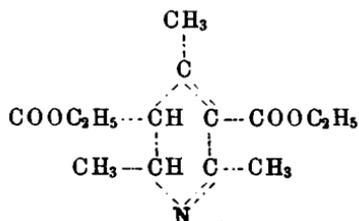


512. A. Hantzsch: Versuche zur Constitutionsbestimmung der synthetischen Hydroxyridinderivate.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von zwei Molekülen Acetessigäther und einem Molekül eines Aldehyds werden bekanntlich zuerst eigenthümliche Condensationsproducte gebildet, welche sich von den aus ihnen entstehenden echten Pyridinderivaten empirisch nur durch einen Mehrgehalt zweier Atome Wasserstoff, bezüglich ihrer merkwürdigen chemischen und physikalischen Eigenschaften indessen ausserordentlich scharf unterscheiden. — Nachdem nunmehr die Constitution der zugehörigen echten Pyridinderivate definitiv bestimmt war ¹⁾, lag es nahe, auch Versuche in derselben Richtung mit den entsprechenden Hydrokörpern anzustellen, um auf diese Weise den oben berührten Condensationsvorgang endlich vollkommen aufzuklären.

Diese beiden charakteristischen Wasserstoffatome, welche so leicht und unter so tief eingreifender Aenderung der Eigenschaften des Moleküls abgestossen werden ²⁾, könnten an sehr verschiedenen Stellen des Pyridinringes angelagert sein. So wurde für den zuerst entdeckten Prototyp dieser Körperklasse, den Hydrocollidindicarbonsäureäther, vorläufig folgende Formel aufgestellt:



für welche auch manche Thatsachen zu sprechen schienen. Vor allem glaubte man ihn als Nitrilkörper auffassen zu können, weil er sich weder methylieren, noch in eine Nitroverbindung überführen lässt. Trotzdem traten im Laufe anderweitiger Untersuchungen dieser Auffassung mehrere Bedenken entgegen, besonders durch die Thatsache, dass bei der Condensation das Aldehydradical zum Stickstoff in die γ -Stellung tritt. Hierdurch wurde im Gegentheile die Vermuthung nahegelegt, dass die Hydroäther dennoch Imidverbindungen sein könnten. Die Entscheidung dieser Frage war indess schwieriger, als

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1745.

²⁾ Beispielsweise wird Hydrocollidindicarbonsäureäther schon durch Erhitzen mit der berechneten Menge Schwefel nahezu quantitativ in Collidindicarbonsäureäther übergeführt, während der anfangs geschmolzene Schwefel als Schwefelwasserstoff verschwindet.

es den Anschein hatte. Die Hydroäther reagiren nämlich ebenso wenig wie mit den oben erwähnten, sonst auf Imidverbindungen wirkenden Substanzen, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, wenigstens nicht unter Bildung der zu erwartenden Acetylderivate. Es wurde daher versucht, dieselben Agentien auf das aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther erhaltene Hydrocollidin wirken zu lassen. Letzteres war bisher durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf den Aether bei 120—130°, aber stets nur in Spuren, dargestellt worden. Der grösste Theil des Aethers wird nämlich durch die Elemente des Wassers vollständig in seine Componenten, resp. deren Zersetzungsproducte, gespalten¹⁾. Aber auch unter Ausschluss des Wassers, so z. B. beim Erhitzen im Salzsäurestrom oder mit einer Lösung der Säure in Eisessig entstanden nur minimale Mengen von Hydrocollidin, dafür aber zahlreiche hochsiedende Producte (unter diesen auch Collidindicarbonsäureäther), so dass die beabsichtigten Versuche schon an der ausserordentlichen Schwierigkeit scheiterten, das für dieselben nöthige reine Material zu gewinnen. Indessen gab es noch einen Weg, auf dem die aufgeworfene Frage gelöst werden konnte: Falls in diesen Hydroäthern wirklich die Imidgruppe vorhanden war, so musste bei ihrer Entstehung von den drei Wasserstoffatomen des Ammoniaks eines intact geblieben sein, und es mussten dann auch primäre Amine sich mit Aldehyden und Acetessigäther zu alkylirten Hydroäthern condensiren können. Während der Durcharbeitung dieser Versuche erschien indess die Untersuchung von Kuckert²⁾, nach der das Einwirkungsproduct des Methylamins auf Acetessigäther, ganz wie das des Ammoniaks (der Paramidoacetessigäther) mit Paraldehyd durch concentrirte Schwefelsäure condensirt wird und methylirten Hydrocollidindicarbonsäureäther liefert. Da hiermit schon bewiesen war, dass im ursprünglichen Hydroäther die Imidgruppe vorhanden sein muss, so habe ich meine hierauf bezüglichen Versuche nicht weiter fortgesetzt und verzichte auch auf deren ausführliche Wiedergabe, bis auf einige weiter unten anzufügende neue Beobachtungen. Hier sei nur erwähnt, dass auch durch Einwirkung von Methylamin auf ein Gemisch von Aldehyd und Acetessigäther in berechneten Mengen, allerdings neben viel nicht krystallisirenden zähen Massen, eine kleine Menge des von Kuckert schon beschriebenen methylirten

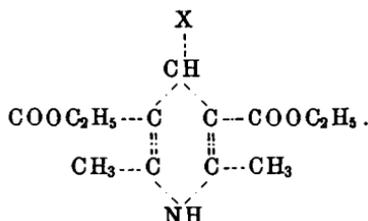
Hydroäthers $C_5N \begin{matrix} \diagup (CH_3)_3 \\ \diagdown (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ H(NCH₃) isolirt werden konnte³⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 44.

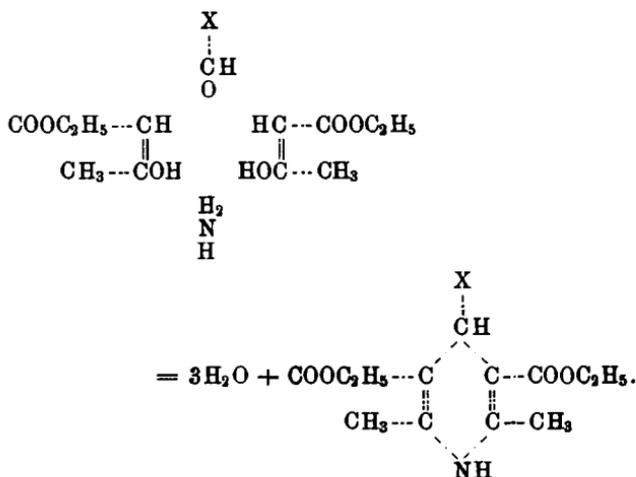
²⁾ Diese Berichte XVIII, 621.

³⁾ Bei Anwendung käuflichen Methylamins (von Kahlbaum) entstand stets zugleich auch etwas nicht methylirtes Product, dessen Bildung nur durch einen wenn auch geringen Gehalt der Base an Ammoniak erklärt werden kann.

Enthalten die ursprünglichen Hydroäther somit zweifellos das eine der beiden charakteristischen Wasserstoffatome am Stickstoff, so kann schon hiernach das zweite Atom nur dem zum Stickstoff in γ -Stellung befindlichen Kohlenstoffatome zugehören und den Hydroäthern mithin nur folgende allgemeine Formel zukommen:



Denn nur unter dieser Annahme ist ihre Bildung aus ihren Componenten überhaupt erklärlich; dann verläuft die Condensation aber auch in ihrer ersten Phase vollkommen symmetrisch, entsprechend folgender Gleichung, in welcher der grösseren Uebersichtlichkeit wegen für den Acetessigäther seine labile Form angenommen ist:

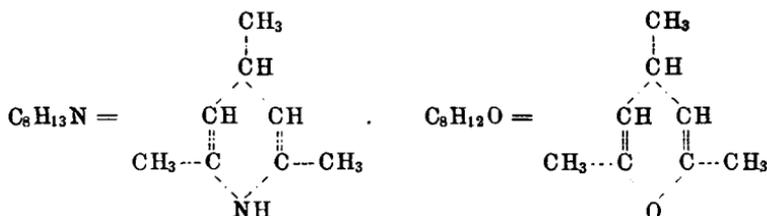


Sollte, was allein noch denkbar wäre, bei der Condensation ein dem Acetessigäther zugehöriges Wasserstoffatom intact bleiben, so müsste das der Gruppe $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ mit einem Hydroxyl des in labiler Form gedachten Acetessigäthers als Wasser austreten; es müsste dann aber auch im Pyridinring eine directe Verbindung zweier, durch ein Kohlenstoffatom getrennter Kohlenstoffatome angenommen werden — eine Annahme, deren Unhaltbarkeit nicht erst bewiesen zu werden braucht.

Und wenn daher auch, wie es nach obiger Gleichung vielleicht möglich sein könnte, zur Condensation an Stelle des Aldehydes ein Keton nicht verwandt werden kann, wie der Versuch mit chemisch reinem Aceton lehrte, so ist dies nur ein Beispiel dafür, wie verschieden Aldehyde und Ketone sich häufig verhalten. Hingegen tritt nunmehr die Analogie dieser Hydropyridincarbonensäureäther mit den von Bernthsen untersuchten, merkwürdigen Hydroacridinen¹⁾ bezüglich ihres chemischen Verhaltens auch in den Formeln beider Gruppen zu Tage, und die Alkylhydropyridine A. W. Hofmann's könnten vielleicht ihre nächsten Verwandten in der Pyridinreihe repräsentiren²⁾.

Ist nunmehr für die Hydroäther die obige Constitutionsformel zweifellos anzunehmen, enthalten überhaupt die synthetischen Hydropyridinderivate Imid, so war es angezeigt, einen bereits früher beschriebenen, stickstofffreien Abkömmling derselben nochmals in einer Richtung zu untersuchen: es entsteht nämlich durch Einwirkung von Salzsäure auf den Hydrocollidincarbonensäureäther neben Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$, ein Körper der Formel $C_8H_{12}O$, welcher schon früher wegen gewisser Eigenschaften als ein Keton angesprochen wurde³⁾.

Jetzt konnte allerdings vermuthet werden, dass diese Substanz aus dem nunmehr als Imidbase anzusehenden Hydrocollidin einfach durch Substitution von NH durch O entstanden sei, mithin das Sauerstoffatom in äthylenoxydartiger Bindung enthalte:



Indess hat das Experiment anders entschieden. Das betreffende Product reagirt nach Art der Ketone sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Hydroxylamin. Im ersteren Falle scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab, der gebildete Körper krystallisirt indess schwierig, im letzteren Falle aber erhält man nach mehrstündigem Kochen aus dem ätherischen Extracte eine schön krystallisirende Oximidoverbindung vom Schmelzpunkt 76° , deren Stickstoffgehalt die erwartete Zusammensetzung $C_8H_{12}(NOH)$ bestätigte:

Berechnet für $C_8H_{13}NO$	Gefunden
N 10.1	10.4 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1815 und 1972.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2084.

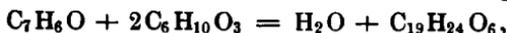
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 48.

Der ursprüngliche Körper, $C_8H_{12}O$, ist also wirklich ein Keton, jedenfalls ist dann aber zunächst das Isomere von obiger Constitutionsformel entstanden, und dieses ist erst unter dem Einflusse der Salzsäure, ganz analog dem Uebergange des Aethylenoxyds in Aldehyd, in die ketonartige Form umgewandelt worden.

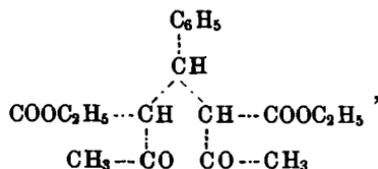
Im Anschluss an dieses stickstofffreie Spaltungsproduct mögen noch einige andere, gleichfalls stickstofffreie Substanzen Erwähnung finden, die auch in ähnlicher Beziehung zu den betreffenden Hydroäthern stehen. — Es ist bereits oben erwähnt worden, dass bei der Reaction von Methylamin auf Acetessigäther und Acetaldehyd in alkoholischer Lösung nur zum kleinsten Theile der methyilirte Hydroäther gewonnen wird; die Hauptmasse verwandelt sich in einen dicken Syrup, aus dem kein krystallisirendes Product isolirt werden konnte. Wendet man indess statt des Acetaldehyds Benzaldehyd an und operirt im Uebrigen ganz wie bei der Darstellung der Hydroäther, so scheiden sich bei längerem Stehen des gebildeten Syrups in demselben lange, weisse Nadeln ab, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und Aether leicht rein zu erhalten sind. Der Körper ist merkwürdiger Weise frei von Stickstoff, und das Methylamin hat daher an seiner Bildung scheinbar keinen Antheil genommen. Trotzdem ist die Anwesenheit desselben, oder wenigstens anderer primärer Amine nothwendig; denn durch Erhitzen von 1 Molekül Benzaldehyd mit 2 Molekülen Acetessigäther allein, oder selbst nach Zufügen wasserentziehender Mittel, wird die Substanz nicht erhalten, während es andererseits wieder vollständig gleichgültig ist, ob statt des Methylamins Aethyl- oder Allylamin angewandt wird. Alle Amine lassen dasselbe, bei 152 bis 153° schmelzende Product entstehen, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{24}O_6$ entspricht:

	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_6$	Gefunden	
C	65.5	65.6	65.5 pCt.
H	6.9	7.1	7.2 »

Seine Bildung erfolgt daher im Sinne der Gleichung:



und seine aufgelöste Formel ist jedenfalls die folgende:



nach welcher es als Benzylidendiacetessigäther zu bezeichnen ist. Dass die Substanz wirklich dieser und nicht der nach Bildung und Analyse

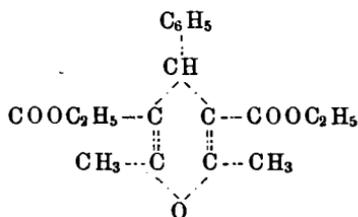
gleichfalls möglichen Formel $C_{13}H_{16}O_4$ entspricht, geht daraus hervor, dass sich aus ihr ein bei etwa 159° schmelzendes Bromproduct, allerdings nur in kleiner Menge, gewinnen lässt, dessen Zusammensetzung nur mit der Formel $C_{19}H_{23}BrO_6$ vereinbar ist.

Neben Benzylidendiäcetesigäther entsteht stets noch ein demselben sehr ähnlicher Körper; derselbe ist in fast allen Lösungsmitteln auch in der Kälte sehr leicht löslich und bleibt daher in den Mutterlaugen zurück; er kann denselben durch Extraction mit siedendem Petroläther theilweise entzogen werden. Beim langsamen Verdunsten dieses Lösungsmittels scheidet er sich neben öligen Producten allmählich in grossen, stark glänzenden Prismen ab, die bei $87-88^\circ$ schmelzen. Selbst in vollständig reinem Zustande hat er eine grosse Neigung, beim raschen Erkalten warm gesättigter Lösungen ölig auszufallen, wodurch natürlich seine Gewinnung aus den unreinen Mutterlaugen sehr erschwert wird. Bequemer erhält man ihn übrigens aus diesen, wenn man sie in ätherischer Verdünnung mit starker Salzsäure ausschüttelt; die saure Schicht verdickt sich hierbei und scheidet bei längerem Stehen an der Luft eine halb feste Masse ab, die wesentlich aus dem nunmehr leichter zu reinigenden Körper besteht.

Der Analyse nach entspricht er der Formel $C_{19}H_{22}O_5$:

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_5$	Gefunden	
C	69.1	68.8	68.7 pCt.
H	6.7	6.6	7.0 » ,

danach ist er im Sinne der Gleichung: $C_7H_6O + 2C_6H_{10}O_3 = 2H_2O + C_{19}H_{22}O_5$ gebildet und kann wohl kaum anders als folgendermaassen constituirt sein:

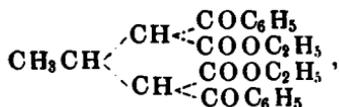


Wegen seiner Beziehungen zu dem vorigen Körper, dem er auch chemisch sehr ähnlich ist, sei er in Ermangelung eines passenderen Namens als Dehydro-Benzylidendiäcetesigäther bezeichnet. Er könnte hiernach ganz analog der Bildung von Furfuranderivaten aus Diacetbernsteinäther¹⁾ entstanden sein, insofern der Benzylidendiäcetesigäther, bevor die Wasserabspaltung erfolgt, zuvor in das labile hydroxylhaltige Isomere übergegangen sein müsste. Vielleicht ist aber

¹⁾ Knorr, diese Berichte XVII, 2864.

auch zuerst durch die Aminbase methylirter Hydroäther gebildet worden, der dann wieder im Sinne der Gleichung: $C_{19}H_{22}O_4 \cdot NCH_3 + H_2O = C_{19}H_{22}O_5 + H_2NCH_3$ gespalten worden sein müsste. Jedenfalls wird auf diese Weise das Amin als salzsaures Salz wiedergewonnen.

Beide Verbindungen scheinen nur schwierig fassbare Umsetzungsproducte zu liefern. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte unverändert mit gelber Farbe auf, beim Erhitzen wird Kohlensäure und Alkohol abgespalten. Durch alkoholisches Kali werden ihre Lösungen gleichfalls intensiv gelb gefärbt; Säuren fallen daraus in der Kälte die unveränderten Substanzen, wogegen beim Erwärmen in alkalischer Lösung unter Abscheidung von Alkalicarbonat bisher nur schmierige Zersetzungsproducte erhalten wurden. Beim Erhitzen für sich giebt der Benzylidendiäcetyläther Kohlendioxyd und Aethylalkohol ab, der durch seinen Siedepunkt mit Sicherheit als solcher erkannt wurde, und verwandelt sich dabei in ein dickes, nicht unzersetzt siedendes Oel. — Nach dem letzten Hefte dieser Berichte haben E. Buchner und Th. Curtius¹⁾ ganz ähnliche Körper erhalten und sich bereits mit deren Studium, besonders mit Versuchen zur Darstellung der zugehörigen Säuren befasst; es soll daher die eben begonnene genauere Untersuchung auch dieser Verbindungen abgebrochen werden. Dagegen dürfte es mit Rücksicht auf den eigentlichen Gegenstand dieser Notiz der besonderen Erwähnung werth sein, dass die hier beschriebenen Substanzen trotz ihrer nahen Beziehungen zu den synthetischen Hydropyridinderivaten — können sie doch gewissermaassen als bei deren Synthese auftretende Zwischenproducte betrachtet werden — unter keinen Umständen durch Einwirkung von Ammoniak in diese verwandelt werden können. Bei mittleren Temperaturen bleiben sie ganz intact und bei grösserer Hitze entstehen syrupöse Zersetzungsproducte, nie aber die durch ihre eminenten Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Hydroäther. Zu einem ähnlichen unerwarteten Resultat ist übrigens auch Hr. Dr. Engelmann bei seinem demnächst zu publicirenden Versuche gelangt, die Pyridinsynthese auf den Benzoylessigäther anzuwenden. Aus diesem entsteht durch Aldehydammoniak statt des zu erwartenden Diphenylpicolinhydrodicarbonsäureäthers ausschliesslich der zu der hier behandelten Gruppe gehörige Aethylidendibenzoylessigäther



welcher ebensowenig durch nachherige Einwirkung von Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2374.

noch in das Pyridinderivat überzuführen ist. Diese Beobachtung verdient deshalb hier erwähnt zu werden, weil danach die Indifferenz auch der von mir untersuchten Körper gegen Ammoniak durchaus nicht gegen die Annahme der denselben zugeschriebenen Constitutionsformeln sprechen kann.

Zürich, den 3. October 1885.

513. Gerhard Krüss: Ueber innere Molekularbewegung.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Begriffe »innere Molekularbewegung« bezeichnen wir bekanntlich alle Bewegungen, welche die Molekeln der Körper, sowie die in denselben enthaltenen Atome durch eigene Schwingungen oder Rotationen ausführen. Die innere Molekularbewegung wird unterschieden von der translatorischen Wärmebewegung, welche im Besonderen die Molekeln der Gase geradlinig fortschreitend durch den Raum führt. Die Gesetzmässigkeiten, welche letztere Bewegungen beherrschen, sind durch die Principien der »kinetischen Gastheorie« rechnerisch im ausgedehntesten Maasse ergründet worden. Hingegen ist unsere Kenntniss darüber, in welcher Weise die innere Molekularbewegung eines Körpers durch seine Molekularkräfte beeinflusst wird, bis jetzt eine noch sehr geringe.

Allerdings ist die Existenz der Atome vollständig hypothetisch. Aber durch die Annahme der Atomtheorie haben wir eine Theorie erhalten, welche die grössten Erfolge erzielte, weshalb es auch wohl berechtigt ist, um den Ausbau dieser Theorie fördern zu helfen, der Beantwortung der Frage näher zu treten: Welche relative Stellung, beziehungsweise Bewegung besitzen die einzelnen Theile einer Molekel zu einander, in welchem Sinne wird die Bewegung einer Molekel bei bestimmten Aenderungen ihrer Zusammensetzung eine andere.

Die Annahme, dass die Molekeln einer Substanz überhaupt eine innere Bewegung besitzen, hat sich durch die Aufstellung der Undulationstheorie des Lichtes als nothwendig ergeben; durch diese Annahme haben wir erst eine genügende Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften der Körper, welche bei ihrem Verhalten gegen das