

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

(Eingelaufen am 15. März 1904.)

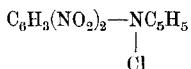
I. Ueber Dinitrophenylpyridiniumchlorid und
dessen Umwandlungsproducte;

von *Th. Zincke*.

Experimenteller Theil¹⁾

von *Th. Zincke, G. Heuser* und *W. Möller²⁾*.

2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid,



Die Darstellung gelingt am besten ohne Lösungsmittel unter Anwendung von überschüssigem Pyridin. Zehn Theile Dinitrochlorbenzol werden mit acht Theilen Pyridin in dünnwandigen Reagensröhren im Wasserbade erwärmt, bis die anfängs gelbe Lösung eine bräunliche Farbe angenommen hat. Man unterbricht jetzt das Erwärmen und lässt die Lösung ruhig stehen, nach kurzer Zeit tritt Temperaturerhöhung ein, der Röhreninhalt geräth ins Sieden und erstarrt dann bald zu einer festen, krystallinischen Masse, welche nach dem Zerschlagen der Röhren gepulvert, mit Aether gewaschen und unter Zusatz von Thierkohle aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Ausbeute ist gut, sie beträgt 90 pC. der Theorie und mehr.

Will man an Pyridin sparen, so lässt man die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor sich gehen; auf zehn Theile Di-

¹⁾ Allgemeiner Theil diese Annalen **330**, 361.

²⁾ Dissertationen Marburg: Heuser 1901, Möller 1903. Die ersten Versuche sind von G. Gail (Dissertation Marburg 1899) ausgeführt worden. Verschiedene in dieser ersten Arbeit enthaltene Irrthümer sind hier berichtigt worden.

nitrochlorbenzol genügen fünf Theile Pyridin und 20 Theile Alkohol. Die Lösung wird am umgekehrten Kühler gekocht, bis eine Probe mit Wasser keine Fällung mehr giebt, dann der Alkohol verdampft und der erstarrte, meist sehr dunkle Rückstand wie oben gereinigt. Die Ausbeute ist auch hier gut.

Das *2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid* krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in fast farblosen, dicken Nadeln; im Wasser ist es sehr leicht löslich, auch Methylalkohol löst es leicht, nicht ganz so leicht löst es sich in wasserfreiem Aethylalkohol, in Aether ist es kaum löslich, es kann aus den alkoholischen Lösungen mit Aether als weisses, krystallinisches Pulver ausgefällt werden. Beim Erhitzen schmilzt das Dinitrophenylpyridiniumchlorid unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung; es entsteht *Pyridin* und *Dinitrochlorbenzol*. Diese Zersetzung beginnt schon unter 200° , bei langsamem Erhitzen beobachtet man deshalb einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als bei raschem Erhitzen; es erklären sich so die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Salzes: Gail fand 210° , Reitzenstein giebt 201° an³⁾, man kann aber schon bei 190° ein vollständiges Flüssigwerden erreichen. Dieselbe Zersetzung wie beim Schmelzen erleidet das salzsaure Salz, wenn es mit verdünnter Salzsäure im Rohre auf 180° bis 185° erhitzt wird, es scheidet sich dann *Dinitrochlorbenzol* aus und die Lösung enthält *salzsaures Pyridin*.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume getrocknet.

- I. 0,1756 g gaben 0,3038 CO_2 und 0,0485 H_2O .
 II. 0,2000 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 14° und 744,5 mm Druck.
 III. 0,2047 g „ 0,1033 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{ClO}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	46,88	47,18	—	—
H	2,86	3,06	—	—
N	14,95	—	14,98	—
Cl	12,59	—	—	12,48

³⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **68**, 251 (1903).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° spaltet sich das *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* in *Dinitrophenol* und Pyridin. Leichter tritt diese hydrolytische Spaltung bei Gegenwart von Natriumacetat ein, überraschend leicht erfolgt sie, wenn Natriumnitrit zugegen ist. Die Reaction ist unten näher besprochen.

Verhalten gegen Alkali. Von Alkali wird das Pyridiniumsalz sofort zersetzt, es entsteht ein tiefrother Körper von der Zusammensetzung der freien Base. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Soda und von Ammoniak, sie bildet sich auch unter dem Einflusse von feuchtem Silberoxyd.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* etwas Natronlauge, so entsteht sofort ein dicker, fast schwarzer Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Natron eine violette Färbung annimmt und theilweise mit dunkelvioletter Farbe in Lösung geht; bleibt das Gemisch einige Zeit stehen, so wird der Niederschlag dichter und krystallinisch und die Flüssigkeit verliert die violette Farbe, Zusatz von Säure bewirkt Abscheidung der rothen Verbindung. Etwas anders sind die Erscheinungen, wenn das quaternäre Ammoniumsalz mit Sodalösung versetzt wird, der entstehende dicke Niederschlag ist nicht so dunkel gefärbt, er geht auch ohne Zusatz von Säure ziemlich rasch in die rothe krystallinische Verbindung über. Aehnlich ist das Verhalten bei Anwendung von Ammoniak.

Die bei diesen Reactionen sich bildenden Anfangsproducte konnten nicht isolirt werden; die freie Ammoniumbase dürfte aber schwerlich in ihnen vorliegen, da sie in Wasser kaum löslich sind. Man erkennt das sehr gut, wenn das Ammoniumsalz durch feuchtes Silberoxyd zersetzt wird; auch hier scheidet sich sofort ein dicker, brauner Niederschlag aus, die Flüssigkeit zeigt aber nur sehr geringe alkalische Reaction.

Die rothe Verbindung ist unten näher beschrieben worden.

Verhalten gegen Amine. Von primären und secundären Aminen der Benzolreihe wird das Ammoniumsalz in weitgehender

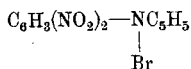
Weise zersetzt, es entsteht *Dinitroanilin* und eine Verbindung von basischen Eigenschaften, welche den Rest des Pyridins C_5H_5 enthält. Wie es scheint, treten immer 2 Mol. Amin in Wirkung, auch dann, wenn das Amin 2 NH_2 -Gruppen enthält. Auch aliphatische Amine können Abspaltung von *Dinitroanilin* bewirken; zunächst aber entstehen Verbindungen, in denen der Dinitrophenylrest noch enthalten ist. Tertiäre Amine sind ohne Einwirkung. Die mit verschiedenen primären aromatischen Aminen dargestellten, zum Theil sehr charakteristischen Verbindungen sollen später beschrieben werden. Der Verlauf der Reaction ist im allgemeinen Theile besprochen worden.

Platindoppelsalz, $(C_6H_3[NO_2]_2NC_5H_5)_2PtCl_6$, durch Fällung in alkoholischer Lösung dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Lange, glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 221° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und in kaltem Wasser wenig löslich.

0,1818 g gaben 0,0391 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21,51	21,65

2,4-Dinitrophenylpyridiniumbromid,



Aus 2,4,1-Dinitrobrombenzol und Pyridin in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das vorhin beschriebene Chlorid.

Das *Bromid* krystallisirt in schönen, schwach gelblichen Nadeln; im Wasser ist es sehr leicht löslich, auch in Methyl- und Aethylalkohol löst es sich leicht, aber doch etwas weniger wie das Chlorid. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung in Pyridin und Dinitrobrombenzol gegen 225° .

Gegen Alkali und gegen Amine verhält es sich genau wie das Chlorid.

0,2514 g gaben 0,1441 AgBr.

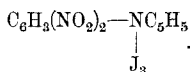
	Berechnet	Gefunden
Br	24,51	24,39

Das *Perbromid*, $C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5.Br_3$, entsteht, wenn eine wässrige Lösung des Chlorids oder Bromids mit Bromwasser versetzt wird; es scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber bald krystallinisch und kann aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt werden. Schöne, stark glänzende, orangegelbe Nadeln, welche bei $162-163^\circ$ ohne Bläschenbildung schmelzen.

0,1011 g gaben nach Carius 0,1177 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	49,35	49,54

2,4-Dinitrophenylpyridiniumperjodid,



Das einfache Jodid haben wir nicht in reinem Zustande dargestellt; es entsteht in geringer Menge neben viel dunklen harzigen Producten bei der Einwirkung von Pyridin auf Dinitro-jodbenzol. Das *Perjodid* ist leicht darzustellen, man erhält es aus dem Chlorid durch Fällen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium; es scheidet sich harzig oder ölig ab, wird aber rasch krystallinisch und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol gereinigt werden.

Dunkelviolette, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 125° liegt. Bei der Analyse wurde nur das addirte Jod durch Titriren mit Thiosulfat bestimmt; man löst in Methylalkohol, setzt Jodkalium und Stärkelösung zu und dann bis zur Entfärbung Thiosulfat.

0,2012 g brauchten 5,75 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,01432 J).

	Berechnet	Gefunden
J	40,48	40,92

2,4-Dinitrophenylpyridiniumdichromat,



In der wässrigen Lösung des Pyridiniumchlorids bewirkt Kaliumdichromat eine ölige Fällung, die bald krystallinisch

wird. In heissem Wasser ist das Salz löslich, es krystallisirt in schönen, orangegelben Prismen, welche bei 114—115° unter Zersetzung schmelzen und bei stärkerem Erhitzen heftig verpuffen.

Die Analyse hat keine befriedigenden Resultate ergeben.

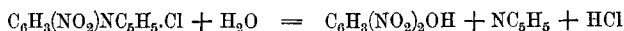
I. 0,4803 g gaben 0,4181 PbCrO₄.

II. 0,3753 g erforderten nach Zusatz von Kaliumjodid und Natriumacetat 30,4 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,01234 J).

	Berechnet für	Gefunden	
	(C ₁₁ H ₅ N ₃ O ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	I.	II.
Cr	14,71	14,05	13,68

Spaltung des Dinitrophenylpyridiniumchlorids in Dinitrophenol und Pyridin.

Unter dem Einflusse von Wasser zersetzt sich das Pyridiniumsalz bei 150—160° in *Dinitrophenol*, *Pyridin* und *Salzsäure*. Die Spaltung, welche nach der Gleichung:

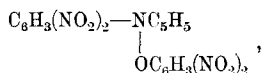


verläuft, ist keine vollständige, es bleibt viel Pyridiniumbase unverändert, ein kleiner Theil verbindet sich auch mit dem *Dinitrophenol* zu einem schwer löslichen Salze, welches sich ausscheidet. Leichter und vollständiger erfolgt diese hydrolytische Spaltung bei Gegenwart von Salzen schwacher Säuren, z. B. der Essigsäure oder der salpetrigen Säure. Hier bilden sich jedenfalls zunächst die Pyridiniumsalze dieser Säuren und diese werden dann hydrolytisch zerlegt.

Löst man z. B. gleiche Mengen des Pyridiniumsalzes und Natriumacetats in der zehnfachen Menge Wasser und erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade, so tritt bald Abscheidung bräunlicher Flocken ein, und beim Erkalten scheiden sich in reichlicher Menge gelbe Nadeln des oben erwähnten Salzes ab. Viel leichter noch erfolgt die hydrolytische Spaltung bei Gegenwart von Natriumnitrit. Man löst einen Theil Pyridiniumsalz in zehn Theilen Wasser, setzt einen Theil Natriumnitrit hinzu und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen; es scheidet sich dann allmählich das *organische Dinitrophenolsalz* in gelben Nadeln ab. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen

gelbe Nadelchen von *Dinitrophenolnatrium*; auf Zusatz von Natronlauge wird Pyridin frei. Man kann die Mischung auch im Wasserbade erwärmen, die Reaction tritt sofort ein.

Das *Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat*,



krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Alkohol in schönen, gelben Nadelchen, welche bei 142—143° schmelzen.

I. 0,2026 g gaben 0,3498 CO₂ und 0,0537 H₂O.

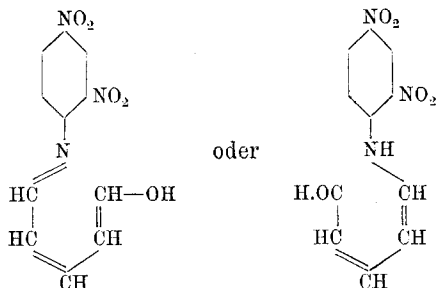
II. 0,2020 g „ 28,6 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₁₁ N ₅ O ₉	I.	II.
C	47,53	47,10	—
H	2,58	2,97	—
N	16,35	—	16,47

Von Salzsäure wird das Salz sofort unter Abscheidung von *Dinitrophenol* (117° Schmelzp.) zersetzt; umgekehrt kann es aus dem quaternären Pyridinsalze durch Fällen mit Dinitrophenolnatrium dargestellt werden⁴⁾.

Einwirkung von Alkali auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Rothe Verbindung, C₆H₃(NO₂)₂—NC₅H₆O,



Die Einwirkung von Alkali, von Soda und von Ammoniak auf das Pyridinsalz führt, wie schon hervorgehoben worden ist,

⁴⁾ Auch durch *Pikrinsäure* wird das Dinitrophenylpyridinchlorid gefällt, das Pikrat scheidet sich in gelben Flocken aus, welche

zu einer rothen Verbindung von der Zusammensetzung der freien Ammoniumbase. Die Constitution dieser Verbindung hat noch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden können, am wahrscheinlichsten erscheinen uns vorläufig die beiden obigen Formeln.

Die Darstellung der Verbindung gelingt am leichtesten mit Soda: *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* wird in zehn Theilen Wasser gelöst und so lange Sodalösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; das Gemisch bleibt dann stehen, bis der anfangs schmutzig braune und dick aufgequollene Niederschlag krystallinisch und dunkelroth geworden ist; er wird dann abfiltrirt, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus heissem Aceton umkrystallisirt, wenn nöthig, unter Zusatz von etwas Thierkohle. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Aus Aceton krystallisirt das *rothe Alkaliproduct* in schönen, tief rothen, anscheinend rhombischen Kryställchen, welche unter starker Zersetzung — Abspaltung von Pyridin — bei 180° schmelzen. In Alkohol, Chloroform, Benzol ist die Verbindung auch in der Hitze schwer löslich, in Aether fast unlöslich; Aceton und Eisessig lösen in der Kälte nur geringe Mengen auf, grösser ist die Löslichkeit in der Siedehitze. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit tiefrother Farbe ohne Veränderung, auch concentrirte Salzsäure wirkt lösend, beim Erwärmen tritt rasch Zersetzung ein. (Vergl. unten.) Ziemlich leicht löst sich die Verbindung in heissem Essigsäureanhydrid, beim Erkalten scheiden sich schöne rothe Nadeln ab, welche allmählich in dicke, orangegelbe Krystalle übergehen.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

- I. 0,2016 g gaben 0,3725 CO_2 und 0,0698 H_2O .
- II. 0,1814 g „ 0,3314 CO_2 „ 0,0628 H_2O .
- III. 0,1001 g „ 14 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.
- IV. 0,1988 g „ 27,2 ccm Stickgas bei $9,6^{\circ}$ und 750 mm Druck.

beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. $147-148^{\circ}$ geben.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_5$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	50,16	50,40	49,81	—	—
H	3,45	3,85	3,87	—	—
N	16,00	—	—	16,41	16,25

II und IV nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aceton.

In verdünntem kaltem Alkali ist die rothe Verbindung kaum löslich, beim Erwärmen geht sie mit dunkelvioletter Farbe in Lösung, scheidet sich aber in der Kälte wieder ab. Erwärmt man die alkalische Lösung einige Zeit, so tritt Farbenumschlag ein, die Lösung wird schmutzig braun und scheidet beim Erkalten wenig oder keine unveränderte Substanz aus; beim Ansäuern tritt Fällung eines braunschwarzen Körpers ein.

Verdünntes alkoholisches Kali löst die rothe Verbindung sehr leicht. Die Lösung ist ebenfalls dunkelviolett gefärbt, beim längeren Stehen oder beim Erwärmen tritt auch hier Farbenumschlag ein; näher verfolgt sind diese Reactionen noch nicht⁵⁾.

Sehr charakteristisch für die rothe Verbindung ist, dass sie von Salzsäure bei *Ausschluss von Wasser* wieder in das ursprüngliche *Pyridiniumsalz* zurückverwandelt wird, während wässrige Salzsäure vorzugsweise Spaltung unter Bildung von *Dinitranilin* herbeiführt. Eine Abspaltung von Dinitranilin erfolgt auch unter dem Einflusse von primären und secundären aromatischen Aminen; Phenylhydrazin reagirt dagegen unter Austritt von Wasser mit der rothen Verbindung. Diese verschiedenen Reactionen, welche zum Theil auch mit dem ursprünglichen Ammoniumsalze ausgeführt werden können, sind

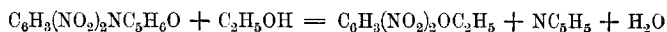
⁵⁾ Die Löslichkeit der rothen Verbindung in Alkali dürfte wohl ebenso wie die vom Trinitrobenzol oder vom Dinitranilin auf dem Vorhandensein der Nitrogruppe beruhen. Das Dinitranilin löst sich in warmer verdünnter Natronlauge mit violettrother Farbe auf, beim Erkalten scheidet es sich wieder ab.

in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben worden, ebenso auch die Einwirkung von Chlor und Brom.

Verschiedene Oxydationsversuche, welche mit der rothen Verbindung in der Hoffnung angestellt wurden, den Rest C_5H_5 des Pyridins in eine fassbare Verbindung überzuführen, haben keine besonderen Resultate ergeben. In essigsaurer Lösung wirkt Chromsäure energisch ein, es entweicht Kohlensäure und die grüne Lösung giebt auf Zusatz von Wasser eine Ausscheidung von *Dinitranilin*. Aehnlich wirkt eine zehnprocentige wässrige Chromsäurelösung, der etwas Salzsäure zugesetzt ist; beim Erwärmen tritt lebhaft Kohlensäureentwicklung ein, während sich *Dinitranilin* ausscheidet. Auch Permanganat wirkt bei Gegenwart von etwas Alkali rasch ein, das einzig fassbare Product war *Dinitranilin*. Sehr heftig verläuft die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure (1,51); es findet weitgehende Oxydation, oft unter lebhafter Feuererscheinung statt.

Auch die Versuche, Jodmethyl an die rothe Verbindung anzulagern⁶⁾, sind erfolglos geblieben; erhitzt man mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 100°, so erhält man neben etwas des quarternären Salzes und anderen Substanzen in reichlicher Menge *Dinitranilin*; ein Reactionsverlauf, der wohl auf Bildung von Jodwasserstoff zurückzuführen ist, der ähnlich wirken muss, wie Salzsäure.

Einwirkung von Alkohol. Bei andauerndem Kochen mit Aethylalkohol geht die rothe Verbindung, wie Spiegel gefunden hat⁷⁾, in den *Aethyläther* des *Dinitrophenols* über. Wir können diese Beobachtung bestätigen und haben auch das gleichzeitig entstehende Pyridin nachweisen können. Ganz glatt verläuft die Reaction, welche durch die Gleichung:



⁶⁾ Die eine der beiden oben gegebenen Formeln lässt die Möglichkeit der Addition zu, es hätten 2 Mol. CH_3J in Wirkung treten können.

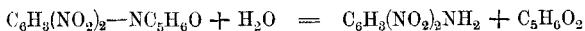
⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3021 (1901).

ausgedrückt werden kann, indessen nicht; bei unseren Versuchen bildete sich immer ein Nebenproduct, das in kleinen, bräunlichrothen Blättchen krystallisirte und sich mit tiefrother Farbe in Eisessig löste; die Natur der Verbindung hat nicht aufgeklärt werden können.

Einwirkung von Salzsäure auf die rothe Verbindung.

Wird bei der Einwirkung von Salzsäure das Wasser ausgeschlossen, so geht das rothe Alkaliproduct fast quantitativ wieder in *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* über. Man wendet eine Lösung von Salzsäuregas in Eisessig an und erhitzt so lange im geschlossenen Rohre im Wasserbade, bis die anfangs tief rothe Lösung farblos geworden ist. Dann wird mit Wasser verdünnt, wenn nöthig filtrirt und im Wasserbade möglichst weit eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Man erhält das *ursprüngliche Pyridiniumsalz* mit seinen charakteristischen Eigenschaften; die Bildung von Dinitranilin konnte nicht nachgewiesen werden⁸⁾.

Lässt man dagegen wässrige Salzsäure — concentrirte oder mässig verdünnte — auf den rothen Körper einwirken, so verläuft die Reaction in anderer Weise, nur ein kleiner Theil des rothen Körpers verwandelt sich in das Ammoniumsalz zurück, der grösste Theil unterliegt einer Spaltung in *Dinitranilin* und eine Verbindung, welche wir nicht haben isoliren können; sie muss nach der Formel $C_5H_6O_2$ zusammengesetzt sein. Die Reaction würde dann nach der Gleichung:



erfolgen.

Die Concentration der Säure ist nicht ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaction, mit concentrirter Salzsäure (1,17 spec. Gew.) tritt sie beim Erhitzen rasch ein, die Lösung wird nahe-

⁸⁾ Wirkt Bromwasserstoff-Eisessig in derselben Weise auf die rothe Verbindung ein, so entsteht das oben beschriebene Dinitrophenylpyridiniumbromid.

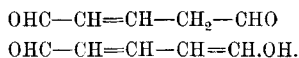
zu farblos und scheidet auf Zusatz von Wasser fast reines *Dinitranilin* ab, die Menge desselben ist aber geringer⁹⁾, als wenn eine verdünntere Säure angewendet wird.

Die besten Resultate haben wir erhalten, als die concentrirte Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und auf 1 g der rothen Substanz 6 ccm dieser Säure verwendet wurden; man kocht bis alles in Lösung gegangen und die Farbe der Lösung bräunlich gelb geworden ist, verdünnt mit Wasser und lässt erkalten.

Die Ausbeute beträgt gegen 80 pC. der berechneten. Das nebenbei entstandene Pyridiniumsalz kann man durch Abdampfen der salzsauren Lösung gewinnen, durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Thierkohle und Fällen mit Aether lässt es sich reinigen.

Bei der Spaltung des rothen Körpers mit Salzsäure macht sich stets ein eigenartiger an Bittermandelöl erinnernder Geruch bemerkbar, der vielleicht der Verbindung $C_5H_6O_2$ eigen ist, aber auch durch ein Nebenproduct veranlasst sein kann.

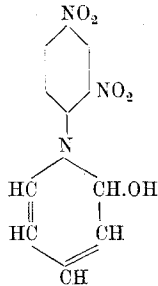
Was die Verbindung $C_5H_6O_2$ angeht, so betrachten wir sie als den Aldehyd der Glutaconsäure resp. als dessen tautomere Form¹⁰⁾:



Eine andere Auffassung erscheint kaum möglich, wenn der *rothen Verbindung* thatsächlich eine der beiden oben gegebenen Formeln zukommt. Aber auch dann, wenn diese Verbindung die Pseudoform der Ammoniumbase sein sollte,

⁹⁾ Aus je 1 g des rothen Körpers wurden beim Erhitzen mit 4 ccm concentrirter Salzsäure 0,48 g und 0,49 g Dinitranilin erhalten, also 70 pC. der berechneten Menge.

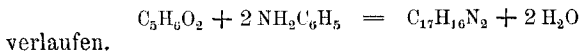
¹⁰⁾ Die Formel auf Seite 366, **330** enthält ein CH zu viel.



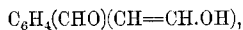
wird man, wie ohne Weiteres ersichtlich ist, diese Auffassung geltend machen können. Möglich ist allerdings, dass ein solcher Aldehyd nicht bestehen kann, sondern sofort in eine ringförmige Verbindung übergeht.

Ueberführung des Spaltungsproductes $C_5H_6O_2$
in das Dianilid, $C_{17}H_{16}N_2$.

Wie schon hervorgehoben wurde, ist es bis jetzt nicht gelungen, die bei der Spaltung des rothen Alkaliproductes neben dem Dinitranilin entstehende Verbindung zu fassen oder in ein einfaches, leicht abzuscheidendes Derivat überzuführen¹¹⁾. Mit Hülfe von *Anilin* lässt sich aber aus der sauren, vom Dinitranilin abfiltrirten Flüssigkeit ein *Dianilid*, $C_{17}H_{16}N_2$, abscheiden, dessen Bildung als ein Beweis für das Vorhandensein einer Verbindung $C_5H_6O_2$ angesehen werden kann. Die Reaction würde dann nach der Gleichung:



¹¹⁾ Leichter dürfte es sein, mit Hülfe von Chinolinderivaten zum Ziele zu gelangen; ich habe deshalb schon vor längerer Zeit versucht, *Chinolin* und *Isochinolin* mit Dinitrochlorbenzol in quaternäre Verbindungen überzuführen; der Erfolg war gering. Neuere Versuche zeigen aber, dass das *Isochinolin* mit der Dinitroverbindung reagirt. Das entstandene Salz wird durch Alkali in eine rothe, sehr schön krystallisirende Verbindung übergeführt, genau wie das Pyridiniumsalz. Weitere Versuche werden wohl ergeben, ob es möglich ist, auf diese Weise zu einer Verbindung,



zu gelangen.

Dasselbe *Dianilid* entsteht bei der Einwirkung von *Anilin* auf das *Alkaliproduct* und auf das *Pyridiniumsalz* (vergl. unten).

Die Spaltung des rothen Alkaliproductes für den hier in Rede stehenden Zweck wird am besten unter Zusatz von Eisessig vorgenommen, sie geht dann weniger weit, es wird mehr Pyridiniumsalz zurückgebildet, als wenn man auf die oben angegebene Weise verfährt, aber das erhaltene *Dianilid* ist bedeutend reiner. Sehr gute Resultate wurden auf die folgende Weise erhalten: 1 g des rothen Alkaliproductes wird mit 4 ccm Eisessig und 4 ccm concentrirter Salzsäure gekocht, bis die rothe Lösung auf Zusatz von Wasser gelbes Dinitranilin abscheidet, was nach sehr kurzer Zeit der Fall ist. Man lässt dann erkalten, fügt 15 ccm Wasser zu, filtrirt, wäscht mit 5 ccm Wasser nach und setzt zum Filtrate 3 ccm Anilin. Die Abscheidung des *Dianilids* in Form des salzsauren Salzes erfolgt rasch, man erhält 0,25 g neben 0,25—0,3 g Dinitranilin. Dass das so erhaltene *Dianilid* nicht aus regenerirtem Pyridiniumsalz stammt, lässt sich leicht zeigen. Als 1 g Pyridiniumsalz in 30 ccm Wasser, 4 ccm Eisessig und 4 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und dann mit 3 ccm Anilin versetzt wurde, trat keine Abscheidung des rothen *Dianilidsalzes* ein; ebenso wenig als auf einen Theil Pyridiniumsalz 20 Theile Wasser, vier Theile Eisessig, vier Theile Salzsäure und vier Theile Anilin angewendet wurden.

Zur Reinigung wurde das *salzsaure Dianilid* aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; es stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem auf andere Weise dargestellten überein.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei 45—50° getrocknet.

I. 0,1305 g gaben 11 ccm Stickgas bei 11° und 754 mm Druck.

II. 0,1112 g „ 0,0554 AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3Cl$	Gefunden	
		I.	II.
N	9,86	9,97	—
Cl	12,45	—	12,32

Einwirkung von Chlor und von Brom auf die rothe Verbindung.

Die Einwirkung von Halogen auf das *rothe Alkaliproduct* ist in der Erwartung untersucht worden, Additionsproducte zu erhalten, aus denen durch Spaltung Halogenderivate der fraglichen Verbindung $C_5H_6O_2$ entstehen konnten. In der That bilden sich Additionsproducte, sie sind aber wenig charakteristisch und haben bei der Spaltung nicht das gewünschte Resultat ergeben.

Die *Einwirkung von Chlor* vollzieht sich rasch bei Gegenwart von Eisessig (fünf Theilen), die rothe Verbindung geht mit gelber Farbe in Lösung und auf Zusatz von Wasser fällt ein schön gelber Körper aus, der sich nicht umkrystallisiren liess. Er ist in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Benzol schwer löslich, verschmiert aber beim Kochen damit. Zur Reinigung wurde die Verbindung einige Mal in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Man erhält ein amorphes, stark elektrisches Pulver, beim Erhitzen sintert es bei 65° zusammen, beginnt unter Bräunung bei 95° zu schmelzen und zersetzt sich vollständig bei $98\text{---}100^\circ$.

Zur Analyse wurde bei 40° im luftverdünnten Raume getrocknet. Die erhaltenen Werthe stimmen annähernd für die Formel $C_{11}H_{10}Cl_3N_3O_5$, was einer Addition von einem Mol. HCl und einem Mol. Cl entsprechen würde, die Salzsäure müsste durch eine Nebenreaction entstanden sein.

I.	0,1650 g	gaben	0,2001 CO_2	und	0,0410 H_2O .
II.	0,1888 g	„	0,2313 CO_2	„	0,0482 H_2O .
III.	0,1800 g	„	16,4 ccm Stickgas	bei $12,5^\circ$	und 748 mm Druck.
IV.	0,2402 g	„	21,9 ccm	„	$12,5^\circ$ „ 748 mm Druck.
V.	0,1568 g	„	0,1900	AgCl.	
VI.	0,1534 g	„	0,1857	AgCl.	

Berechnet für		Gefunden					
$C_{11}H_{10}Cl_3N_3O_5$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	35,63	33,08	33,42	—	—	—	—
H	2,72	2,87	2,86	—	—	—	—
N	11,37	—	—	10,63	10,64	—	—
Cl	28,70	—	—	—	—	29,96	29,80

In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung mit brauner Farbe, durch Salzsäure fällt sie wieder aus. Gegen Salzsäure ist sie sehr beständig, erst bei 130—140° tritt Zersetzung ein, dann aber unter Abscheidung kohligter Substanzen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorproduct mit tiefrother Farbe unter Entwicklung von Salzsäure und Chlor; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein hellrother Körper ab, aus dem in geringer Menge eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten werden konnte; sie ist chlorreicher wie die ursprüngliche Substanz, die Analyse stimmt annähernd auf die Formel: $C_{11}H_{10}Cl_5N_3O_5$.

Die *Einwirkung von Brom* verläuft in Eisessiglösung wie die von Chlor, man erhält einen gelben, amorphen Körper, der in seinem Verhalten der Chlorverbindung gleicht; er sintert bei 80—90° zusammen, beginnt bei 95° zu schmelzen und zersetzt sich bei 110°.

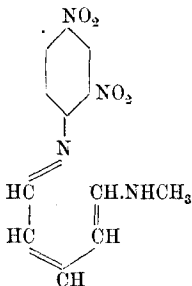
Eine Brombestimmung des durch Umfällen gereinigten Productes ergab 45,43 pC. Br, was annähernd für eine Tribromverbindung, der Chlorverbindung entsprechend, stimmen würde (47,58 berechnet).

In verschiedenen anderen Lösungsmitteln — Alkohol, Aether, Chloroform — wirkt *Brom* auf das *rothe Alkaliproduct* gleichzeitig spaltend ein, neben Bromproducten erhält man *Dinitroanilin*, die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber so unerfreuliche, dass wir ihre Untersuchung aufgegeben haben.

Einwirkung von Aminen auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

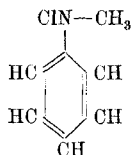
Durch verschiedene Amine lässt sich, worauf schon im allgemeinen Theile hingewiesen wurde, eine *vollständige Spaltung* des *Pyridinringes* unter Bildung von *Dinitranilin* erreichen. Bei den aromatischen Aminen, dem Anilin und seinen Homologen, sowie auch beim Methyl- und Aethylanilin geht die Reaction sofort zu Ende, Zwischenproducte haben bis jetzt nicht beobachtet werden können. Anders ist es bei den aliphatischen Aminen — primären und secundären —, hier findet

zunächst keine Abspaltung von Dinitranilin statt, es entstehen Verbindungen, welche dem oben beschriebenen Alkaliproducte entsprechen, an Stelle von Sauerstoff oder Hydroxyl enthalten sie einen Aminrest. Die mit *Methylamin* entstehende Verbindung, welche als tief rothes, salzsaures Salz erhalten wird, kann durch die Formel:



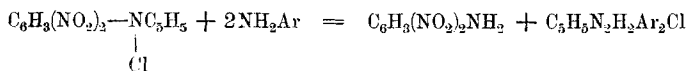
ausgedrückt werden.

Bei weiterer Einwirkung von Methylamin wird das rothe Salz zersetzt, *Dinitranilin* scheidet sich ab und die Lösung enthält *Methylpyridiniumchlorid*,



Aehnlich sind die Erscheinungen, wenn *Dimethylamin* auf das *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* einwirkt; die neben Dinitroanilin entstehende Base scheint aber complicirter Natur zu sein; es wäre nicht unmöglich, dass die mit den *secundären Basen* gemachten Beobachtungen nicht in Uebereinstimmung ständen mit den bisherigen theoretischen Annahmen. Die Untersuchungen sind aber noch nicht abgeschlossen, so dass ich mich mit dieser kurzen Andeutung begnügen muss.

Eingehend untersucht ist vorläufig nur die Einwirkung *primärer aromatischer Amine*, sie verläuft nach der Gleichung:

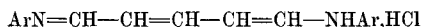


Die neben dem *Dinitranilin* entstehenden Verbindungen sind *salzsaure Salze einsäuriger Basen*, sie sind intensiv gefärbt und werden durch Alkali oder Ammoniak unter Abscheidung der freien Basen zersetzt.

Auch das oben beschriebene rothe Alkaliprodukt wird durch primäre aromatische Amine leicht zerlegt; es spaltet sich *Dinitranilin* ab, und auf Zusatz von Salzsäure erhält man die gleichen Producte wie aus dem Pyridiniumsalze.

In analoger Weise wie die Monamine reagiren, nach einem vorläufigen Versuche mit *Diamidodiphenylmethan* zu urtheilen, die aromatischen Amine, welche 2 NH_2 -Gruppen enthalten; auch hier treten 2 Mol. in Reaction. Die Spaltung des Pyridiniumsalzes lässt sich auch mit substituirten Aminen hervorrufen, so z. B. mit p- und m-Chloranilin; o-Chloranilin reagirt ebenfalls, ein Dianilid hat aber nicht isolirt werden können. Dichloranilin (1:2:4) ist ohne Einwirkung, ebenso o-, m- und p-Nitranilin.

Die Constitution der mit aromatischen Aminen entstehenden Verbindungen ist bereits in der Einleitung besprochen worden, wir halten diese Verbindungen für Derivate der *tautomeren Formen* des *Glutaconsäurealdehyds*, entsprechend der allgemeinen Formel:



und vergleichen sie mit den von Claisen studirten Verbindungen¹²⁾.

Die gleichen Verbindungen entstehen, wie dieses schon oben erwähnt worden ist, wenn das aus der rothen Verbindung erhaltene Spaltungsproduct ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) mit Arylaminen zusammengebracht wird, eine Bildungsweise, welche mit der obigen Formel in gutem Einklange steht.

Auch die Spaltung der *Diarylaminverbindungen* in *Arylamine* und *Arylpyridiniumchloride* lässt sich mit der gegebenen Formel leicht erklären. (Vergl. den allgemeinen Theil.)

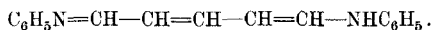
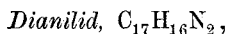
¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3667 (1903).

Die auf die angegebene Weise aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid mit Anilin, o-, m- und p-Toluidin, Xylidin u. s. w. erhaltenen, zum Theil sehr schönen salzsauren Verbindungen besitzen den Charakter von Farbstoffen, dürften aber wohl an Echtheit zu wünschen übrig lassen. Sie sind meistens intensiv roth gefärbt, einige existiren aber auch in einer blauvioletten Form. Die rothe Form pflegt beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu entstehen, beim Trocknen und beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder durch Behandeln mit Aceton geht sie in die blauviolette Modification über. Sehr charakteristisch ist in dieser Beziehung die *p-Chloranilinverbindung*.

Einige dieser Verbindungen enthalten augenscheinlich Wasser oder auch Alkohol und dürfte darin die Ursache der erwähnten Erscheinungen zu suchen sein, bei anderen könnte es sich um Dimorphismus handeln.

Beim Erhitzen der salzsauren Salze bis zum Schmelzen tritt Zersetzung ein; der Schmelzpunkt ist je nach der Art des Erhitzens verschieden, er wird leicht zu hoch gefunden.

Die *freien Basen* krystallisiren in der Regel in schönen, glänzenden, gelben Blättchen oder orangefarbenen Nadeln, unter Umständen zersetzen sie sich leicht; einige haben bis jetzt nur ölig erhalten werden können.



Zur Darstellung des *salzsauren Salzes* erwärmt man einen Theil Dinitrophenylpyridiniumchlorid mit fünf Theilen Alkohol und einem Theil Anilin so lange im Wasserbade, bis sich aus der tiefrothen Flüssigkeit Krystalle abscheiden und das Ganze anfängt, breiartig zu werden. Man rührt dann nach dem Erkalten mit fünf Theilen warmem Aceton gut durch, setzt einen Theil concentrirte Salzsäure zu, saugt nach einiger Zeit die ausgeschiedenen rothen Krystalle ab und wäscht zur Entfernung der letzten Antheile von *Dinitranilin* mit warmem Aceton nach

oder zieht damit aus. Auf diese Weise wird das *salzsaure Salz* in schönen Krystallen erhalten, es ist nahezu rein und braucht für viele Zwecke nicht umkrystallisirt zu werden. Die Ausbeute beträgt bis zu 90 pC. der berechneten.

Man kann die Einwirkung des Anilins auch ohne Lösungsmittel vor sich gehen lassen. Auf einen Theil Pyridinsalz, welches sehr fein gepulvert sein muss, werden zwei Theile Anilin angewendet, das Gemisch gut durchgerührt und dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Allmählich erstarrt das Ganze zu einer fast harten Masse, die mit Aceton ausgewaschen wird. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction, zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Die Ausbeute ist gut.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Methylalkohol oder 50 procentiger Aethylalkohol; man kocht das erhaltene Rohproduct mit 25—30 Theilen des Lösungsmittels am umgekehrten Kühler, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheiden sich etwa zwei Drittel der gelösten Substanz aus, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen oder durch Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure und Wasser zur Abscheidung gebracht.

Das *salzsaure Dianilid*, $C_{17}H_{16}N_2, HCl$, krystallisirt aus heissem Methyl- oder verdünntem Aethylalkohol in schönen, prachtvoll rothen, glänzenden Nadeln. Die Löslichkeit ist keine sehr grosse, sie ist aber ausreichend, um auch das Umkrystallisiren grösserer Mengen zu ermöglichen. Die kalten alkoholischen Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser kein salzsaures Salz aus; auf Zusatz von etwas Salzsäure tritt sofort Abscheidung in feinen, rothen Nadeln ein. Auch aus heissem Eisessig lässt sich das Salz leicht umkrystallisiren, doch bietet dieses Lösungsmittel keine besonderen Vortheile; von Wasser, Aether, Aceton wird das salzsaure Dianilid kaum gelöst, concentrirte Schwefelsäure löst es fast farblos auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das *schwefelsaure Salz* in dicken, rothen Flocken aus.

Der Schmelzpunkt der aus heissem Methylalkohol abgetrennten Nadeln liegt bei 141—142°; beim Trocknen im luftverdünnten Raume bei 40—50° geben die Nadeln Wasser resp. Alkohol ab, werden dunkelviolett und schmelzen dann höher. Auch durch längeres Behandeln mit Aceton lässt sich die Umwandlung in die violette Form erreichen; man erhält kleine, gut ausgebildete, flächenreiche Kryställchen, welche im auffallendem Lichte blaviolett, im durchfallenden dunkelroth erscheinen; werden diese Krystalle mit Methylalkohol übergossen, so nehmen sie wieder eine rothe Farbe an. Beim Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol erhält man die violette Form nicht, es scheiden sich in geringer Menge dicke, dunkelrothe Nadeln ab. Die gleiche Form bildet sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—144°.

Zur Analyse wurde im Vacuum bei 45° getrocknet.

- I. 0,1032 g gaben 0,2700 CO₂ und 0,0594 H₂O.
 II. 0,1018 g „ 0,2682 CO₂ „ 0,0588 H₂O.
 III. 0,2045 g „ 17 ccm Stickgas bei 14° und 758 mm Druck.
 IV. 0,2123 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 12,5° und 751,5 mm Druck.
 V. 0,2218 g „ 0,1107 AgCl.
 VI. 0,2166 g „ 0,1092 AgCl.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ N ₂ Cl	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	71,67	71,35	71,86	—	—	—	—
H	6,02	6,44	6,46	—	—	—	—
N	9,86	—	—	9,86	9,85	—	—
Cl	12,45	—	—	—	—	12,34	12,46

Der Verlust beim Trocknen betrug 6,08 pC., was einem Mol. H₂O entsprechen würde (ber.: 5,95).

Das *salzsaure Salz* zersetzt sich leicht in *Anilin* und *Phenylpyridiniumchlorid*, schon bei längerem Erhitzen auf 100° macht sich die Spaltung bemerkbar, es tritt starker Geruch nach Anilin auf; rasch erfolgt die Zersetzung bei der Schmelztemperatur. Auch durch Kochen mit Salzsäure kann die Spaltung herbeigeführt werden, ebenso beim Erhitzen mit Anilin.

Wird das salzsaure Salz in methylalkoholischer Lösung mit Brom behandelt, so bildet sich *Tribromanilin* und *Tribromphenylpyridiniumperbromid*.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{17}N_2)_2PtCl_6$. In heisser alkoholischer Lösung durch Fällen mit Platinchlorid dargestellt und zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Rothbraunes, krystallinisches Pulver, bei 179—180° unter Schwarzfärbung schmelzend.

- I. 0,2086 g gaben 0,3426 CO₂ und 0,0776 H₂O.
 II. 0,2300 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 12° und 758 mm Druck.
 III. 0,2130 g „ 0,2058 AgCl.
 IV. 0,2829 g „ 0,0608 Pt.

	Berechnet für C ₃₄ H ₃₄ N ₄ PtCl ₆	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	45,04	44,80	—	—	—
H	3,78	4,16	—	—	—
N	6,20	—	6,87	—	—
Cl	23,48	—	—	23,89	—
Pt	21,50	—	—	—	21,49

Polyjodid, C₁₇H₁₇N₂J₃. In alkoholischer Lösung dargestellt und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Lange, blau-graue Nadeln vom Schmelzp. 163°.

0,1362 g gaben mit Kalk geglüht 0,1512 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	60,43	59,98

Bromwasserstoffsäures Salz, C₁₇H₁₇N₂Br. In der für das salzsaure Salz angegebenen Weise aus Dinitrophenylpyridiniumbromid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol oder verdünntem Weingeist gereinigt.

Aus Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung schön rothe, glänzende Nadeln, die beim Trocknen im Vacuum violett werden; aus heissem Eisessig krystallisirt sie in dicken, langen, tiefrothen Nadeln, welche sich in der Eisessiglösung langsam in kleine, gut ausgebildete, anscheinend monokline Krystalle umwandeln. Im durchfallenden Lichte erscheinen diese Krystalle granatroth, im auf-

fallenden stahlblau. Beim Uebergiessen mit Methylalkohol werden sie wieder roth. Der Schmelzpunkt liegt bei 167°.

Zur Analyse wurde im Vacuum bei 50° getrocknet.

- I. 0,2158 g gaben 0,4851 CO₂ und 0,1087 H₂O.
 II. 0,2556 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 9,5° und 743 mm Druck.
 III. 0,2153 g „ 0,1223 AgBr.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ N ₂ Br	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	61,98	61,32	—	—
H	5,21	5,64	—	—
N	8,53	—	8,84	—
Br	24,28	—	—	24,17

Die *freie Base* C₁₇H₁₆N₂ lässt sich leicht darstellen. Man vertheilt das salzsaure Salz in viel Aceton oder auch Methylalkohol und setzt vorsichtig verdünnte Natronlauge zu; es tritt rasch Lösung mit gelber oder röthlichgelber Farbe ein, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Base in schönen, gelben, glänzenden Blättchen oder dickeren, mehr bräunlichrothen Nadeln ab. Oft treten beide Formen neben einander auf. Durch Lösen in Aceton oder Methylalkohol und Zusatz von Wasser kann die Verbindung gereinigt werden, man erhält dann meistens die gelben Blättchen. Die rothbraunen Krystalle lösen sich zunächst mit bräunlicher Farbe, die aber beim Erwärmen oder beim Stehen in Gelb übergeht. Die gelben Blättchen sind wasserhaltig; beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator nehmen sie zuerst eine rothe, dann bräunliche Farbe an, bei längerem Aufbewahren tritt Zersetzung ein, die Verbindung wird immer dunkler, zuletzt fast schwarz.

Die Base schmilzt unter starker Zersetzung bei 85—86°, auch beim Kochen mit Aethylalkohol zersetzt sie sich, weniger empfindlich ist sie gegen Methylalkohol. In Aceton, Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, in Aether schwer, in Benzol und Benzin kaum löslich.

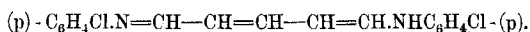
- I. 0,1736 g gaben 0,4888 CO₂ und 0,1023 H₂O.
 II. 0,2020 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 9° und 752 mm Druck.
 III. 0,1462 g „ 0,4318 CO₂ und 0,0873 H₂O.
 IV. 0,1695 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 11° und 723,4 mm Druck.

I und II ist mit frisch dargestellten gelben Blättchen ausgeführt, welche kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet waren, III und IV mit rothbraunen Nadeln, welche bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknet wurden.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{17}H_{16}N_2.H_2O$	$C_{17}H_{16}N_2$	I.	II.	III.	IV.
C	76,63	82,19	76,79	—	80,56	—
H	6,82	6,50	6,29	—	6,68	—
N	10,54	11,32	—	10,84	—	11,41

Eine *Acetylverbindung* hat nicht erhalten werden können, auch nicht aus dem salzsauren Salze durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es tritt schon in der Kälte Reaction ein, aber die erhaltenen Producte sind ölig und nicht zum Krystallisiren zu bringen.

p-Dichlordianilid, $C_{17}H_{14}Cl_2N_2$,



Das *salzsaure Salz* wird in derselben Weise mit *p*-Chloranilin dargestellt, wie die chlorfreie Verbindung. Die Reaction geht in alkoholischer Lösung sehr rasch vor sich und das Ganze erstarrt bald zu einem Brei von rothen Nadeln, welche nach dem Ausziehen mit Aceton aus heissem Methylalkohol oder verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das *salzsaure Dichlordianilid*, $C_{17}H_{14}Cl_2N_2.HCl$, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das salzsaure Dianilid; aus heissem Methylalkohol oder wasserhaltigem Aethylalkohol krystallisirt es in schönen rothen Nadeln; beim Erhitzen gehen diese in die blauviolette Form über. Aus heissem absolutem Alkohol erhält man gut ausgebildete, compacte Krystalle von monoklinem Habitus, welche im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden granatroth erscheinen; aus heissem Eisessig krystallisiren zunächst rothe Nadeln, die sich langsam in blaue Krystalle umwandeln. Auch durch Behandeln der rothen Nadeln mit Aceton bildet sich die blaue Form, die Umwandlung erfolgt

viel rascher, wie bei dem Dianilid, man erhält kleine, gut ausgebildete Prismen, welche schönen Dichroismus zeigen. Beim Uebergiessen mit wasserhaltigem Alkohol tritt wieder Rothfärbung ein. Beide Formen schmelzen unter Zersetzung bei 143° , die rothen Nadeln unter vorheriger Blaufärbung.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei 50° getrocknet.

- I. 0,3450 g gaben 23,38 cem Stickgas bei $10,5^{\circ}$ und 754 mm Druck.
 II. 0,1345 g „ 0,1360 AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Cl_3$	Gefunden	
		I.	II.
N	7,94	8,04	—
Cl	30,08	—	29,96

In seinem allgemeinen Verhalten gleicht das *salzsaure Dichloranilid* der chlorfreien Verbindung; es lässt sich leicht in *p-Chloranilin* und *p-Chlorphenylpyridiniumchlorid* spalten. Mit Platinchlorid giebt es ein braunrothes Platindoppelsalz.

Die *freie Base* $C_{17}H_{14}Cl_2N_2$ ist beständiger, wie die chlorfreie Verbindung. Zur Darstellung übergiesst man das salzsaure Salz mit viel Aceton und setzt die zur Zersetzung ausreichende Menge von verdünnter Natronlauge zu. Beim Umrühren tritt mit hellrother Farbe Lösung ein, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Base in rothbraunen Blättchen oder Nadeln ab, welche durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden können. Unter gewissen Umständen erhält man auf diese Weise die Base im wasserhaltigen Zustande, namentlich wenn die Lösungen stark verdünnt sind und auf einmal viel Wasser zugesetzt wird, es scheiden sich dann gelbe, glänzende Nadeln ab. Meistens aber krystallisirt die Base in gelb- oder braunrothen, dickeren Blättchen oder Nadeln, die kein Wasser enthalten.

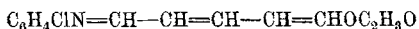
In Aceton ist die Verbindung leicht löslich, weniger leicht löst sie sich in Methyl- und Aethylalkohol, in Aether ist sie schwer löslich; sie schmilzt unter starker Zersetzung bei 108° bis 110° , zersetzt sich beim Kochen mit Aceton, Methyl- und

Aethylalkohol und lässt sich auf die Dauer nicht aufbewahren, unter Dunkelfärbung findet allmählich Zersetzung statt. Mit concentrirter Salzsäure entsteht das blaue salzsaure Salz.

- I. 0,1534 g gaben 0,3400 CO₂ und 0,0704 H₂O.
 II. 0,1636 g „ 0,1392 AgCl.
 III. 0,1618 g „ 0,3831 CO₂ und 0,0680 H₂O.
 IV. 0,1514 g „ 11,8 cem Stickgas bei 11,50° und 752 mm Druck.
 I und II gelbe Nadelchen, kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet, wodurch sie etwas röthlich wurden. III und IV gelbrothe Nadeln, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

	Berechnet für		Gefunden			
	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ .H ₂ O	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	I.	II.	III.	IV.
C	60,88	64,31	60,46	—	64,57	—
H	4,81	4,44	5,14	—	4,70	—
N	8,38	8,85	—	—	—	9,17
Cl	21,12	—	—	21,04	—	—

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Eine Acetylierung der Base ist nicht gelungen, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid führt sofort Spaltung des Moleküls herbei. Man erhält *p*-Chloracetanilid und eine zweite Acetylverbindung, welche der Formel:



entsprechen dürfte.

Das *salzsaure Salz* der Base wird mit der nöthigen Menge wasserfreiem Natriumacetat gemischt und Essigsäureanhydrid zugesetzt. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte, man lässt kurze Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und krystallisirt aus heissem Benzol um. Es scheidet sich zuerst das *p*-Chloracetanilid ab, welches, durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, farblose Nadeln vom Schmelzpt. 177—178° bildet. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein aus *p*-Chloranilin zum Vergleich hergestelltes Präparat.

0,2024 g gaben 0,4194 CO₂ und 0,0883 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₈ NCIO	
C	56,62	56,55
H	4,75	5,16

Die in Benzol leicht lösliche *zweite Acetylverbindung* wird nach dem Verdunsten des Benzols aus heissem Benzin-Benzol oder aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kleine Blättchen oder farblose Tafeln vom Schmelzpt. 129°; in Eisessig und in Benzol ist die Verbindung sehr leicht löslich, auch in Alkohol löst sie sich leicht.

I. 0,2373 g gaben 0,5500 CO₂ und 0,1040 H₂O.

II. 0,1288 g „ 0,0743 AgCl.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ NCIO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	62,50	63,21	—
H	4,85	4,95	—
Cl	14,21	—	14,26

Die Verbindung verdient eine genauere Untersuchung, gelingt es, sie zu verseifen, so wird man vielleicht weitere Aufschlüsse über das schon erwähnte Spaltungsproduct C₆H₆O₂ erhalten; vorläufig haben wir nur feststellen können, dass durch Anilin oder p-Chloranilin der Essigsäurerest verdrängt wird. Mit p-Chloranilin erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück.

m-Dichlordianilid, C₁₇H₁₄Cl₂N₂,

(m)-C₆H₄ClN=CH—CH=CH—CH=CH—NHC₆H₄Cl-(m).

Mit *m*-Chloranilin in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie die *p*-Verbindung.

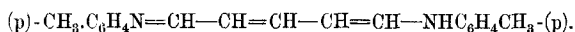
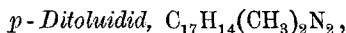
Das *salzsaure m-Dichloranilid* krystallisirt aus verdünntem Weingeist (50 procentig) in sehr feinen, stahlblauen Nadeln aus absolutem Alkohol, aus Eisessig oder aus Methylalkohol scheidet es sich in schönen rothen Nadelchen ab, die beim Liegen an der Luft oder beim Trocknen bräunlich werden; es schmilzt unter Zersetzung bei 135—136°.

Zur Analyse wurde bei 40° im Vacuum getrocknet.

0,1404 g gaben 0,1694 AgCl.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ N ₂ Cl ₂	Gefunden
Cl	30,08	29,83

Die *freie Base* entspricht in ihren Eigenschaften der *p*-Verbindung, sie wird in gelben, glänzenden Blättern oder dickeren röthlichbraunen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°.



Das *salzsaure Salz* des *p*-Ditoluidids wird in alkoholischer Lösung in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das Dianilid. Zum Umkrystallisiren eignet sich auch hier Methylalkohol oder 50 procentiger Weingeist.

Das *salzsaure Ditoluidid*, $C_{19}H_{20}N_2HCl$, krystallisirt aus Methyl- oder Aethylalkohol in prachtvoll rothen, feinen Nadeln; aus absolutem Aethylalkohol wird es in kleinen, dicken, gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche im auffallenden Lichte blauviolett, im durchfallenden granatroth erscheinen. Die rothen Nadeln nehmen beim Trocknen einen violetten Ton an. Aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in stark glänzenden, dunkelrothen, rhombischen Täfelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 142—143°.

Zur Analyse wurde bei 40° im luftverdünnten Raume getrocknet.

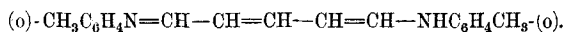
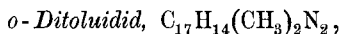
I. 0,0862 g gaben 0,2300 CO_2 und 0,0514 H_2O .

II. 0,1721 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 10° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,92	72,78	—
H	6,77	6,67	—
N	8,97	—	9,34

In seinem Verhalten gleicht das *salzsaure p*-Ditoluidid vollständig der entsprechenden Anilinverbindung. Die Lösungsverhältnisse sind ähnliche; beim Schmelzen, beim Kochen mit Salzsäure, beim Erhitzen mit *p*-Toluidin tritt Zersetzung ein, jedenfalls unter Bildung von *p*-Toluidin und *p*-Tolylpyridiniumchlorid. Untersucht sind die Zersetzungsproducte noch nicht. Mit Platinchlorid giebt das Ditoluidid ein schwer lösliches Platindoppelsalz, mit Jodjodkalium ein Polyjodid.

Die *freie Base* $C_{19}H_{20}N_2$ ist schwerer löslich, wie das Dianilid; man stellt sie am besten in Acetonlösung dar. Das salzsaure Salz wird in viel Aceton suspendirt und dann verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung nimmt eine röthliche Farbe an und scheidet auf Zusatz von wenig Wasser die Base in bräunlichgelben, glänzenden Kryställchen ab. Durch Lösen in warmem Aceton und Ausfällen mit Wasser kann sie gereinigt werden. Die Erscheinungen sind dieselben wie bei dem Dianilid, man erhält goldglänzende, dünne Blättchen oder dickere, röthliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 121° liegt. Beim Schmelzen, sowie beim Kochen der Lösungen tritt Zersetzung ein.



Darstellung und Reinigung des salzsauren Salzes wie bei der p-Verbindung.

Das *salzsaure o-Ditoluidid* unterscheidet sich von der p-Verbindung durch grössere Löslichkeit und dadurch, dass es auch in Blättern oder Tafeln krystallisirt. Aus heissem Eisessig scheidet es sich in feinen, dunkelrothen Nadeln ab, welche beim Erhitzen hellroth werden. Aus heissem Methylalkohol erhält man dicke Blätter oder lange Tafeln von dunkelrother Farbe, aus heissem absoluten Alkohol feine, hellrothe Blättchen oder schiefwinklige Täfelchen. Beim Liegen an der Luft nehmen diese Krystalle eine violette Färbung an, die beim Trocknen wieder verschwindet; im Exsiccator getrocknet halten sie sich unverändert. Der Schmelzpunkt liegt bei 148° , beim Schmelzen tritt Zersetzung ein.

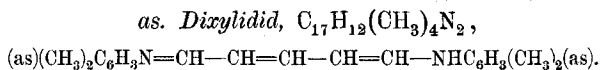
Zur Analyse wurde bei 60° im Vacuum getrocknet.

- I. 0,1226 g gaben 0,3242 CO_2 und 0,0748 H_2O .
 II. 0,1290 g „ 0,3456 CO_2 „ 0,0832 H_2O .

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,92	72,13	73,08
H	6,77	6,82	7,21

Im chemischen Verhalten gleicht die Verbindung der p-Verbindung.

Die freie Base $C_{19}H_{20}N_2$ hat schlechte Eigenschaften, wir haben sie nur in Form von Oeltröpfchen erhalten können, die harzig werden und verschmieren.



Darstellung und Reinigung des salzsauren Salzes wie bei den übrigen Verbindungen.

Das salzsaure Dixylidid, $C_{21}H_{24}N_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus heissem Methylalkohol in hellrothen, glänzenden Blättchen, welche bei 145^0 unter Zersetzung schmelzen; aus heissem Eisessig erhält man Blättchen von dunkler Farbe. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es dem p-Toluidid.

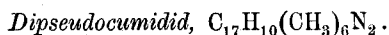
Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume bei 70^0 getrocknet.

- I. 0,0996 g gaben 0,2682 CO_2 und 0,0668 H_2O .
 II. 0,1436 g „ auf nassem Wege verbrannt 0,3898 CO_2 .
 III. 0,2086 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 8^0 und 747,5 mm Druck.
 IV. 0,1134 g „ 0,0482 AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{26}N_2Cl$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	73,96	73,40	74,04	—	—
H	7,39	7,50	—	—	—
N	8,24	—	—	8,12	—
Cl	10,41	—	—	—	10,51

Das allgemeine Verhalten des Dixylidids entspricht durchaus dem der oben beschriebenen Verbindungen.

Die freie Base ist bis jetzt nur im öligen Zustande erhalten worden.



Die Darstellung des salzsauren Salzes bietet keine Schwierigkeiten, man verfährt wie bei den anderen Amiden. Zum Umkrystallisiren kann Methyl- oder Aethylalkohol oder auch Eisessig benutzt werden. Aus den Alkoholen krystallisirt das Salz

in langen, dunkelrothen, fast violetten Nadeln, welche beim Trocknen den violetten Ton verlieren, sie schmelzen unter Zersetzung bei 134°. Aus Eisessig erhält man dagegen leuchtend rothe, stark glänzende, kleine, dicke Tafeln von monoklinem Habitus, die sich beim Trocknen nicht verändern; der Schmelzpunkt liegt bei 144—145°, bei sehr langsamem Erhitzen auch wohl tiefer. Die Verbindung scheint sich leichter zu zersetzen wie die übrigen.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vacuum getrocknet; bei etwas höherer Temperatur machte sich ein Geruch nach Cumidin bemerkbar.

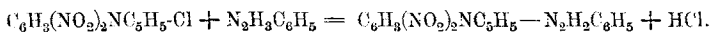
0,1198 g gaben 0,3292 CO₂ und 0,0834 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ Cl	Gefunden
C	74,85	74,96
H	7,92	7,79

Die *freie Base* ist in Acetonlösung leicht darstellbar; man erhält goldglänzende Blättchen oder auch röthliche Nadeln; die gelben Blättchen färben sich nach dem Abfiltriren rasch röthlich. In Aceton ist die Base leicht löslich, weniger leicht in Methyl- und Aethylalkohol; die anfangs röthlichen Lösungen werden beim Erwärmen gelb. Längeres Kochen führt Zersetzung herbei. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°, die Zersetzung beginnt aber schon vor dem Schmelzen.

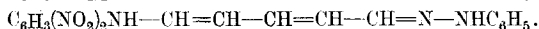
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin vollzieht sich nach der Gleichung:



Eine Abspaltung von Dinitrilanilin findet nicht statt, von einem einfachen Austausch von Chlor gegen den Phenylhydrazinrest ohne Aenderung der Bindungsverhältnisse kann aber keine Rede sein. Wie schon früher gesagt wurde, nehmen wir auch hier eine Spaltung des Pyridinringes an, ähnlich wie sie unter dem

Einflüsse von Alkali oder von aliphatischen Aminen erfolgt. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen die beiden folgenden Formeln als die wahrscheinlichsten:



(Vergl. auch den allgemeinen Theil.¹³⁾)

Die Darstellung der *Phenylhydrazinverbindung* ist leicht: Dinitrophenylpyridiniumchlorid wird in fein gepulvertem Zustande unter gutem Umrühren in die doppelte Menge Phenylhydrazin eingetragen. Die Reaction beginnt unter Wärmeentwicklung sofort und nach drei- bis vierstündigem Stehen ist das Gemisch zu einem schwarzen, krystallinischen Brei erstarrt. Man erhitzt jetzt mit viel Wasser und ausreichend Salzsäure, saugt das abgeschiedene Hydrazid ab, trocknet und krystallisirt aus heissem Aceton um.

Die *Hydrazinverbindung* krystallisirt aus Aceton in langen, schwarzen, schön glänzenden, biegsamen Nadeln, sie schmilzt unter Zersetzung bei 140°.

Zur Analyse wurde bei 50° im luftverdünnten Raume getrocknet.

I. 0,1220 g gaben 0,2592 CO₂ und 0,0498 H₂O.

II. 0,1428 g „ 23,9 ccm Stickgas bei 10,5° und 754 mm Druck.

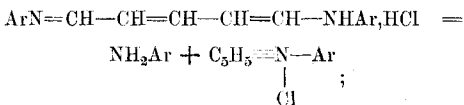
	Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	57,74	57,95	—
H	4,28	4,57	—
N	19,87	—	19,85

In heissem Aceton ist das Hydrazid leicht löslich, weniger leicht löst es sich in kaltem Aceton, in Alkohol oder Eisessig, in Benzol ist es unlöslich. Alkali löst mit brauner Farbe, bei Gegenwart mit Aceton erhält man eine tiefblaue Lösung, welche sich beim Stehen braun färbt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt sich das Hydrazid.

¹³⁾ Die Formel XII (Seite 372, **330**) enthält einen Druckfehler, der eine Hydrazinrest ist zu streichen.

Spaltung der Verbindungen: $\text{ArN}=\text{C}_5\text{H}_5\text{—NHAr}$.**Darstellung von Arylpyridiniumbasen.**

Die verschiedenen mit Hilfe von Aminen dargestellten Verbindungen lassen sich leicht in Amine und quaternäre Pyridiniumbasen spalten. Die Spaltung, welche unter verschiedenen Bedingungen zu Stande kommt, erfolgt nach der Gleichung:



sehr leicht tritt sie beim Erhitzen mit Salzsäure ein und hier dürfte es sich wohl um einen hydrolytischen Process handeln, bei welchem sauerstoffhaltige Zwischenproducte:



entstehen, welche unter Abspaltung von Wasser in die Pyridiniumverbindungen übergehen. Aber auch beim Schmelzen der salzsauren Verbindung erfolgt Spaltung, die dann entsprechend der obigen Gleichung in einer Abtrennung des Amins besteht.

Endlich lässt sich die Spaltung auch durch Erhitzen der salzsauren Salze mit Arylaminen erreichen. Wie es scheint, betheilt sich das Amin nicht an der Reaction, es erleichtert nur den Zerfall des salzsauren Salzes. Man kann aber auf diese Weise das eine Amin durch ein anderes verdrängen; wird z. B. *p-Dichlordianilid* mit Anilin erhitzt, so entsteht *Phenylpyridiniumchlorid*. Wir haben zwei Versuche angestellt und aus den Reactionsproducten die Platindoppelsalze dargestellt; beim ersten Versuche war der Platingehalt = 27,14, beim zweiten = 25,97. Im ersten Falle lag reines *Phenylpyridiniumplatinchlorid* vor (berechnet 27,19), im zweiten war noch *Chlorphenylpyridiniumplatinchlorid* (24,73 Pt) vorhanden.

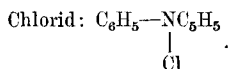
Die zuletzt erwähnte Bildungsweise der *Arylpyridiniumverbindungen* ermöglicht ihre Darstellung direct aus *Dinitrophenylpyridiniumchlorid*; die Reaction nimmt einige Zeit in Anspruch, lässt sich aber in den meisten Fällen in alko-

lischer Lösung durchführen und geht, wenn ausreichend Amin angewendet wird, vollständig zu Ende; man kann in der Lösung kein unverändertes Dinitrophenylpyridiniumsalz mehr nachweisen. Eine Ausnahme macht das *o*-Chloranilin, hier muss ohne Lösungsmittel gearbeitet werden, um vollständige Umsetzung zu erreichen; Abscheidung von *o*-Dichloranilid beobachtet man merkwürdigerweise nicht, es sieht aus, als ob ein Austausch von $C_6H_3(NO_2)_2$ gegen C_6H_4Cl stattfindet. (Vergl. unten.)

In vielen Fällen dürfte diese Methode — Einwirkung von *Aminen* auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* — die beste sein, sie ist jedenfalls die einfachste, versagt aber vielleicht hier und da. Die Spaltung der rothen Diarylsalze scheint immer zu gelingen, doch erstrecken sich unsere Versuche vorläufig nur auf einige wenige Verbindungen, sie sollen fortgesetzt und auch auf complicirtere Derivate, wie z. B. die mit Diaminen erhaltenen Verbindungen ausgedehnt werden.

Die Trennung der Amine von den Pyridiniumsalzen ist in den bis jetzt bearbeiteten Fällen sehr gut mit Quecksilberchlorid gelungen; die Amine werden in saurer Lösung nicht gefällt, während die Pyridiniumbasen in Sublimatlösung schwer lösliche Quecksilberverbindungen geben, welche durch UmkrySTALLISIREN leicht gereinigt werden können.

Phenylpyridiniumverbindungen.



Ein Theil Dinitrophenylpyridiniumchlorid wird mit zehn Theilen Alkohol und einem Theil Anilin so lange am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis das anfangs ausgeschiedene Dianilidsalz wieder in Lösung gegangen ist und eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine Reaction auf unverändertes Dinitrosalz mehr giebt (Zusatz von Alkali). Man verdampft dann die Hälfte des Alkohols, verdünnt mit so viel Wasser, dass alles *Dinitranilin* ausfällt,

filtrirt, digerirt das Filtrat mit etwas Thierkohle, filtrirt wieder, setzt einen Theil concentrirter Salzsäure zu und fällt mit einem grossen Ueberschusse einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid aus. Der Niederschlag wird erst nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Zu grosse Verdünnung ist bei diesen verschiedenen Operationen zu vermeiden, da die Quecksilberverbindung auch in kaltem Wasser löslich ist; man erhält sie auf diese Weise in schönen, weissen Nadeln von 143—145° Schmelzp.¹⁴⁾

Das Quecksilbersalz wird in heisser wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Die Ausbeute beträgt gegen 60 pC. der berechneten.

Soll die Verbindung aus dem rothen salzsauren Dianilid dargestellt werden, so wird dieses mit zehn Theilen Alkohol und drei Theilen concentrirter Salzsäure so lange am umgekehrten Kühler erhitzt, bis alles gelöst ist und die Lösung auf Zusatz von Wasser kein rothes salzsaures Salz mehr abscheidet. Dann verdampft man den Alkohol, löst den Rückstand in zehn Theilen Wasser, setzt einen Theil concentrirte Salzsäure zu, entfärbt mit Thierkohle und fällt wie oben mit Quecksilberchlorid aus. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pC. der berechneten.

Das *Phenylpyridiniumchlorid* ist in Wasser sehr leicht löslich, lässt sich aber doch in guten Krystallen erhalten. Dampft man die wässrige Lösung des Salzes auf dem Wasserbade soweit ein, bis am Rande sich Nadeln abscheiden und lässt dann erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem Brei langer, farbloser Nadeln. Wird weniger weit eingedampft und bleibt die fast syrupdicke Lösung ruhig stehen, so scheiden sich langsam grosse, farblose, gut ausgebildete Krystalle von monokliner Form aus, welche in trockner Luft nicht verwittern. In warmer feuchter Luft, z. B. beim Anhauchen, zerfliessen sie, halten sich aber unter gewöhnlichen Umständen unverändert. Auch

¹⁴⁾ Aus den bis jetzt ausgeführten Analysen lässt sich keine annehmbare Formel berechnen.

in absolutem Alkohol ist das Salz leicht löslich, auf Zusatz von Aether scheidet es sich in Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der grossen Krystalle liegt bei 105—106°.

Die Analyse stimmt annähernd für ein Mol. Krystallwasser, welches aber auch bei längerem Trocknen im luftverdünnten Raume bei 50—60° nur zur Hälfte entweicht.

I. 0,1141 g der grossen über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,0766 AgCl.

II. 0,3591 g dieser Krystalle verloren im Vacuum bei 50—60° 0,0178 g.

III. 0,3409 der so getrockneten Substanz gaben 0,2435 AgCl.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{11}H_{10}NCl_2 \cdot H_2O$		$C_{11}H_{10}NCl_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$		
Cl	16,92	17,68	I. 16,60	II. — III. 17,66
H ₂ O	8,60	4,49	—	4,96 —

Wird das *Phenylpyridiniumsalz* mit Alkali versetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar, erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen tritt Trübung und Abscheidung eines braunrothen Niederschlages ein. Setzt man der alkalischen Lösung Ferricyankalium zu, so entsteht sofort ein schmutziggelber Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure braunroth wird; wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Bildung von Pyridonderivaten.

Bromwasser bewirkt in der Lösung des Pyridiniumsalzes eine ölige Abscheidung von *Perbromid*, welche bald krystallinisch wird; Jodjodkalium scheidet ein braunes *Polyjodid* aus, Pikrinsäure fällt ein gelbes Pikrat, welches aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 123—124° krystallisirt.

Auch verschiedene Metallsalze erzeugen charakteristische, krystallinische Fällungen, so z. B. Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorür. Die Verbindungen sind in Wasser löslich, lösen sich aber nur wenig in dem Fällungsmittel auf.

Platindoppelsalz, $(C_6H_5NC_3H_5)_2PtCl_6$. Aus dem Chlorid durch Fällen mit Platinchlorid dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Kleine, schön orangerothe Nadeln, welche bei 202—203° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

- I. 0,8560 g gaben 0,2500 CO₂ und 0,0507 H₂O.
 II. 0,2350 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 12° und 747 mm Druck.
 III. 0,1986 g „ 0,0540 Pt.

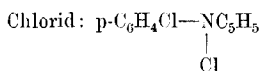
	Berechnet für (C ₁₁ H ₁₀ N) ₂ PtCl ₆	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36,68	36,74	—	—
H	2,80	3,06	—	—
N	3,90	—	3,92	—
Pt	27,07	—	—	27,19

Dichromat, (C₁₁H₁₀N)₂Cr₂O₇. Aus dem Chlorid durch Fällen mit Kaliumdichromat dargestellt. Man erhält ein dunkelgelbes Oel, das nach einiger Zeit zu kleinen Nadelchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, stellt es dunkelgelbe Nadeln dar, welche bei 162—163° schmelzen; gegen 180° tritt heftige Zersetzung unter Verpuffen ein.

0,1802 gaben 0,0510 Cr₂O₃.

	Berechnet	Gefunden
Cr	19,73	19,39

p-Chlorphenylpyridiniumverbindungen.



Die Darstellung geschieht nach den bei der Phenylverbindung angegebenen Methoden. Die Ausbeuten sind etwa die gleichen.

Das *Chlorid* ist in Wasser sehr leicht löslich, aus der zur Syrupdicke eingedampften Lösung krystallisirt es in langen, farblosen Säulen, welche beim Liegen an der Luft stark verwittern. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, aus der absolut alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Aether in kleinen, weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 123° bis 124°.

Die Verhältnisse scheinen hier ähnlich zu liegen, wie bei der Phenylverbindung, das Salz hält hartnäckig Wasser zurück, kann aber durch andauerndes Erhitzen im Vacuum auf 80°

schliesslich wasserfrei erhalten werden. Hierbei verlor das Salz 22,55 pC., was für $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser stimmen würde (berechnet 21,81 pC.). Aus absolutem Alkohol scheint es sich durch Aether wasserfrei abscheiden zu lassen.

- I. 0,1665 g des auf obige Weise getrockneten Salzes gaben 0,3550 CO_2 und 0,0627 H_2O .
- II. 0,0896 g desselben Salzes gaben 0,1124 AgCl.
- III. 0,1502 g aus Alkohol-Aether abgeschieden und im Vacuum bei $50-60^\circ$ getrocknet gaben 0,1124 AgCl.
- IV. 0,4670 g krystallisirtes und bei 40° im Vacuum getrocknetes Salz verbrauchten nach Kjeldahl 7,05 HCl (1 ccm = 0,00354 g Stickstoff).

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	58,41	58,04	—	—	—
H	4,01	4,21	—	—	—
Cl	31,37	—	31,02	31,19	—
N	6,21	—	—	—	5,18

Gegen Alkali verhält sich das Chlorphenylderivat ähnlich wie die Phenylverbindung; die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich beim Stehen und scheidet einen braunrothen Niederschlag ab, der sich aus Aceton umkrystallisiren lässt und dann bei $201-202^\circ$ schmilzt. Wird die alkalische Lösung mit Ferricyankalium versetzt, so scheidet sich ein schmutzig gelber Niederschlag ab, der auf Zusatz von Salzsäure braunroth wird. Die so entstehende Verbindung ist vielleicht mit der eben erwähnten identisch.

Mit Bromwasser, mit Jodjodkalium und mit Pikrinsäure reagirt die Verbindung ebenso wie das vorhin beschriebene Phenylpyridiniumsalz. Das aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirende *Pikrat* schmilzt bei $143-144^\circ$.

Auch gegen die oben erwähnten Metallchloride verhält sich das Salz in gleicher Weise; die entstehenden krystalinischen Niederschläge sind wasserlöslich, im Ueberschusse des Fällungsmittels aber schwer löslich. Die Quecksilberverbindung krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln.

Platindoppelsalz, $(C_6H_4Cl-NC_5H_5)_2PtCl_6$, durch Fällung dargestellt und aus heissem Wasser, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Kleine, orangerothe Nadeln, bei 222° bis 223° unter Zersetzung schmelzend.

0,1847 g gaben 0,0457 Pt.

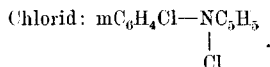
	Berechnet	Gefunden
Pt	24,70	24,74

Dichromat, $(C_{11}H_9ClN)_2Cr_2O_7$, scheidet sich in gelben Nadeln ab, wenn die Lösung des Chlorids mit Kaliumdichromat versetzt wird. Aus heissem Wasser krystallisirt es in schönen, orangefarbigem, sechsseitigen Blättern, welche bei $192-193^\circ$ schmelzen und dann gleich darauf verpuffen.

0,1612 g gaben 0,1776 $PbCrO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Cr	17,46	17,78

o-Chlorphenylpyridiniumverbindungen.



Dinitrophenylpyridiniumchlorid wird in fein gepulvertem Zustande mit dem gleichen Gewichte *o*-Chloranilin gemischt und das Gemisch so lange im Wasserbade erhitzt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser keine Reaction mehr auf das Dinitrosalz giebt. Die Umsetzung verläuft langsam und nimmt längere Zeit in Anspruch, sie kann durch höhere Temperatur sehr beschleunigt werden, doch entstehen dann leicht Nebenproducte; in alkoholischer Lösung tritt sie nicht oder doch nur äusserst langsam ein.

Eine Abscheidung von *o*-Dichlordianilid macht sich nicht bemerkbar, doch spricht die dunkelrothe Färbung, welche beim Mischen des Dinitrosalzes mit *o*-Chloranilin eintritt, dafür, dass zunächst in geringer Menge ein Dianilid sich bildet und die Reaction durch dieses vermittelt wird.

Sobald die Umsetzung vollendet ist, setzt man zehn Theile Wasser und einen Theil concentrirte Salzsäure zu, filtrirt vom

ausgeschiedenen Dinitranilin ab, entfärbt mit Thierkohle und fällt mit Quecksilberchlorid aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das in schönen breiten Nadeln sich ausscheidende Quecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung zur Trockne verdampft. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pC. der berechneten.

Das *Chlorid* ist ausserordentlich leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Um es rein zu erhalten, muss man die wässrige Lösung möglichst weit eindampfen und den zähen Rückstand im Vacuum stehen lassen, bis er erstarrt, dann wird in absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig wasserfreier Aether zugesetzt. Das Chlorid scheidet sich langsam in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln oder Blättern ab. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Blätter liegt bei 88—93°.

Die Analyse der im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle stimmt für 1 Mol. H_2O .

0,1487 g gaben 0,1730 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_9Cl_2N, H_2O$	
Cl	29,06	28,77

Das Verhalten gegen Bromwasser, Jodjodkalium, Pikrinsäure und die Metallchloride ist im Wesentlichen das gleiche, wie bei der p-Verbindung. Das *Pikrat* scheidet sich erst ölig ab, aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelben, bei 104° bis 105° schmelzenden Nadeln.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9ClN)_2PtCl_6$. Krystallisirt aus heissem Wasser in orangerothern Nadelchen vom Schmelzpt. 204—205°.

I. 0,3575 g verbrauchten nach Kjeldahl 4,1 ccm Salzsäure (1 ccm Säure = 0,00354 g Stickstoff).

II. 0,1618 g gaben 0,0404 Pt.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	3,56	3,24	—
Pt	24,70	—	24,97

Dichromat, $(C_{11}H_9ClN)_2Cr_2O_7$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser

gereinigt wurde. Kleine, gelbe Nadelchen, bei 111° unter Zersetzung schmelzend.

0,1994 g gaben 0,0502 Cr₂O₃.

	Berechnet	Gefunden
Cr	17,46	17,24

Spaltung des Dianilids mit Brom.

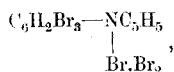
Die Spaltung erfolgt sehr leicht in methylalkoholischer Lösung, man erhält das *Perbromid* des *Tribromphenylpyridiniumbromids* und *symmetrisches Tribromanilin*.

Ein Theil des rothen salzsauren Salzes wird möglichst gut in zehn Theilen Methylalkohol vertheilt und dann unter Kühlung mit Eis auf je 1 g des salzsauren Salzes 1,5 ccm Methylalkohol allmählich zugesetzt. Das rothe Salz geht in Lösung, die Flüssigkeit wird heller und bei weiterem Zusatze von Brom scheidet sich eine reichliche Menge des *Perbromids* aus, während *Tribromanilin* gelöst bleibt. Um es abzuscheiden, lässt man die Lösung verdunsten und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus verdünntem Eisessig um. Man erhält lange, weisse Nadeln vom Schmelzp. 118°, in allen Eigenschaften mit dem symmetrischen Tribromanilin übereinstimmend.

0,0974 g gaben 0,1664 AgBr.

	Berechnet für C ₆ H ₂ Br ₃ NH ₂	Gefunden
Br	72,70	72,66

Das *Tribromphenylpyridiniumperbromid*,



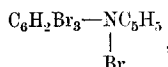
bildet glänzend gelbe Blättchen, welche bei 212—214° unter Zersetzung schmelzen; es lässt sich nicht umkrystallisiren. Zur Analyse wurde es mit Aether ausgewaschen und rasch im Vacuum getrocknet.

I. 0,1798 g gaben 0,1414 CO₂ und 0,0266 H₂O.

II. 0,096 g „ 0,1698 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_7NBr_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	20,86	21,45	—
H	1,12	1,65	—
Br	75,80	—	75,27

Aus dem Perbromid lässt sich das *symmetrische Tribromphenylpyridiniumbromid*,



sehr leicht darstellen. Man übergiesst es mit Aceton, erwärmt kurze Zeit, saugt das entstandene weisse Product ab, wäscht mit Aceton aus und krystallisirt aus heissem Wasser um, wobei etwa noch vorhandenes Tribromanilin ungelöst bleibt.

Das *Tribromphenylpyridiniumbromid* krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln, in kaltem Wasser und in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung bei 310—312°.

- I. 0,2084 g gaben 0,2140 CO₂ und 0,0314 H₂O.
 II. 0,5472 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 11° und 747 mm Druck.
 III. 0,1060 g „ nach Carius 0,1684 AgBr.
 IV. 0,1082 g „ mit AgNO₃ gefällt 0,0434 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_3 \cdot Br$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	27,91	28,01	—	—	—
H	1,50	1,68	—	—	—
N	2,96	—	3,30	—	—
Br ₄	67,63	—	—	67,60	—
Br	16,91	—	—	—	17,07

Von Alkalien wird das Salz zersetzt, man erhält einen weisslichgelben Niederschlag, welcher sich in Salzsäure löst; bei längerem Stehen wird er braun. Mit Jodjodkalium entsteht ein *Polyjodid*, mit Brom das oben beschriebene *Perbromid*, welches in schönen, goldglänzenden Blättchen erhalten wird, wenn man die Lösung des Pyridiniumsalzes in Eisessig vorsichtig mit Brom versetzt. Das mit Aether gewaschene Perbromid schmolz unter Zersetzung bei 212°.

0,1340 g gaben 0,2376 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	75,80	75,46

Durch Fällen mit Kaliumdichromat erhält man aus dem oben beschriebenen Salze leicht das *Dichromat*,



das aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann; es bildet schöne gelbe Kryställchen, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

0,1328 g gaben 0,084 PbCrO₄.

	Berechnet	Gefunden
Br	10,41	10,21

Spaltung des *p*-Dichlordianilids durch Brom.

Von Brom wird das *p*-Dichlordianilid in derselben Weise zersetzt wie das Dianilid; es entsteht das *Perbromid* des *Dibromchlorphenylpyridiniumbromids* und *2,6,4-Dibromchloranilin*.

Man verfährt genau wie oben beschrieben und wendet auch dieselben Mengenverhältnisse an. Das *Perbromid* scheidet sich in gelben Blättchen ab, während das *Dibromchloranilin* der Hauptmenge nach in Lösung bleibt. Um es zu gewinnen, lässt man den Alkohol abdunsten, filtrirt das Ausgeschiedene ab, trocknet und erwärmt zur Zersetzung von beigemischtem *Perbromid* mit etwas Aether. Das entstandene Bromid wird dann durch Auskochen mit Wasser entfernt und der Rückstand aus Essigsäure umkrystallisirt.

Das *2,6,4-Dibromchloranilin* krystallisirt in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 95°. In Alkohol, Aether, Aceton ist es leicht löslich; es ist identisch mit der von Hofmann dargestellten Verbindung¹⁵⁾.

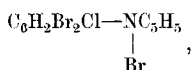
0,1563 g gaben 0,2856 g Halogensilber (AgCl, 2 AgBr).

	Berechnet für C ₆ H ₄ ClBr ₂ N	Gefunden
Cl	12,42	12,48
Br	56,02	56,28

¹⁵⁾ Diese Annalen **53**, 38.

Das ausgeschiedene *Perbromid* wird durch Erwärmen mit Aceton in das einfache Bromid übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das *2,6,4-Dibromchlorphenylpyridiniumbromid*,



krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 270—271° unter Zersetzung schmelzen. Gegen Alkali verhält es sich wie die Tribromverbindung; mit Jodjodkalium entsteht ein Polyjodid.

I, 0,1366 g gaben nach Carius 0,2284 Halogensilber (AgCl,3 AgBr).

II, 0,1564 g „ mit Silbernitrat gefällt 0,0678 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_2\text{ClN}\cdot\text{Br}$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	8,27	8,27	—
Br ₃	55,99	55,98	—
Br	18,66	—	18,45

Das *Perbromid*, in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet goldgelbe Blättchen, welche bei 217—219° unter Zersetzung schmelzen.

0,1365 g gaben 0,2499 Halogensilber (AgCl,5 AgBr).

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClBr}_2\text{NBr}_3$	Gefunden	
		Cl	6,03
Br	67,95	67,60	

Das *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClBr}_2\text{N})_2\text{PtCl}_6$, bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag; es schmilzt unter Zersetzung bei 266—268°. Zur Reinigung wurde es mit Alkohol ausgekocht.

0,1288 g gaben 0,0226 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17,64	17,54

Das *Dichromat*, $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClBr}_2\text{N})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wurde durch Fällern dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

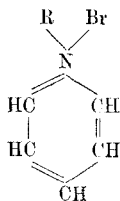
Kleine gelbe Kryställchen, die bei 151° unter Zersetzung schmelzen.

0,1364 g gaben 0,0934 PbCrO₄.

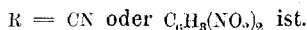
	Berechnet	Gefunden
Cr	11,57	11,31

Nachtrag. Die obige Arbeit war bereits abgeschlossen, als ich das Journ. f. prakt. Chem. [3] 69 erhielt, in welchem W. König über „eine neue, vom Pyridin derivirende Klasse von Farbstoffen“ Mittheilung macht, die er durch Einwirkung von *Aminen* auf *Bromcyanpyridin* erhalten hat. Diese Farbstoffe sind identisch mit den bromwasserstoffsauren Salzen der von mir durch Einwirkung von *Aminen* auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* dargestellten Basen.

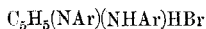
Beide Reactionen können in der That in Parallele gestellt werden; *Bromcyanpyridin* und *Dinitrobrombenzolpyridin* (Dinitrophenylpyridiniumbromid) sind beide quaternäre Pyridinderivate, welche durch die Formel:



ausgedrückt werden können, in welcher



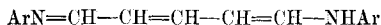
Die Einwirkung von aromatischen *Aminen* verläuft in beiden Fällen in gleicher Weise, neben den Verbindungen von der allgemeinen Formel



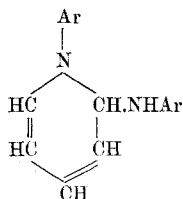
entstehen Verbindungen R.NH₂: *Cyanamid* oder *Dinitranilin* und ohne alle Frage ist die Quelle des Stickstoffs der Amidgruppe in beiden Fällen die gleiche. Meiner Meinung nach

stammt der Stickstoff aus dem Pyridin, wie ich das schon früher dargelegt habe und nicht wie König meint, aus dem Arylamin¹⁶⁾.

Die von mir im allgemeinen Theile gegebene und auch hier benutzte Formel für die Farbbasen:



hat König, wie es scheint, nicht in Betracht gezogen, er giebt als wahrscheinliche Formel die folgende:

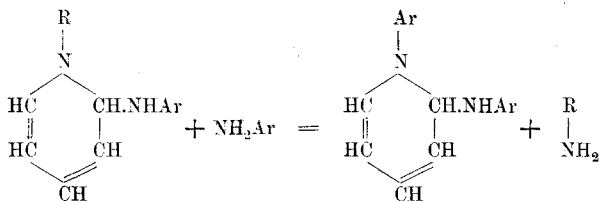
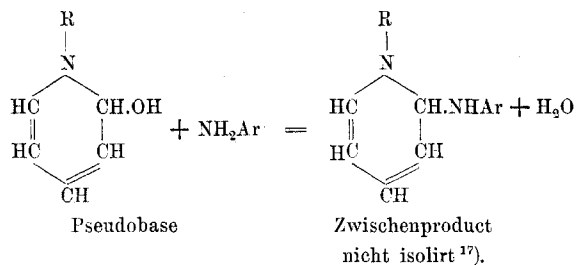


nach welcher ein *Pyridonderivat* vorliegen würde.

Diese Auffassung der betreffenden Verbindungen ist durchaus discutirbar, sie liegt thatsächlich am nächsten und ich selbst habe sie lange Zeit für richtig gehalten, bin aber schliesslich wieder davon abgekommen.

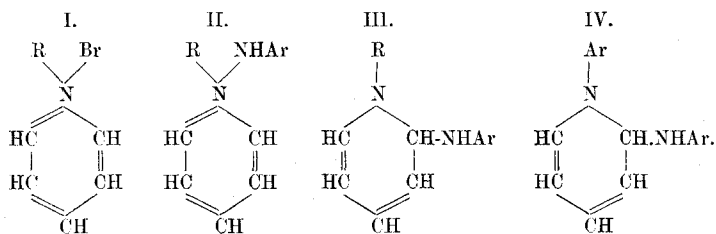
Bei Annahme der Ringformel muss das oben beschriebene rothe Alkaliproduct als *Pseudobase* aufgefasst werden (diese *Annalen* 330, 364) und der Verlauf der Einwirkung von Arylaminen kann dann in folgender Weise ausgedrückt werden, (R = C₆H₃(NO₂)₂; Ar = C₆H₅ u. s. w.):

¹⁶⁾ Die Vermuthung liegt sehr nahe, dass im Allgemeinen Additionsproducte des Pyridins mit stark negativem Reste sich ähnlich verhalten werden, vorausgesetzt, dass dieser Rest sich mit NH₂ verbinden kann. Vorläufige Versuche mit den durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid entstehenden Producten haben negative Resultate ergeben.



Der Ersatz von OH durch NH_2Ar ist leicht verständlich, weniger leicht die Verdrängung von R durch Ar; hier liegen die Schwierigkeiten.

In ganz ähnlicher Weise würde der Verlauf der Reaction von Aminen auf *Bromcyanpyridin* oder *Dinitrophenylpyridin* zu deuten sein:



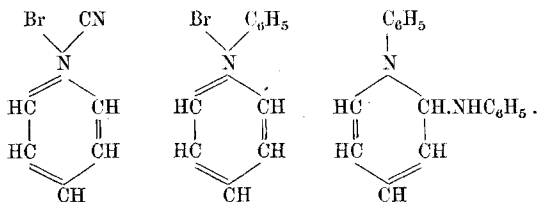
R = CN, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$; Ar = C_6H_5 u. s. w.

Die Bildung des Zwischenproductes II halte ich für möglich und ebenso die Umlagerung von II in III. Eine einfache

¹⁷⁾ Mit Alkylaminen lässt sich ein Product von entsprechender Zusammensetzung leicht isoliren (vergl. den Abschnitt: Einwirkung von Aminen).

Verdrängung von R durch Ar erscheint mir aber ausgeschlossen; der an den stark negativen Rest gebundene Stickstoff des Pyridins ist es, der die NH_2 -Gruppe des R.NH_2 liefert¹⁸⁾. Dann ist aber der Pyridinring gespalten und fraglich ist nur, ob die so entstandene offene Kette bestehen bleibt oder ob sie sich wieder zum Ringe schliesst. Ich habe mich aus mancherlei Gründen vorläufig für die erste Annahme entschieden, ob mit Recht, müssen weitere Versuche lehren. Ich hoffe, dass das Studium der Einwirkung secundärer Basen auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid eine Entscheidung ermöglichen wird; soweit sich bis jetzt beurtheilen lässt, sprechen die Resultate dieser Versuche für die Ringformel. Es fragt sich aber noch, ob die mit primären und secundären Basen entstehenden Verbindungen unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt gebracht werden dürfen.

Die von König bevorzugte Erklärung der Bildungsweise der Farbstoffe ist ganz sicher falsch; nach ihm soll bei der Einwirkung der Amine CN (R in den obigen Formeln) durch C_6H_5 u. s. w. (Ar) ausgetauscht werden und das so entstehende *Arylpyridiniumsalz* dann weiter mit einem zweiten Mol. Amin reagieren:

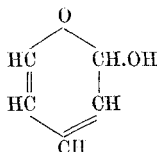


Phenyl- und *Chlorphenylpyridiniumchlorid*, welche beide oben beschrieben worden sind, reagieren aber gar nicht mit Anilin und auch das *Tribromphenylpyridiniumbromid* hat sich

¹⁸⁾ Als beweisend möchte ich die Einwirkung von Piperidin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid ansehen, es entsteht in grosser Menge Dinitranilin.

nicht in eine Farbbase überführen lassen. Da König verschiedene Arylpyridiniumsalze in Händen gehabt hat, so ist nicht zu verstehen, warum kein Versuch gemacht wurde, die theoretische Schlussfolgerung experimentell zu beweisen.

Was schliesslich die Gründe anbelangt, welche mich zur Annahme der offenen Kette bewogen haben, so kommt hier Verschiedenes in Betracht. Das *rothe Alkaliproduct* zeigt nicht das Verhalten einer *Pseudobase*, es ist leicht durch Salzsäure spaltbar unter Abscheidung von *Dinitranilin* und Bildung einer noch nicht isolirten Verbindung, für welche die Formel $C_5H_6O_2$ angenommen werden darf. Diese Verbindung ist ohne Frage als Muttersubstanz der Farbbasen anzusehen; kommt ihr die Ringformel



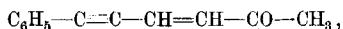
zu, so wird man auch die oben beschriebenen Verbindungen als cyclische ansehen müssen. Vorläufig liegt dazu kein zwin- gender Grund vor; die angenommene Formel, nach welcher die Verbindung $C_5H_6O_2$ die *tautomere Form* des *Glutaconsäure- aldehyds* ist, erklärt die mit den primären Aminen gemachten Beobachtungen in ausreichender Weise.

Ganz wesentlich unterstützt wird diese Auffassung durch die Versuche von Claisen¹⁹⁾, welcher aus dem *Propargyl- aldehyd* mit Anilin u. s. w. gefärbte Verbindungen erhalten hat, die den hier beschriebenen augenscheinlich sehr nahe stehen; ihre Farbe ist weniger intensiv, aber dafür enthalten sie auch nur eine doppelte Bindung.

Ist aber die Verbindung $C_5H_6O_2$ wirklich eine Ringver- bindung — sie wäre dann der *Alkohol* des α -*Pyrons* —,

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3667 (1905); diese *Annalen* **330**, 372.

so steht zu hoffen, dass man vom α -Pyron oder von dessen Derivaten ausgehend, hierher gehörige Verbindungen wird darstellen können. Andererseits ist es vielleicht möglich, aus dem Aldehyd: $C_6H_5-C\equiv C-CH=CH-COH$, oder wenn dieser nicht zugänglich sein sollte, aus dem Keton:



Derivate der Farbbasen zu gewinnen, was für die offene Kette sprechen würde. Vergessen darf man allerdings nicht, dass es nur einer Verschiebung der Bindungsverhältnisse bedarf, um die offene Kette in die geschlossene überzuführen. Dass auch der Farbstoffcharakter bei der Beurtheilung der Constitution der Verbindungen mit in Betracht gezogen werden muss, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, aber auch hier wird man mit beiden Auffassungen gleich gut erklären können.

Einige Aufschlüsse verspreche ich mir noch vom Studium der *Isochinolinderivate*, über welche ich hoffe, bald Mittheilung machen zu können.
