nitrosoverbindung, die beim Kochen in Benzol nach P. Jacobson und L. Huber¹⁰⁾ ein Indazol-Derivat¹⁰⁾ bildet. Versuche, diesen Ringschluß des Amins zum Indazen-Derivat bereits durch Diazotieren des *o*-Aminobenzyl-pyridin-Derivats in H_2SO_4 -haltigem Eisessig zu erreichen, ergaben nur das *N*-Acetyl-Derivat L.V.



L.V.

Auch die Produkte, die bei der Behandlung anderer umgelagerter Basen mit Salpetriger Säure entstehen, stellen somit, wie gesondert nachgewiesen wurde, die Acetylverbindungen der *o*-Aminobenzyl-pyridine dar.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Pyridin-aryl-imine eine durch ihre Tautomerie ausgezeichnete Stoffklasse darstellen. Die beiden tautomeren Formen stehen vermutlich über eine Wasserstoffbrücke im Gleichgewicht miteinander,

das in charakteristischer Weise durch verschiedene Substituenten zugunsten der einen oder anderen Form verschoben werden kann. Die eine, stabile tautomere Form entspricht in ihrem Grundtypus dem *N*-Anilino-2.4.6-triphenyl-pyridin, die andere, instabile Form nähert sich in ihrem Verhalten den unbeständigen mehr reaktionsfähigen Methylen-dihydropyridinen. Die Formulierung der tautomeren Verbindungen ist wegen des Vorhandenseins eines „5-wertigen“ Stickstoffatoms nach den neueren Anschauungen nur mit einer semipolaren Bindungsanordnung zwischen den beiden N-Atomen wiederzugeben. Substituenten im Kern I üben einen sehr starken Einfluß auf die Konstitution der Verbindung aus, indem sie das Azeniatstickstoffatom mehr oder weniger geneigt zur Aufnahme eines Protons aus der CH_3 -Gruppe des Pyridinringes machen und damit die Ausbildung der instabilen Methylenform steuern.

Substituenten in den Kernen II und III üben einen weit geringeren Einfluß auf den Charakter der entstehenden Basen aus, da ihre Wirkung sich nicht unmittelbar auf das zur Ausbildung der Methylenform wichtige Azeniat-Stickstoffatom erstreckt. Der Einfluß der Substituenten selbst in ihren verschiedenen Stellungen in den Kernen I, II und III sowie das Zusammenwirken gleichwertiger oder verschiedener Substituenten in den Pyridiniminen wird mit Hilfe der elektronentheoretischen Vorstellungen über den A-, den F- und den E-Effekt gedeutet.

Aus praktischen Gründen wurden die Versuche an Pyridiniminen vorgenommen, die als Substituenten CH_3 -Gruppen oder Halogene tragen, Substituenten, die sich für eine elektronentheoretische Deutung nur wenig eignen. Sind doch in der CH_3 -Gruppe kein elektromerer und nur geringe induktive Effekte vorhanden. Bei den Halogenen hat man mit dem Gegeneinanderwirken der verschiedenen Effekte zu rechnen. Trotz der Schwierigkeiten, die einer solchen elektronentheoretischen Deutung entgegenstehen, zeigen die hier wiedergegebenen Überlegungen, daß eine Auslegung der Versuche im Sinne der Elektronentheorie möglich ist. Es ist jedoch besonders zu bemerken, daß die Deutung des Einflusses *meta*-ständiger Substituenten hier z. Tl. recht schwierig und unsicher ist. Für die Erklärung der rein induktiven Effekte eignet sich das komplizierte System der Pyridinimine nicht. Hier sind erst weitere Untersuchungen notwendig, um zu einer sicheren Erklärung der Bindungsverhältnisse zu kommen.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumjodid und 2-Methyl-4.6-dianisyl-pyryliumjodid wurden nach der von Schneider und Seebach¹⁷⁾ angegebenen Methode dargestellt.

2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid.

Das entsprechende Perchlorat wurde anfangs nach den Angaben von Diels und Alder bereitet. Da aber die Ausbeuten bei diesen Verfahren zu wünschen übrig ließen und wir für unsere Umlagerungen das Jodid benötigten, wurde versucht, das Salz nach der von Schneider und Seebach angegebenen Methode darzustellen. Ansätze, die von der Sulfoessigsäure und Toluol ausgingen, mißlangen. Einmal entstand als Reaktionsprodukt das 1.3.5-Tri-*p*-tolyl-benzol. Dagegen führt die Synthese des Sulfoacetats auf folgende Weise zum Ziel: 60 ccm *p*-Methyl-acetophenon werden mit einem Sulfoessigsäure-Gemisch aus 200 ccm Essigsäureanhydrid und 60 ccm Schwefelsäuremonohydrat vermengt und 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Dann wird das Reaktionsgemisch in 250 ccm gewöhnlichen Alkohol gegossen und stark abgekühlt. Nach einigen Stdn. hat sich das Sulfoacetat als gelber kry-

¹⁷⁾ B. 54, 2285 [1921].

stalliner Niederschlag abgeschieden, dessen Ausbeute durch Zugabe von 100 ccm Äther noch erhöht werden kann. Es wird abgesaugt, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert. Ausb. 24 g. Lichtempfindliche hellgelbe Nadeln, die sich in Wasser mit blauer Fluoreszenz lösen. Schmp. 195°. Um das Sulfoacetat in das Jodid überzuführen, wird es in mit Mineralsäure versetztem heißem Wasser gelöst und mit der ber. Menge festem Kaliumjodid versetzt. Sofort fällt das Jodid in roten Nadelchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 228° schmelzen. Die methylalkohol. Lösung des Jodids fluoresciert himmelblau.

36.7 mg Sbst.: 80.3 mg CO_2 , 16.8 mg H_2O . — 64.1 mg Sbst.: 134.5 mg CO_2 , 24.5 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{OJ}$. Ber. C 59.71, H 4.75. Gef. C 59.67, 59.74, H 5.08, 4.45.

2-Methyl-4,6-di-*m*-tolyl-pyryliumjodid.

100 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat werden unter Kühlung vorsichtig zusammengegeben und dann bis zum Verschwinden der Schwefelsäurerreaktion im Wasserbad auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man zu der jetzt dunkelrotbraunen zähen Flüssigkeit weitere 20 ccm Essigsäureanhydrid und 25 g *m*-Methyl-acetophenon¹⁸⁾ und läßt das Gemisch, das schon nach einigen Std. eine dunkelolivgrüne Färbung angenommen hat, etwa 24 Std. bei 50° stehen. Dann wird das Reaktionsgemisch sofort auf das Jodid verarbeitet, da in diesem Falle die Isolierung des Sulfoacetates nicht besonders gut gelingt. Zu diesem Zweck wird der Kolbeninhalt in 1000 ccm heißes Wasser gegossen. Um die dabei entstehenden harzigen Reaktionsprodukte besser von der Lösung des Sulfoacetates in Wasser trennen zu können, läßt man über Nacht kalt stehen. Dann wird die Lösung filtriert und mit einem Überschuß von Kaliumjodid versetzt. Das Pyryliumjodid fällt sofort in feinen hellroten Nadeln an, die aus Methanol umkristallisiert, bei 209° schmelzen.

36.3 mg Sbst.: 79.5 mg CO_2 , 16.3 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{OJ}$. Ber. C 59.71, H 4.75. Gef. C 59.73, H 5.02.

2-Methyl-4,6-di-*p*-bromphenyl-pyryliumjodid.

Zu einem Sulfoessigsäuregemisch aus 350 ccm Essigsäureanhydrid und 50 ccm Schwefelsäuremonohydrat gibt man 50 ccm *p*-Brom-acetophenon¹⁹⁾ und läßt unter öfterem Umschütteln 1 Tag bei 50° stehen. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in das doppelte Volumen Alkohol, kocht kurz auf und kühlt dann stark ab. Zugabe von 200 ccm Äther erhöht die Ausbeute des gelben Sulfoacetates, die etwa 46 g beträgt. Da dieses Salz sich wegen seiner Unbeständigkeit (es geht beim Kochen in organischen Lösungsmitteln in das Pyranhydrion über) nicht reinigen ließ, wurde es sofort in das entsprechende Jodid übergeführt. Zu diesem Zweck wird es in wenig konz. Salzsäure gelöst und diese Lösung mit heißem Wasser verdünnt. Nach Zusatz von Kaliumjodid fällt das Pyryliumjodid in schön seidig glänzenden, roten

¹⁸⁾ Das *m*-Methyl-acetophenon wurde nach den Angaben von Auwers, A. 408, 242 [1915], dargestellt.

¹⁹⁾ Org. Syntheses 1, 122 [1932].

Nadeln aus, die, aus Methanol umkristallisiert, bei 254° unt. Zers. schmelzen.

4.704 mg Sbst.: 7.035 mg CO₂, 1.040 mg H₂O.
 $C_{18}H_{18}OBr_2J$. Ber. C 42.21, H 2.54. Gef. C 40.80, H 2.47.

2-Methyl-4.6-di-*m*-bromphenyl-pyryliumjodid.

Das Sulfoacetat, aus dem das Pyryliumjodid durch Fällen seiner heißen schwefelsäurehaltigen, währ. Lösung mit Kaliumjodid entsteht, erhält man nach der üblichen Arbeitsmethode mit einem Kondensationsgemisch von 175 ccm Essigsäureanhydrid, 25 ccm Schwefelsäuremonohydrat und 25 g *m*-Brom-acetophenon²⁰⁾. Das weinrote Pyryliumjodid zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol, in dem es sich mit roter Farbe löst, einen Schmp. von 182°. Die Ausbeute an Sulfoacetat, aus dem nahezu quantitativ das Jodid entsteht, beträgt 11 g.

2-Methyl-4.6-di-*p*-chlorphenyl-pyryliumjodid.

Das entsprechende Sulfoacetat, schmutzig gelbe Nadeln, entsteht in analoger Weise wie die oben dargestellten Salze als Kondensationsprodukt aus einem Sulfoessigsäuregemisch aus 350 ccm Essigsäureanhydrid und 50 ccm Schwefelsäuremonohydrat mit 50 g *p*-Chlor-acetophenon²¹⁾ in einer Ausb. von 36 g. Aus Alkohol umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 208°. Zwecks Überführung in das Jodid wird es in mit Salzsäure angesäuertem heißem Wasser gelöst und mit der ber. Menge gelöstem Kaliumjodid versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Jodid in reiner Form als zinnoberrote Nadeln ab. Schmp. 225°, der sich nach dem Umkristallisieren aus Äthanol nicht verändert.

5.120 mg Sbst.: 9.170 mg CO₂, 1.380 mg H₂O.
 $C_{18}H_{18}OCl_2J$. Ber. C 48.79, H 2.94. Gef. C 48.85, H 3.01.

2-Methyl-4.6-di-*m*-chlorphenyl-pyryliumjodid.

Die Kondensation von 25 g *m*-Chlor-acetophenon²²⁾ mit einem Gemisch von 175 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm Schwefelsäuremonohydrat liefert das Sulfoacetat, das in üblicher Weise in das Jodid übergeführt wird. Das aus Methanol in derben, metallisch glänzenden, blau-roten Krystallen anfallende, unter dem Mikroskop Dichroismus (Hellblau-Blutrot) zeigende Jodid hat einen Schmp. von 189°. Ausb. 14 g.

2-Äthyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid.

100 ccm Propionsäureanhydrid und 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat werden so lange auf 80° erwärmt, bis eine Probe keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit fügt man 10 ccm Propionsäureanhydrid und 56 ccm *p*-Methyl-acetophenon hinzu. Man lässt die Lösung 18 Stdn. bei 50° stehen, wobei sie eine grünliche Färbung annimmt. Danach gießt man sie in 200 ccm Alkohol, kocht kurz auf und kühlt die Lösung in Eis-Kochsalz-Mischung. Bald scheiden sich goldgelbe Nadeln

²⁰⁾ Dargestellt nach Elson, Gibson u. Johnson, Journ. chem. Soc. London **82**, 1131 [1930].

²¹⁾ Org. Syntheses **1**, 115 [1932].

²²⁾ G. Lock u. E. Böck, B. **70**, 916 [1937].

von Sulfopropionat in einer Ausbeute von 29.5 g aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 195° unt. Zers. schmelzen. Die alkohol. Lösung fluoresciert blaugrün. Zur Überführung in das Jodid wird das Sulfopropionat in mit Schwefelsäure angesäuertem heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einer wäsr. Lösung von Kaliumjodid versetzt. Das ausgefallene ziegelrote Jodid wird aus Äthanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 232.5°.

1) Umsetzungen der Pyryliumjodide mit Hydrazinen.

Angaben über die Darstellung der im Anilinring substituierten 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridiniumine können hier nicht gemacht werden. Die Versuche wurden bis Ende Juli 1939 von Hrn. James Hendry durchgeführt, dessen Aufzeichnungen uns jetzt im einzelnen nicht zugänglich sind. Wir entnehmen seine Untersuchungsergebnisse dem Konzept eines Vortrags, den Hr. Prof. Dr. W. Schneider kurz vor seinem Tode hielt.

2) Reaktionen zwischen 2-Methyl-4,6-di-p-methoxyphenyl-pyridiniumjodid und Hydrazinen.

N - Phenylamino - 2 - methyl - 4,6 - di - *p* - methoxy - phenyl - pyridiniumjodid: 4.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Pyryliumjodid werden in 100 ccm heißem Benzol aufgeschlämmt und in der Siedehitze mit einer Lösung von 1.5 g (1.4 Mol.) Phenylhydrazin in 80 ccm Benzol langsam versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. in gelindem Sieden gehalten. Dann hat sich meistens alles Jodid umgesetzt. Schon beim Zutropfen des Hydrazins fällt ein gelber Niederschlag aus; im gleichen Maße nimmt der Gehalt an rotem Jodid ab. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten, filtriert vom Niederschlag ab und wäscht diesen mit Benzol und etwas Alkohol gut nach. Ausb. 4.8 g. Nach 2-maligem Umkristallisieren haben die gelben Nadeln, die sich beim Stehenlassen am Licht gelbbraun färben, den Schmp. 155°.

N - *p* - Methylanilino - 2 - methyl - 4,6 - di - *p* - methoxyphenyl-pyridiniumjodid: In 300 ccm heißem Benzol wird 1 g Pyryliumjodid aufgeschlämmt. Dazu werden in der Siedehitze 0.4 g *p* - Toly1-hydrazin gegeben. Bei längerem Kochen geht die Umsetzung vor sich, es fällt aber im Gegensatz zu den meisten anderen Umsetzungen dieser Art das Pyridiniumjodid nicht sofort aus, sondern erst nach längerem Stehenlassen. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Dioxan etwa 134°. Sehr leicht löslich in vielen organischen Lösungsmitteln und nur sehr schwer krystallisierbar. Meist ölig.

N - *p* - Bromanilino - 2 - methyl - 4,6 - di - *p* - methoxyphenyl-pyridiniumjodid: Entsteht leicht beim Kochen äquimolekularer Mengen Pyryliumjodid und *p* - Brom-phenylhydrazin in Benzol. Blättchen aus Äthanol. Schmp. 152°. Wie das oben beschriebene Salz, recht lichtempfindlich; wird ohne seinen Schmelzpunkt zu verändern braun.

3) Umsetzungen von 2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid mit Hydrazinen.

N - Anilino - 2 - methyl - 4,6 - di - *p* - tolyl-pyridiniumjodid: 5 g (1.25 Mol.) Pyryliumsalz werden in 100 ccm siedendem Benzol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 2 g (50% Überschuß) Phenylhydrazin in 60 ccm Benzol unter ständigem Kochen tropfenweise versetzt. Der gelbe Niederschlag

wird nach dem Erkalten abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ausb. 5.5 g. Gelbe bis rotgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 166°.

N - *p* - Methylanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - toyl - pyridinium - jodid: Darstellung durch Kochen von 6 g Pyryliumjodid und 2.5 g *p* - Toly - hydrazin in 200 ccm Benzol. Ockerfarbene Nadel-Büschen aus Alkohol, Schmp. 172°.

3.219 mg Sbst.: 0.155 ccm N₂ (25°, 770 mm).

C₂₇H₂₇N₃J. Ber. N 5.53. Gef. N 5.60.

N - *p* - Bromanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - toyl - pyridinium - jodid: Darstellung durch längeres Erhitzen einer Aufschämmung von 2 g 2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid in einer Lösung von 2.4 g *p*-Bromphenylhydrazin in 100 ccm Benzol. Ausb. 2.4 g. Sternförmig angeordnete Nadeln aus Alkohol, Schmp. 192° (unt. Zers.).

N - *m* - Methyl - anilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - toyl - pyridinium - jodid: Aus 4 g Pyryliumjodid und 1.8 g *m* - Toly - hydrazin entstehen beim Kochen in 100 ccm Benzol 4.2 g des Salzes. Kanariengelbe Nadel-Büschen aus Alkohol, Schmp. 164°.

4) Einwirkung von Hydrazinen auf das 2-Methyl-4.6-di-*m*-tolyl-pyryliumjodid.

N - Anilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *m* - toyl - pyridiniumjodid: 2 g Pyryliumjodid und 600 mg Phenylhydrazin in 50 ccm Benzol gekocht, ergeben 2.1 g Pyridiniumsalz. Bräunlich-gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 190.5°.

N - *p* - Methylanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *m* - toyl - pyridinium - jodid: Entsteht in einer Ausbeute von 1.15 g als kanariengelber Niederschlag bei längeren Erhitzen von 1 g Pyryliumjodid und 0.4 g *p* - Toly - hydrazin in 30 ccm Benzol. Orangefarbene Nadeln aus Äthanol, Schmp. 154.5°.

5) Umsetzungen des 2-Methyl-4.6-di-*p*-bromphenyl-pyryliumjodids mit 3 Mol. Hydrazin.

N - Anilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - bromphenyl - pyridinium - jodid: Entsteht beim Umsetzen von 2.7 g Pyryliumsalz und 0.7 g Phenylhydrazin in 70 ccm sd. Benzol. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert, mit Benzol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.8 g. Gelbe Blättchen, die rasch dunkel werden und bei 184.5° schmelzen.

N - *p* - Methylanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - bromphenyl - pyridiniumjodid: Aus 2.7 g Pyryliumjodid und 0.8 g *p* - Toly - hydrazin entsteht beim Kochen in 100 ccm Benzol in 95-proz. Ausbeute das Pyridiniumsalz. Orangefarbene Blättchen aus Methanol, Schmp. bei 151°.

N - *p* - Bromanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - bromphenyl - pyridiniumjodid: Fällt beim Kochen von 5.3 g Pyryliumjodid und 2.7 g *p* - Bromphenylhydrazin in 150 ccm Benzol in feinen gelben Nadelchen an. Ausb. 6.5 g. Derbe, gelbe Krystalle aus Methanol, die bei 180° zu einer braunroten Masse zusammenschmelzen.

2.995 mg Sbst.: 0.098 ccm N₂ (22°, 768 mm).

C₂₄H₁₉N₃Br₃J. Ber. N 3.99. Gef. N 3.84.

6) Umsetzung des 2-Methyl-4.6-di-*m*-bromphenyl-pyryliumjodids mit Phenylhydrazin.

N - Anilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *m* - bromphenyl - pyridinium - jodid: 2.4 g des Pyryliumjodids werden in 30 ccm Benzol aufgeschämmmt und dazu 0.8 g Phenylhydrazin in 10 ccm Benzol gegeben. Schon bei Zimmertemperatur setzt die Reaktion ein. Zur Beschleunigung der Umsetzung wird jedoch bis zu ihrer Beendigung, d. h. bis alles rote Jodid verschwunden ist, auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten werden die in einer Ausbeute von 95% anfallenden hellockerfarbenen Krystalle abgesaugt, gewaschen und aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. Lanzettförmige flache Krystalle, Schmp. bei 196.5°.

3.079 mg Sbst.: 0.117 ccm N₂ (23.5°, 770 mm).

C₂₄H₁₉Br₂J. Ber. N 4.50. Gef. N 4.43.

7) Einwirkung von Hydrazinen auf 2-Methyl-4.6-di-*p*-chlorphenyl-pyryliumjodid.

N - Anilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - chlorphenyl - pyridinium - jodid: Aus 4.4 g Jodid und 1.3 g Phenylhydrazin entstehen beim Kochen in 50 ccm Benzol 4.9 g Pyridiniumsalz, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 150.5° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Citronengelbe derbe Nadel-Büschele.

N - *p* - Methylanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - chlorphenyl - pyridiniumjodid: Kocht man 2.2 g Pyryliumjodid und 0.9 g *p*-Tolylhydrazin in 100 ccm Benzol, so gehen beide im Gegensatz zu der üblichen Reaktionsweise mit roter Farbe in Lösung. Erst bei längerem Kochen unter Rückfluß fällt das Pyridiniumsalz als goldgelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop lange, verfilzte Nadeln erkennen lässt. Ausb. 2.35 g. Orangefarbene Nadeln aus Methanol, Schmp. 131°.

3.266 mg Sbst.: 0.134 ccm N₂ (20.5°, 768 mm).

C₂₅H₂₁N₂Cl₂J. Ber. N 5.1. Gef. N 4.9.

N - *m* - Methylanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *p* - chlorphenyl - pyridiniumjodid: 4.5 g (1/100 Mol.) Pyryliumjodid werden in 100 ccm heißem Benzol aufgeschämmmt und mit 50% mehr als der theoret. Menge *m*-Tolylhydrazin versetzt. Ausb. an gelbem Salz 5.2 g. Orangefarbene, derbe Krystalle aus Alkohol. Schmp. 179°.

8) Reaktionen von Hydrazinen mit 2-Methyl-4.6-di-*m*-chlorphenyl-pyryliumjodid.

N - Anilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *m* - chlorphenyl - pyridinium - jodid: Bildung durch Behandlung einer Aufschämmung von 4.4 g Pyryliumjodid in 100 ccm sd. Benzol mit 1.6 g Phenylhydrazin in 10 ccm Benzol. Rohschmelzpunkt des anfallenden gelben Salzes (5 g) 180°, nach 2-maligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Methanol und Äthanol 181°. Gelbe Blättchen.

49.2 mg Sbst.: 2.22 ccm N₂ (16°, 748 mm).

C₂₄H₁₉N₂Cl₂J. Ber. N 5.25. Gef. N 5.21.

N - *p* - Methylanilino - 2 - methyl - 4.6 - di - *m* - chlorphenyl - pyridiniumjodid: Entsteht beim Kochen von 1.1 g Jodid und 0.5 g *p*-Tolyl-hydrazin in 50 ccm Benzol. Fällt aus der Benzol-Lösung in maisfarbenen, verfilzten Nadeln an, die, aus Äthanol umkristallisiert, bei 153.5° schmelzen. Ausb. wie bei den anderen Umsetzungen etwa 95% der Theorie.

9) Salze, die aus 2-Äthyl-4.6-diphenyl-pyryliumjodid und Hydrazinen entstehen.

N - Anilino 2-äthyl - 4.6 - diphenyl - pyridiniumjodid wurde bereits von Trebitz²³⁾ dargestellt.

N-*p*-Methylanilino - 2-äthyl - 4.6 - diphenyl - pyridinium - jodid: 2 g Pyryliumjodid werden in 50 ccm Benzol aufgeschlämmt und mit 1 g *p*-Tolyl-hydrazin gekocht. Es entsteht in einer 70-proz. Ausb. das gelbe Pyridiniumsalz, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 145° schmilzt.

N - *p* - Bromanilino - 2 - äthyl - 4.6 - diphenyl - pyridiniumjodid: Entsteht in gleicher Weise aus äquimolekularen Mengen der entsprechenden Stoffe.

10) Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2-Äthyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyryliumjodid.

4.28 g Jodid werden in 100 ccm Benzol aufgeschlämmt und in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 2 g Phenylhydrazin in 20 ccm Benzol versetzt. Es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag, das *N*-Anilino-2-äthyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyridiniumjodid in einer Ausbeute von 4.7 g aus. Das Salz wird aus wässr. Methanol umkristallisiert und hat einen Schmp. von 147.5°.

Umlagerungen: Alle Umlagerungen der blauen Basen in ihre farblosen Isomeren, deren Dauer zeitlich verfolgt wurde, wurden in folgender Weise durchgeführt: In 20 ccm sd., reinem Alkohol werden jeweils $\frac{5}{10000}$ Mol des betreffenden Pyridiniumjodids gelöst und dazu stets 1 ccm einer 2-*n*. NaOH gegeben. Dabei tritt sofort die für die betreffende Base charakteristische Färbung auf, deren Verblasen im sd. Alkohol verfolgt wurde. Als Endpunkt der Umlagerung der blauen Basen zum isomeren *o*-Aminobenzyl-pyridin betrachtet man das Verschwinden des letzten violetten Farbtöns der Lösung, die dann meistens eine rote Färbung angenommen hat. Durch Kochen mit etwas Zinkstaub wird die Lösung farblos. Nach kurzem Stehenlassen fällt aus ihr das farblose Isomere aus. Die Ausbeute beträgt auch in unseren Fällen, wie schon früher von Schneider und Weiß²⁴⁾ beobachtet worden war, nur 50% d. Theorie. Bei der Umlagerung der Grundbase entsteht neben dem farblosen Isomeren Anilin und ein Pyridin-Derivat, das in Form seines Pikrates isoliert, aber nicht weiter untersucht wurde.

Für die Gewährung einer Studienbeihilfe dankt W. Riedel der Justus-Liebig-Gesellschaft ergebenst.

²³⁾ Dissertat. Jena 1922 (D 27).

²⁴⁾ B. 61, 2339 [1928].