II. Das Benzylpyridinium;

von *Ernst Weitz* und *Annemarie Nelken*
(mitbearbeitet von Hrn. *R. Ludwig*).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.)

Nachdem wir im Benzoylpyridinium ein vom Pyridin abgeleitetes freies Ammoniumradikal gefunden hatten, haben wir unser Augenmerk auf die Produkte gerichtet, die A. W. Hofmann¹⁾ im Jahre 1881 aus Methyl-, Äthyl- und Benzylpyridiniumhalogeniden durch Reduktion mit Na-Amalgam erhalten und als *N,N'*-Dialkyltetrahydro- α,α' -dipyridyle (I) angesprochen hatte, und die in jüngster Zeit von Bruno Emmert²⁾ als Abkömmlinge des γ,γ' -Dipyridyls (II) formuliert worden waren.

Diese Verbindungen haben nämlich *dieselbe Zusammensetzung wie die* den Halogeniden entsprechenden *Alkyl- bzw. Arylpyridiniumradikale*, sind jedoch im Gegensatz zu unserem Benzoylpyridinium farblos. Von der Benzylverbindung macht A. W. Hofmann jedoch (a. a. O. S. 1504) die wichtige Angabe, sie löse sich *in heißem Alkohol mit tiefbrauner Farbe*, um sich *beim Erkalten wieder ziemlich farblos* abzusetzen. Hier schien also der beim Benzoylpyridinium nicht realisierbare Fall vorzuliegen, daß tatsächlich eine farblose, wohl dimolekulare, und eine farbige, monomolekulare Form existiert, analog N_2O_4 und NO_2 .

A. W. Hofmann nimmt das rohe *Reduktionsprodukt* des Benzylpyridiniumchlorids *in Äther* auf und erhält

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1503 (1881).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1351 (1919).

durch Zugabe von absolutem Alkohol sein farbloses Dipyridylderivat. Als wir für die Fällung *Methyl- statt Äthylalkohol* verwendeten, trat nach einiger Zeit eine schöne *indigoblaue Färbung* der Lösung auf. Schüttelte man diese Lösung *im offenen Reagensglase*, so *verschwand die Farbe* wieder, um nach kurzer Zeit *neu zu erscheinen* — ein Spiel, das sich noch oft wiederholen ließ. Im zugeschmolzenen Reagensglase hingegen verschwand — nach anfänglicher Entfärbung — die Farbe nicht mehr, sondern vertiefte sich bis zu einem undurchsichtigen Schwarzblau, ähnlich einer blau fließenden Tinte. Beim Öffnen des Glases trat schnell Entfärbung¹⁾ ein. Offenbar hatten wir hier — schneller als wir erwarteten — das vor uns, was wir suchten: die blaue Lösung enthielt das *durch Dissoziation* nach und nach entstehende freie *Radikal* und war darum sehr oxydierbar. Wie durch Sauerstoff, so wird die blaue Lösung auch durch *Halogene* sofort entfärbt unter *Rückbildung von Benzylpyridiniumsalz*, das wir als Hexanitrokobaltiat identifizieren konnten. Mit Äthyl- (statt Methyl-) Alkohol traten die Erscheinungen kaum ein, erst beim Erhitzen erhielten wir eine viel schwächere Blaufärbung.

Inzwischen hatte auch Emmert²⁾ gefunden, daß das farblose, feste Dibenzyltetrahydrodipyridyl sich beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung blau färbt, die Oxydierbarkeit dieser blauen Lösungen, sowie ihre Reaktion mit Halogen festgestellt und die gleichen Schlüsse wie wir gezogen.

Unsere Beobachtungen sind aber noch weiter gegangen:

¹⁾ Die Lösung wird nicht farblos, sondern gelblich und später immer stärker braungelb. Unter „Entfärbung“ soll daher hier und ebenso im folgenden immer nur das Verschwinden der blauen Farbe verstanden sein.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 53, 370 (1920). Über das krystallisierte Benzylpyridinium (und die Benzoylverbindung) habe ich am 10. März 1920 im chemischen Kolloquium zu Münster i. W. vorgetragen, sowie am 22. September auf der Naturforscherversammlung in Nauheim.

In den zugeschmolzenen Röhren scheiden sich manchmal aus den tiefblauen Lösungen *dunkelrote*, zackige *Krystalle* ab, die sich an der Luft sofort oberflächlich schwarz färben, höher schmelzen als der Hofmannsche Körper und zum Unterschied von ihm in Äther fast unlöslich sind. In *Alkohol* sind die roten Krystalle löslich, die *Lösungen* sind *sofort kräftig blau* und zeigen alle Eigenschaften der oben erwähnten, aus farblosen durch nachträgliche Umwandlung — Dissoziation — entstandenen blauen Lösungen. Die Analyse des — unter sorgfältigem Luftabschluß isolierten — neuen Körpers zeigt (soweit die Genauigkeit einer Verbrennung dies zuläßt), daß er dieselbe Zusammensetzung wie seine ungefärbte Muttersubstanz hat. Wenn jene blauen Lösungen das freie Radikal

Benzylpyridinium (III) enthalten, so liegt es also hier in *isolierter Form* vor.

Das Benzylpyridinium wird in alkoholischer Lösung durch *wäßrige Säure* ebenso schnell *entfärbt* wie durch Oxydationsmittel (Luft oder Halogen), wahrscheinlich unter Bildung eines Reduktionsproduktes neben Pyridiniumsalz. Es ist offenbar viel elektropositiver, metallähnlicher als das Benzoylpyridinium; daher führt ja auch die Einwirkung der Halogene zum richtigen Pyridiniumsalz und nicht, wie dort, zu einem Ausweichprodukt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Benzylpyridiniums haben wir bisher noch nicht ausführen können¹⁾, einmal wegen seiner außerordentlichen Luft-

¹⁾ Anm. bei d. Korr.: Inzwischen scheint es Herrn R. Ludwig gelungen zu sein, in Eisessig das *einfache* Molgew. $C_{12}H_{11}N$ für das Benzylpyridinium festzustellen. Nähere Mitteilung darüber erfolgt später.

empfindlichkeit und überhaupt großen Zersetzlichkeit, außerdem wegen der Schwierigkeit, ein passendes Lösungsmittel dafür zu finden. Die Auffassung der roten Krystalle als monomolekulares Pyridinium stützt sich im wesentlichen auf die intensive Farbe und die Entstehung aus dem farblosen Dipyridylderivat, sowie die große Luftempfindlichkeit, alles Dinge, die durchaus der Bildung des farbigen, oxydablen Triphenylmethyls aus dem farblosen, luftbeständigen Hexaphenyläthan analog erscheinen. Allerdings war auch für das *farblose Dibenzyltetrahydrodipyridyl* in der Literatur keine *Molekulargewichtsbestimmung* zu finden, und es ist uns erst nach längeren Mißerfolgen gelungen, wenigstens in *siedendem Aceton* das einem Dimeren entsprechende Molekulargewicht zu finden, in Benzol hingegen waren die Werte sowohl der Siedepunkterhöhung wie der Gefrierpunkts-erniedrigung hartnäckig niedriger, meist $\frac{3}{4}$ des erwarteten, obwohl keine Anzeichen einer Dissoziation vorhanden waren.

Ob man im übrigen dem A. W. Hofmannschen *Reduktionsprodukt des Benzylpyridiniumchlorids* tatsächlich die *Konstitution* (II) eines α, α' - bzw. γ, γ' -Dipyridylderivates zuerteilen darf, ist vielleicht noch fraglich. Nach Emmert bildet sich aus diesem durch Dissoziation zunächst eine Verbindung IV mit dreiwertigem Kohlenstoff, die sich dann nachträglich zum Pyridinium (III) umlagert, eine Umkehrung der Vorgänge, die sich bei der Reduktion des Benzylpyridiniumchlorids abspielen sollen:

Daß in den gelben ätherischen Lösungen der farblosen Verbindung II das primäre methyhlartige Spalt-

produkt IV vorhanden ist, wie Emmert¹⁾ für denkbar hält, scheint uns ausgeschlossen; denn das ganz reine, farblose Produkt löst sich so gut wie farblos in Äther, und diese Lösung wird erst allmählich an der Luft, wohl durch Oxydation, gelb bis braun. Eine besondere, etwa an Triphenylmethyl erinnernde Oxydierbarkeit der braungelben Lösungen haben wir aber nie beobachtet, vielmehr geben sie beim Abdunsten an der Luft eine reichliche Krystallisation der unveränderten Tetrahydrodipyridylverbindung neben braunem Harz.

Aber von der Bildung eines eventuell nicht faßbaren Zwischenproduktes der Dissoziation ganz abgesehen, scheint es uns überhaupt merkwürdig, daß eine C—C-Bindung, die in keiner Weise mit aromatischen Resten „überlastet“ ist, sich so leicht lösen soll. Man müßte denn schon die treibende Kraft in einer Neigung der Dihydropyridinringe zum Übergang in echte Pyridinringe suchen, welcher wegen des am Stickstoff haftenden Aryls ja durch Oxydation hier nicht möglich ist. Da aber die bei der Hantzschschen Pyridinsynthese entstehenden Dihydropyridine ganz beständige Körper sind, kann diese Annahme nicht stichhaltig sein. Als Beweis für die lockere Verknüpfung der beiden Pyridinkerne wird die schon von A. W. Hofmann ausgeführte Rückoxydation der Dialkyltetrahydrodipyridyle zu den quaternären Pyridiniumbasen (mittels AgNO_3) angeführt. Gerade dieser Verlauf der Oxydation ist jedoch sehr verdächtig; denn man sollte erwarten, daß dabei entweder ein zweikerniges o-Pyridon (A) entsteht, oder, wenn die beiden Kerne getrennt werden, ein einfaches γ -Pyridon (B).

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 53, 372 (1920).

Wir halten es darum für wahrscheinlicher, daß in dem farblosen Produkt die beiden Pyridinringe überhaupt nicht durch Kohlenstoff, sondern *durch Stickstoff verknüpft* sind, daß ihm also die Konstitution eines „Diammoniums“ (V) zukommt:

Dies entspräche dann bis zu einem gewissen Grade dem farblosen N_2O_4 , das auch durch Dissoziation in das stark gefärbte NO_2 übergeht.¹⁾ Bemerkenswert ist ferner folgende Farbanalogie: einfache Nitroverbindungen sind blau, dimolekulare farblos; einfache Verbindungen mit zweiwertigem Stickstoff grün oder blau²⁾, die dimolekularen Hydrazine bzw. Tetrazane farblos.

Für das *freie Radikal* selbst scheint ein Zweifel an der *Pyridiniumformel* III, etwa zugunsten der „*Methylformel* IV nach den oben angestellten Erörterungen kaum am Platze. Nun hat aber Cone³⁾ durch *Reduktion*

¹⁾ N_2O_4 wird zwar meist nicht als formuliert,

sondern als gemischtes Anhydrid $O=N-O-N=O$, hauptsächlich wegen seines Verhaltens gegen Wasser. Aber die Bildung von $HNO_2 + HNO_3$ wird ebensogut durch die erste Formulierung erklärt; denn auch sonst reagieren Nichtmetalle (oder Verbindungen von solchen) mit Wasser, noch allgemeiner mit Alkali, unter Bildung der entsprechenden H- und OH-Verbindung, z. B.

²⁾ Wieland, diese Annalen 381, 206 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2601 (1912). St. Goldschmidt, ebenda 53, 44 (1920).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 36, 2101 (1914); Zentralbl. 1915, I, 791.

des aus 9-Oxy-9,10-diphenylacridan (Formel analog VI) entstehenden Chlorids oder Sulfats („Diphenylacridiniumsalz“ VII) mittelst Zinkstaubs (oder Kupfer oder Silber)

ein Radikal erhalten, das er *nicht* als freies „Acridinium“ (IX) mit vierwertigem Stickstoff, sondern in Anlehnung an die chinoiden Formel des Triphenylmethyls als chinoides „Diphenylacridyl“ (X) mit dreiwertigem Kohlenstoff auffaßt, das mit einer benzoiden Methylform (XI) im Gleichgewicht steht.¹⁾

Es erhebt sich daher die Frage, ob nicht ebenso auch unser Pyridinium als „Methyl“ (Formel IV) zu formulieren ist.²⁾

¹⁾ Sowohl im Original wie im Zentralblattreferat steht an Stelle von Formel XI irrtümlicherweise die folgende:

²⁾ Hr. Prof. Meisenheimer hat mich nach meinem Nauheimer Vortrag (brieflich) auf die Analogie des Diphenylacridyls mit dem Benzylpyridinium hingewiesen. E. W.

Wir glauben diese Frage aus folgenden Gründen verneinen zu müssen: Während für die Salze des Diphenylacridols wegen ihrer gelben Farbe und überhaupt der nahen strukturellen Beziehung zum Triphenylcarbinol statt der Acridinium- (VII) die Chinocarboniumformel (VIII) nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist, scheint doch *kaum eine Veranlassung* vorzuliegen, auch die *Alkyl- oder Arylpyridiniumchloride* nicht als Ammoniumsalze, sondern als *Pseudochloride* mit dreiwertigem Stickstoff (XII und XIII) zu formulieren:

Das Conesche *Acridyl* wird durch Reduktion in wäßriger Lösung *mittels Zinkstaubs*, ja sogar mit metallischem *Kupfer oder Silber* erhalten, die Alkyl- oder *Arylpyridiniumchloride* hingegen lassen sich nicht durch Zink, sondern *erst durch Natriumamalgam* reduzieren.¹⁾ Auch

¹⁾ In gewissen organischen Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Benzol usw.) geben allerdings auch die Jodmethylate des Pyridins und des Chinolins bei andauerndem Schütteln mit molekularem Silber gefärbte (braunrote) Lösungen, die Sauerstoff absorbieren, und in denen Cone [Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 1704 (1912); Zentralbl. **1913**, I, 543] ebenfalls die Existenz freier Methyle annimmt. Cone verteidigt daher für die Salze *aller* dieser *cyclischen* Basen die Carboxoniumformeln, zumal *offene* quaternäre Ammoniumsalze die Erscheinung nicht zeigen. Bei der Reduktion von N-Dimethyltetrahydro-chinolinium- sowie -isochinoliniumchlorid mit Natriumamalgam tritt allerdings nach Emde [diese *Annalen* **391**, 93 u. 98 (1912)] ebenfalls eine schnell vorübergehende Dunkelfärbung (schwarz) ein. Hier sind Umlagerungen ausgeschlossen. Möglicherweise existieren die genannten quaternären Salze je nach dem Lösungsmittel in zwei verschiedenen Formen, in Wasser als Ammonium-, in Nitrobenzol usw. als Carboxoniumsalze, d. h. Pseudochloride, etwa so wie das Trinitromethanquecksilber in Benzol usw. als farblose C—Hg-, in Wasser hingegen als gelbe O—Hg-Verbindung vorliegt; vgl. Ley, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 973 (1905).

die fraglichen *Radikale selber* weisen wesentliche *Unterschiede* auf: unser Pyridinium ist nur im festen Zustande rot, in Lösung blau, das Diphenylacridyl hingegen ist fest und gelöst rot, außerdem ist es in Benzol löslich, worin das Pyridinium ganz unlöslich ist. Das Acridyl gibt ein Superoxyd, das Pyridinium nicht. Die *9-Phenylacridinverbindungen* sind eben doch *Triphenylmethanderivate*, nur mit einem neuen Ringschluß, genau wie das Phenylxanthyl (XIV)

von Schlenk¹⁾, daher ist hier die Existenz eines Radikals mit dreiwertigem Kohlenstoff nicht auffällig. Man darf aber selbst die Pseudoformen XII und XIII der Pyridiniumchloride nicht ohne weiteres mit den Choriden VI und VIII des Diphenylacridans in Parallele setzen.

Immerhin verdiente es ernstliche Beachtung, daß trotz vieler Bemühungen bisher *offene* quaternäre *Ammoniumradikale* nur in Form ihrer Amalgame bzw. der „Lösung“ in flüssigem Ammoniak, d. h. in beiden Fällen *nur als lockere Verbindungen* erhalten werden konnten. Wenn die *Pyridiniumradikale* dagegen *frei* existenzfähig sind, so liegt dies vielleicht daran, daß hier die „freie, fünfte Valenz“ des Stickstoffs innerhalb des Moleküls eine gewisse Absättigungsmöglichkeit gefunden hat. Dies kann kaum anders vor sich gehen, als durch eine Annäherung des Sättigungszustandes III an den Zustand XV oder IV:

¹⁾ Diese Annalen 394, 188 (1912).

so daß der Endeffekt in einer *Verteilung der freien Valenz auf die beiden Atome Kohlenstoff und Stickstoff*, etwa nach der Formel

besteht, wobei natürlich der den beiden Atomen zukommende Anteil im allgemeinen verschieden sein wird. Man kann sich etwa eine mehr oder weniger weite Verschiebung eines Elektrons¹⁾ auf der Verbindungslinie zwischen C und N vorstellen. Im Falle des Diphenylacridiniums mag die Annäherung an die reine Methylform fast vollkommen sein²⁾, eine gewisse Absättigung der freien Kohlenstoffvalenz durch den in p-Stellung günstig gelegenen, additionsfähigen dreiwertigen Stickstoff nach der Art

jedoch dazu beitragen, daß sich das ja ganz monomolekulare Methyl nicht zum (Hexaphenyl-)Äthan polymerisiert.

Das *Benzylpyridinium* hingegen ist, wie gerade ein Vergleich mit den blauen Lösungen des Tetraäthylammoniums in flüssigem Ammoniak lehrt, *sehr ammonium-*

¹⁾ D. h. natürlich des Mittelpunktes seiner Schwingungsbahn.

²⁾ Das Chlor gehört in dem Diphenylacridiniumchlorid vielleicht überhaupt gar nicht zu einem bestimmten Element, sondern zum ganzen Molekül, ebenso wie auch in der Verbindung $(\text{AuCl}_4)\text{H}$ der Wasserstoff nicht einem bestimmten Cl-Atom zugeteilt ist.

ähnlich, also wohl der Form III sehr nahe. Wenn Herr Schlubach¹⁾ daher mit Bezug auf die Emmertsche Publikation den Ammoniumcharakter des Benzylpyridiniums ablehnt, so möchten wir hervorheben, daß gerade die *Analogie* unserer *blauen Pyridiniumlösungen mit denen des Natriums in flüssigem Ammoniak* den einen von uns schon im Januar 1920 veranlaßt hat, dies sogenannte Natriumammonium von neuem auf seine Ammoniumnatur hin zu untersuchen.

Von dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen reaktionsträgeren N-Benzoylpyridinium glauben wir, daß seine Struktur schon etwas mehr von der reinen Ammoniumform abliegt.

Zu unerwarteten Ergebnissen sind wir hernach gekommen, als wir versuchten, die Ausbeute an Benzylpyridinium dadurch zu verbessern, daß wir von vornherein *unter möglichstem Luftabschluß* arbeiteten, also die Reduktion des Chlorids, das Ausäthern und das Versetzen mit Methylalkohol in einem geschlossenen Apparat in Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre — ähnlich der Apparatur zur Darstellung der freien Methyle — vornahmen. Der Erfolg war der, daß wir überhaupt *keine Blaufärbung*, geschweige denn eine Bildung der roten Krystalle erhielten.

Wenn wir im übrigen ohne besonderen Luftaustausch arbeiteten, nur in den Gläsern, in denen die Ätherlösung mit Methylalkohol versetzt wird, die Luft vorher durch Kohlensäure verdrängten, so erhielten wir zwar die Blaufärbung, nicht aber die roten Krystalle; aber auch wenn diese Maßregel unterlassen wurde, trat in den hernach zugeschmolzenen oder fest verstopften, nur etwa halb mit Flüssigkeit (also halb mit Luft!) gefüllten

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1689 (1920).

Gläsern nach anfänglicher Blaufärbung in vielen Fällen wieder Entfärbung, d. h. Aufhellung zu Gelbbraun ein. Ließ man nun neue *Luft* Zutreten, so färbte sich die Lösung sofort *intensiv blau*, und erst größerer Luftüberschuß bewirkte wieder Entfärbung.

Daß es sich hier nicht um die Oxydation eines in der ätherischen Lösung etwa enthaltenen Nebenproduktes anderer Zusammensetzung handelt, welches die wahre Muttersubstanz des Benzylpyridiniums wäre, zeigt das Verhalten des reinen, farblosen, krystallisierten „*Dibenzyltetrahydrodipyridyls*“. Erhitzt man dies im *Reagensglas* mit *Äthylalkohol* zum Sieden, so wird die erst farblose Lösung vorübergehend schwach blau, wieder farblos, dann rötlich und schließlich gelblich. Läßt man nun ruhig erkalten, so daß Luft Zutreten kann, so färbt sich die Lösung *von oben her dunkelblau*, bei leisem Bewegen des Glases teilt sich diese Färbung auch den tieferen Schichten mit; bei weiterem Schütteln tritt dann die alte Erscheinung ein, daß die Lösung sich *von oben her entfärbt* und die Färbung in den unteren Schichten wiederkehrt. Wird das Tempo des Farbenwechsels langsamer, so kann man durch abermaliges Erhitzen zum Sieden das ganze Spiel — also erst Färbung von oben her usw. — wiederholen. Mit Methylalkohol treten diese Erscheinungen auch ein, aber weniger deutlich; oft gelingt es überhaupt nicht, farblose siedende Lösungen im offenen Reagensglas zu erhalten. Auch die hellgelben ätherischen Lösungen des rohen Reduktionsproduktes färben sich, wenn sie unter Luftabschluß bereitet worden sind, vorübergehend blauviolett, sobald etwas Sauerstoff Zutritt.

Nach alledem muß es als ausgemacht gelten, daß die *Bildung des farbigen „Benzylpyridiniums“* aus dem farblosen „*Dibenzyltetrahydrodipyridyl*“ *nur bei Gegenwart von Luftsauerstoff* erfolgt. Beim Benzoylpyridinium¹⁾

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

schien ja auch der Übergang der dimolekularen in die monomere Form (in Phenollösung) etwas Sauerstoff zu erfordern; hier handelt es sich aber offenbar nicht um geringe „katalytische“, sondern recht erhebliche Mengen von Sauerstoff. Es ist schwer, dafür eine befriedigende *Erklärung* zu finden. Man könnte sogar vermuten, daß das farbige „Benzylpyridinium“ nicht die gleiche Zusammensetzung hat wie seine farblose Muttersubstanz, sondern — da eine Aufnahme von Sauerstoff nach der Analyse nicht möglich ist — durch Wegoxydieren einzelner Wasserstoffatome entstanden ist, zumal die Analysenwerte kaum eine Unterscheidung zwischen $C_{12}H_{12}N$ (Benzylpyridinium) und $C_{12}H_{11}N$ zulassen, und unsere Substanz ungereinigt analysiert werden mußte.

Wir sehen jedoch dann keine Möglichkeit, eine dem chemischen Verhalten entsprechende Konstitutionsformel aufzustellen, da die blauen Lösungen so glatt, durch Halogen, wieder Benzylpyridiniumsalze geben.

Auch die Annahme, der intensiv gefärbte Körper sei irgendein chinhydronartiges *Zwischenprodukt* bei der zu dem braunen, noch unaufgeklärten Endprodukt führenden *völligen Oxydation* der Dipyridylverbindung, ist unhaltbar; denn dann müßte man erwarten, daß zunächst das farblose Ausgangsprodukt vollständig in das blaulösliche Chinhydron, und erst durch weiteren Sauerstoff dieses dann in das hellere Endprodukt oxydiert würde, es dürfte hingegen die Blaufärbung nach dem Verschwinden nicht immer wieder neu auftreten. Das blaue „Chinhydron“ müßte sich dann auch durch Vermischen der fertig oxydierten, gelbbraunen Lösungen mit neuer farbloser Dipyridylverbindung synthetisieren lassen, was nicht der Fall ist.

Noch auf etwas anderes sei hingewiesen, was nicht im Einklange steht mit der Anschauung einer einfachen „*Dissoziation des Dipyridylderivats*“ in das monomolekulare Pyridinium: Die „*blau gewordenen*“ Lösungen enthalten auch

nach wochenlangem Stehen¹⁾ *noch farblose Substanz*; denn sie färben sich, wenn man sie dann durch Luft entfärbt, bald von neuem blau; in den aus den roten Krystallen hergestellten „*sofort blauen*“ Lösungen hingegen kehrt, auch wenn sie monatelang aufbewahrt waren, nach einmaliger Entfärbung die *Bläuung nicht zurück*. Es scheint sich also im ersten Falle *nicht* um ein „*Gleichgewicht*“, sondern um den *Stillstand* einer Reaktion zu handeln.

Nach unseren bisherigen Beobachtungen halten wir es darum für möglich, daß sich in gewissen, besonders in erhitzten, langsam auch in kalten alkoholischen Lösungen aus dem farblosen Hofmannschen Körper ein sehr *oxydables* (gelbbraunes?) *Umlagerungsprodukt* bildet, das dann durch Sauerstoff in noch unbekannter Weise in die rote, blau lösliche Verbindung „Benzylpyridinium“ umgewandelt wird, vielleicht so, daß eine Molekühlälfte ganz oxydiert wird und die andere als solche bleibt nach dem Schema:

Zur endgültigen Klärung dieser Verhältnisse sind noch eingehende weitere Untersuchungen nötig, sowohl der Endprodukte der Oxydation wie des Reduktionswertes der farbigen rot-blauen Verbindung und dergl. mehr. Über deren Ergebnisse sowie über weitere Vertreter der hier behandelten Körperklasse hoffen wir bald wieder berichten zu können.

Versuchsteil.

Das wichtigste Versuchsmaterial ist schon im allgemeinen Teil erwähnt. Im folgenden sind hauptsächlich die präparativen und die analytischen Daten nachgetragen.

¹⁾ In zugeschmolzenen Röhren.

Zur *Darstellung des Benzylpyridiniumchlorids* erhitzt man das Gemisch von 10 g Pyridin und 15 g Benzylchlorid im zugeschmolzenen Reagensglas durch ein allmählich angeheiztes Wasserbad langsam, zuletzt bis gegen 100°. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als dickflüssige, braune Schicht zunächst am Boden ab und erfüllt allmählich fast das ganze Gefäß. Bei zu schnellem Anheizen verläuft die Reaktion u. U. so heftig, daß das Rohr explodiert. Das Chlorid erstarrt beim Stehen ganz allmählich, für die folgenden Umsetzungen wurde es meist ölig verwendet, und seine wäßrige Lösung durch Ausschütteln mit Äther von event. anhaftendem Ausgangsmaterial befreit.

Die wäßrige Lösung des Chlorids gibt mit Kobaltinatriumnitrit einen pulvrigen, gelben, ziemlich schwer löslichen Niederschlag des *Benzylpyridinium-hexanitrokobaltiats*, das sich bald in Krystallblättchen verwandelt; Schmelzp. 123° unter Zersetzung.

0,3072 g gaben 0,0566 g CoSO_4 .

Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N})_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$		Gef.
Co	6,97	7,01

Die Verbindung ist an Stelle des Chloroplatinats zur Identifizierung der Benzylpyridiniumsalze sehr geeignet.

Reduktion des Benzylpyridiniumchlorids mit Natriumamalgam.

N,N'-Dibenzyltetrahydro- α,α' -(bzw. γ,γ' -)dipyridyl nach
A. W. Hofmann bzw. Emmert.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf die ziemlich konzentrierte Lösung des Chlorids läßt man am besten in Kohlensäureatmosphäre vor sich gehen, da sich sonst die zunächst farblos abgeschiedenen Flocken bald gelbbraun färben. Das Ende der Reaktion erkennt man an der auftretenden reichlicheren Wasserstoffentwicklung.

Zur *Isolierung* kann man das Reduktionsprodukt nach A. W. Hofmann in *Äther* aufnehmen und *durch Alkohol* fällen. Zweckmäßig schüttelt man im Reduktionsgefäß mit wenig Äther aus, versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol und etwa $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolumens an Wasser. Aus der in einem verstopften Erlenmeyerkolben befindlichen, bald blau werden den Lösung scheiden sich, besonders beim Kühlen mit Eiswasser, bald farblose Krystalle ab; diese sind klein und gedrungen, wenn relativ wenig Wasser zugesetzt wurde, bei größerem Wasserzusatz prismatisch. Man wäscht auf der Nutsche mit Methylalkohol und ganz wenig Äther nach und trocknet schnell im Exsiccator über Schwefelsäure. Die reine Substanz ist farblos und färbt sich erst im Laufe eines Tages allmählich schwach bräunlich an. Beim Erhitzen wird sie gegen 80° gelbbraun, beginnt bei etwa 83° zu schmelzen, ist aber erst bei 87° durchgeschmolzen; bei noch höherer Temperatur wird sie ganz dunkel.¹⁾

Man kann das Produkt aus der *ätherischen Lösung* auch direkt isolieren: die Lösung wird schnell mit Chlorcalcium getrocknet und dann bei Zimmertemperatur im Vakuum *abgedampft*, während durch die Kapillare Kohlensäure geleitet wird. Dabei tritt in der Regel nach einiger Zeit eine blauviolette Färbung ein, die nur dann vermieden wird, wenn die ganzen Manipulationen unter völligem Luftausschluß vorgenommen worden sind. Die erhaltenen Krystallkrusten sind durch bräunliches Harz verunreinigt, von dem sie durch Waschen mit Methylalkohol befreit werden können. Durch bloßes Abdunsten der ätherischen Lösung an der freien Luft erhält man ebenfalls krystallisierte Substanz, sogar in derben, gut ausgebildeten Krystallen bis zu 2 mm Größe, allerdings oberflächlich stark verunreinigt.

¹⁾ Über den Schmelzpunkt findet sich in der Literatur keine Angabe.

Da das *rohe Reduktionsprodukt* in der wäßrigen Suspension allmählich krystallin wird, haben wir es zuweilen auch *unmittelbar abgesaugt*, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. In diesem Zustande ist es allerdings sehr zersetzlich und färbt sich, selbst im Exsiccator, bald ganz dunkel. Man kann es in frischem Zustand vollkommen reinigen durch Aufnehmen in wenig Äther und Fällen mit Methylalkohol, wie oben angegeben.

Die Substanz für die C-H-Bestimmung war direkt aus der ätherischen Lösung durch Abdampfen, für die Stickstoffbestimmung durch Ausfällen erhalten.

0,1629 g gaben 0,5018 CO₂ und 0,1037 H₂O.

0,2872 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 15,5° und 763 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₂₄ N ₂	Gef.
C	84,54	84,03
H	7,11	7,12
N	8,23	8,22

Verhalten gegen Lösungsmittel. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Methyl- und Äthylalkohol, leichter löslich in Äther, Benzol und Aceton. Das Verhalten der alkoholischen Lösungen ist bereits oben beschrieben. Die ätherische Lösung wird beim Erhitzen im Reagenzglas etwas trüb und schwach rötlich violett; beim Schütteln mit Luft verschwindet die Farbe wieder. Die Lösung ist dann gelblich braun. Die zuerst fast farblose Benzollösung wird beim Kochen rotbraun und zeigt hernach keine wesentliche Veränderung. Die Acetonlösung färbt sich beim Erhitzen im offenen Reagensglas vorübergehend blau. Beim Übergießen mit Eisessig wird die feste Substanz dunkelbraun, beim Erhitzen geht sie mit tiefbrauner Farbe in Lösung; Blaufärbung wurde nicht beobachtet.

Die Lösung in Nitrobenzol ist braunstichig rot, beim Erhitzen wird sie braun. Dimethylanilin löst fast farblos. Geschmolzenes Phenol [(von 40°)] färbt die feste Substanz sofort häßlich grünschwartz, beim Anwärmen bilden sich blaugrüne Schlieren, die jedoch schnell

wieder verschwinden. Die Endfarbe ist ein schmutziges Braun.

Die *Molekulargewichtsbestimmungen* müssen in indifferenten Gasatmosphäre ausgeführt werden unter Verwendung der beim Benzoylpyridinium erprobten (s. vorhergehende Abhandlg. S. 176, 177) Apparatur, sonst erhält man, wenigstens nach der Siedemethode, ganz springende Werte.

Für „Dibenzyltetrahydrodipyridyl“ $C_{24}H_{24}N_2$ ber. Molgew. = 340.

I. Gefrierpunktserniedrigung in Benzol; Wasserstoff durch $CrCl_2$ gereinigt.

1. 0,2246 g in 22,53 g Benzol gaben $\Delta = 0,194^\circ$.

2. 0,1396 g „ 20,96 g „ „ $\Delta = 0,128^\circ$.

Gef. Molgew.: 1. 262, 2. 265.

II. Siedepunktserhöhung in Benzol; CO_2 mit $CrCl_2$ gereinigt.

1. 0,2087 und hernach 0,1962 g in 18,62 g Benzol gaben $\Delta = 0,120^\circ$ und $0,080^\circ$.

2. 0,1037 g in 16,65 g Benzol gaben $\Delta = 0,053^\circ$.

3. 0,1497 g „ 16,70 g „ „ $\Delta = 0,093^\circ$.

Gef. Molgew.: 1. 243 u. 340, 2. 306, 3. 250.

III. Siedepunktserhöhung in Aceton; Wasserstoff durch $CrCl_2$ gereinigt.

1. 0,2234 g in 14,86 g Aceton gaben $\Delta = 0,079^\circ$.

2. 0,2678 g „ 13,56 g „ „ $\Delta = 0,104^\circ$.

3. 0,3125 g „ 13,25 g „ „ $\Delta = 0,130^\circ$.

Gef. Molgew.: 1. 343, 2. 342, 3. 327.

Beim Anheizen wurden die Acetonlösungen schwach blau, beim lebhaften Sieden braungelb; wenn nach dem Abkühlen Luft zugelassen wurde, trat ziemlich starke Blaufärbung auf, also auch hier dieselbe Erscheinung wie in Alkohol! Durch mehr Luft verschwand die blaue Farbe natürlich wieder.

Das freie Benzylpyridinium.

Die ätherische Rohlösung des farblosen Dimolekularen wird mit dem gleichen Volumen Methylalkohol und etwa

$\frac{1}{20}$ des Gesamtvolumens an Wasser versetzt und nun in halb gefüllten (luftenthaltenden) Gläsern luftdicht verschlossen oder eingeschmolzen. Aus der blauen Lösung scheidet sich zuerst das farblose Produkt ab, nach einiger Zeit — Stunden bis Tagen — erscheinen aber daneben braunrote, unter der Flüssigkeit ganz dunkel erscheinende, meist längliche, zackige Krystalle, die fest an den Gefäßwänden haften; u. U. genügt die zunächst vorhandene Luftmenge noch nicht, und die erst blaue Lösung wird später blaugrün oder gar braun. Dann muß man durch kurzes, event. sogar wiederholtes Öffnen des Gefäßes neu Luft zulassen, wobei sofort intensive Blaufärbung eintritt. Wenn sich die Menge der dunklen Krystalle nicht mehr vermehrt, muß man sie bald abfiltrieren, da sie sich bei zu langem Verweilen unter der Mutterlauge zersetzen und an ihrer Stelle ein braunes Harz in kleinen Tropfen die Gefäßwände bedeckt. Für rohe Versuche, wenn es z. B. nur darauf ankommt, eine alkoholische Lösung zu bereiten, kann man die Krystalle so isolieren, daß man die Lösung abgießt und zur Entfernung etwa noch vorhandenen farblosen Produktes mit Äther unter Dekantieren auswäscht; dabei setzt man dem Äther etwas Methylalkohol zu, da die Waschflüssigkeit sich sonst trübt und die Krystalle klebrig werden.

Zur *Reindarstellung* filtrierten wir das Produkt in folgendem *Apparat*: Ein mit Filterplatte versehener Vorstoß ist auf eine Saugflasche aufgesetzt und mit einem dicht schließenden Stopfen versehen, der in der einen Bohrung ein Einleitungsrohr für reine trockne Kohlensäure, in der andern einen für das Waschmittel bestimmten Tropftrichter trägt; letzterer steht durch eine Abzweigung ebenfalls in Verbindung mit dem Kohlensäure-Kipp. Durch passend angebrachte Hähne kann man die Kohlensäure durch das Einleitungsrohr oder den Tropftrichter oder durch beide leiten. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt und ein Gemisch von

3 Vol. Äther mit 1 Vol. Methylalkohol in den Tropftrichter gebracht ist, hebt man den Stopfen von dem Vorstoß etwas auf und gießt unter ständigem Überleiten von Kohlensäure die Lösung mit den Krystallen auf das Filter. Damit bei dem Öffnen die schwere Kohlensäure nicht aus dem hoch gelegenen Vorstoß heruntersinkt, trägt das Ansatzrohr der Saugflasche ein senkrecht nach oben gebogenes Rohr, das bis zur vollen Höhe des Vorstoßes reicht. Man läßt die Flüssigkeit zunächst unter ihrem eigenen, hernach wenn alles eingefüllt und der Stopfen wieder aufgesetzt ist, unter dem Druck des Kohlensäureapparates filtrieren, wäscht dann einigemal mit dem Äther-Alkoholgemisch aus dem Tropftrichter aus — das sich dabei intensiv *violett* anfärbt — und trocknet schließlich die auf dem Filter liegenden Krystalle durch weiteres, mindestens $\frac{1}{4}$ stündiges Überleiten von Kohlensäure in ziemlich kräftigem Strom. Durch Erwärmen des Vorstoßes mit der Hand kann man das Trocknen etwas beschleunigen.

Die *abgesaugten Krystalle* erscheinen nicht braunrot, sondern beinahe schwarz, mit einem schwachen bronze-grünen Schimmer. Nach dem Öffnen des Vorstoßes sind sie zunächst ganz hart und trocken, werden jedoch an der Luft in wenigen Minuten etwas klebrig und backen zusammen. In einem Gefäß mit Kohlensäure eingeschmolzen, scheinen sie ziemlich haltbar zu sein. Der Schmelzpunkt (bzw. Zersetzungspunkt) läßt sich nur roh bestimmen und liegt oberhalb 140° .

Zur Analyse wurde die Substanz direkt aus dem Vorstoß in ein Verbrennungsschiffchen gefüllt, und dann in einem Wägerohr mit übergeschliffenem, gut gefettetem Stopfen gewogen; die Sauerstoffaufnahme während des Wägens störte dann nicht mehr.

0,1034 g gaben 0,3222 CO_2 und 0,0690 H_2O .

0,1150 g „ 0,3552 CO_2 „ 0,0755 H_2O .

0,1025 g „ 0,3171 CO_2 „ 0,0704 H_2O .

0,0520 g „ 3,4 ccm Stickgas bei $17,5^{\circ}$ und 778 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N$		Gef.	
C	84,72	85,00	84,26	84,57
H	7,06	7,45	7,35	7,51
N	8,23	7,95		

Das *krystallisierte Benzylpyridinium* löst sich mit blauer Farbe relativ schwer und langsam in Methyl- und Äthylalkohol auf. Die Farbe der Lösungen ist äußerst intensiv, ganz rein blau, und im zugeschmolzenen Rohr monatelang unveränderlich, während die „blau gewordenen“ alkoholischen Lösungen des farblosen Dimeren wenigstens mit der Zeit grünstichig werden oder sich ganz zersetzen. Erhitzen bis gegen 80° bewirkt keine Veränderung; beim Abkühlen in Kohlensäure-Äther werden die Lösungen etwas violettstichiger. Äther und Benzol lösen nicht und werden nicht angefärbt. Eisessig löst leicht und schnell mit intensiv blauer Farbe. Diese Lösungen scheinen ganz besonders leicht oxydierbar zu sein. Außerdem entfärben sie sich selbst im zugeschmolzenen Rohr mit Kohlensäureatmosphäre nach einer Reihe von Tagen, viel schneller (innerhalb einer Stunde) beim Erhitzen auf etwa 70° . In Nitrobenzol und geschmolzenem Phenol ist das Benzylpyridinium ebenfalls leicht löslich mit blauer Farbe.