

5. A. Hantzsch: Ueber Ammoniumderivate von Säureäthern des Pyridins und Chinolins.

(Eingegangen am 11. Januar 1886; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die eigenartige Zersetzung, welcher die Methylammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers unter Umständen anheimfallen¹⁾, haben mich veranlasst, das Verhalten auch anderer ähnlicher Körper zu studiren, um hierdurch theils über die Constitution der als »Dehydride« beschriebenen Producte vielleicht einen Aufschluss zu erhalten, theils zu einer allgemeinen Methode zur Darstellung alkylirter Pseudoxyde zu gelangen.

Leider stehen indess die in folgendem niedergelegten Resultate dieser Untersuchung in keinem Verhältnisse zu den obigen, an sie geknüpften Erwartungen.

Die einfachsten Methylammoniumverbindungen, welche zugleich den oben angeführten am ähnlichsten sein müssten, wären die des Nicotinsäureäthers. Nun ist es zwar Laiblin, dem wir die eingehendste Untersuchung über die Nicotinsäure verdanken²⁾, nicht gelungen, ihren Aether durch Einwirkung von Jodmethyl auf ihre Salze darzustellen; ebenso wenig ist, wie ich mich selbst überzeugt habe, eine directe Aetherification nach den üblichen Methoden möglich. Bleibt also hiernach auch der freie Aether unbekannt, so ist es doch zur Gewinnung seines Methylammoniumjodides auch gar nicht nöthig, ihn zu isoliren. Denn gerade dieses bildet sich mit Leichtigkeit bei der Einwirkung von Jodmethyl auf nicotinsaure Salze — ein Umstand, der auch erklärt, warum Laiblin hierbei nicht den erwarteten, jedenfalls in Wasser unlöslichen Aether erhalten hat; das in Wasser vollständig lösliche Reactionsproduct enthält eben das Jodmethylat desselben.

Die zur Gewinnung der Nicotinsäure dienende Chinolinsäure wurde anfänglich aus Chinolinsulfosäure, später indess direct aus Chinolin dargestellt, aber nach den Angaben von O. Fischer und E. Renouf³⁾ durch Schwefelsäure isolirt. In diesem Falle erhält man zwar etwas geringere Ausbeute, hat aber den Vortheil, die Sulfurirung des Chinolins umgehen zu können. — Zur Ueberführung in die Ammoniumverbindung ihres Aethers wird die Nicotinsäure einfach mit der berechneten Menge Kalihydrat versetzt, eingedampft, bei 150^o getrocknet und dann mit überschüssigem Jodmethyl bei derselben

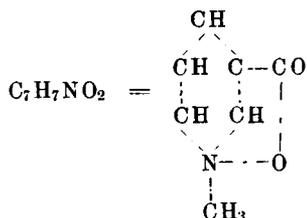
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1019 und 2903.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 134.

³⁾ Diese Berichte XVII, 755.

| Berechnet | | Gefunden | |
|-------------------------|------|----------|-------------|
| für $C_7H_7NO_2 + H_2O$ | | I. | II. |
| H_2O | 11.6 | 11.9 | 11.5 pCt. , |

wobei die Krystalle unter Beibehaltung der Form trübe werden, so ist dieses Wasser wohl nur als Krystallwasser zu betrachten und dem Körper die eventuell zu verdoppelnde Formel



zu ertheilen; hiermit stehen auch seine betaïnartigen Eigenschaften in vollständiger Uebereinstimmung, und es sei deshalb für denselben die allerdings nicht ganz correcte Bezeichnung als Methylbetaïn der Nicotinsäure gestattet.

Dasselbe reagirt neutral, ist in Wasser äusserst leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, nicht in den übrigen gebräuchlichen Flüssigkeiten, die es aus alkoholischer Lösung, ebenso wie concentrirte Kalilauge aus wässriger Lösung, unverändert ausfällen. In allen diesen Fällen erhält man es mit 1 Molekül Wasser, also von der Formel $C_7H_9NO_3$. In diesem Wasser schmilzt es bei raschem Erhitzen gegen 130° , entwässert färbt es sich gegen 200° dunkel, schmilzt bei 218° unter Aufschäumen und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur vollständig unter Zurücklassung von viel kohligter Masse.

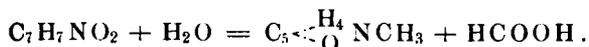
Während Alkalien, wie erwähnt, ohne Einwirkung sind, bildet es mit Säuren wohl charakterisirte Salze von saurer Reaction, von denen nur das Platindoppelsalz von der Formel $(C_7H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ analysirt wurde.

| Berechnet | | Gefunden | |
|---|------|----------|--------|
| für $C_{14}H_{16}N_2O_4PtCl_6 + 11H_2O$ | | I. | II. |
| Pt | 28.1 | 28.1 | — pCt. |
| H_2O | 2.5 | 2.8 | 2.2 » |

Bisweilen krystallisirt das Salz auch wasserfrei; von den anschliessend folgenden Verbrennungen ist die eine mit entwässertem Salz direct, die andere mit nochmals umkrystallisirter Substanz ausgeführt:

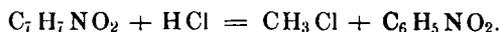
| Berechnet | | Gefunden | |
|--------------------------------|------|----------|-----------|
| für $C_{14}H_{16}N_2O_4PtCl_6$ | | I. | II. |
| C | 24.6 | 24.2 | 24.7 pCt. |
| H | 2.3 | 2.7 | 2.6 » |

Wie sich dieses Verseifungsproduct der Methyammoniumsalze des Nicotinsäureäthers durch seine betainartigen Eigenschaften, seine Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, seine Nichtflüchtigkeit u. s. w. von den auf analoge Weise erhaltenen Zersetzungsproducten des Collidindicarbonsäureäthers unterscheidet, so auch durch sein Verhalten gegen Salz- oder Schwefelsäure in der Hitze. Letzterwähnte »Dehydride« liefern hierbei Essigsäure und Methylpseudolutidoxyl; bei entsprechendem Verhalten sollte dieses Betaïn in Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd und Wasser) und Methylpseudopyridoxyl gespalten werden:



Diese Reaction tritt indess unter keinen Umständen ein. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure bleibt es unverändert, wie der Platingehalt des regenerirten Platinsalzes darthut: Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ 28.1 pCt. Platin, gefunden 28.1 pCt. Platin.

Auch von concentrirter Salzsäure wird es bei 260° nicht angegriffen; nur bei der Destillation im Salzsäurestrom wird es zersetzt; hierbei entsteht aber, neben ziemlich viel Kohle und etwas Pyridin, als einziges Spaltungsproduct Nicotinsäure, also in Folge der Zersetzung im Sinne der Gleichung:



Man erhält nämlich aus der übergegangenen salzsauren Verbindung mit Leichtigkeit das charakteristische Kupfersalz und daraus die bei 228—229° schmelzende Säure.

In merkwürdiger Weise wird aber das Nicotinsäurebetaïn durch Einkochen mit Kalilauge oder Barytwasser zersetzt, während hierbei wieder das Collidinderivat intact bleibt. Unter Braunfärbung der Flüssigkeit wird aus dem Pyridinderivat sämmtlicher Stickstoff als Methylamin eliminirt, welches letzteres von vorgelegter Salzsäure absorbiert, durch Aussehen und Platingehalt des Platinsalzes als solches nachgewiesen wurde:

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $(\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ | Gefunden |
| Pt 41.7 | 41.4 pCt. |

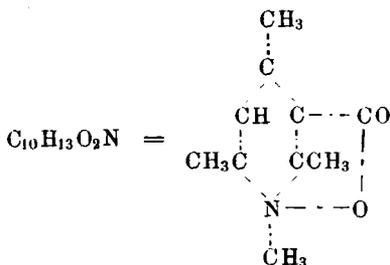
In einem Falle wurde auch die Entstehung von etwas Pyridin beobachtet.

In der alkalischen Flüssigkeit findet man alsdann eine Säure, deren Isolirung indess bisher noch nicht hat gelingen wollen. Außer leicht löslich in Wasser, kaum in Aether, bildet sie ebenfalls nur leicht lösliche und amorphe Salze und reducirt Silberlösung fast momentan. Ueber dieselbe wird später berichtet werden.

Bei diesem ganz abweichenden Verhalten dieses Betaïns von dem der »Dehydride« aus Collidindicarbonsäureäther bot das Studium des

Verhaltens von Collidinmonocarbonsäureäther ein gewisses Interesse dar. Wie früher gezeigt wurde¹⁾, erhält man aus dem Dicarbonsäureäther, resp. dessen Jodmethylat, ein Dehydrid von der Formel $C_{11}H_{13}O_4N$, welches unter Verlust von Kohlensäure in »Methylcarbocollidylumdehydrid« von der Formel $C_{10}H_{13}O_2N$ übergeführt werden kann.

Wird sich nun der aus demselben Dicarbonsäureäther erhaltene Monocarbonsäureäther bei analoger Behandlung wie seine Muttersubstanz verhalten und dasselbe Dehydrid $C_{10}H_{13}O_2N$ geben, oder wird er dem Nicotinsäureäther folgen und dann eine isomere, betaïnartige Verbindung liefern? Das Experiment hat im letzteren Sinne entschieden; die Jodmethylverbindung dieses Aethers giebt durch Silberoxyd das isomere Betaïn der Collidin- β -carbonsäure:



welches mit 3 Molekülen Wasser krystallisiert, bei 86° schon langsam wasserfrei wird, aber bei raschem Erhitzen in seinem Krystallwasser bei 100° schmilzt.

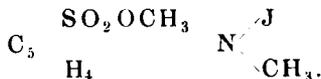
| | Berechnet | Gefunden | | |
|--------------------------------|-----------|----------|------|--------|
| | | I. | II. | III. |
| für $C_{10}H_{13}O_2N + 3H_2O$ | | | | |
| C | 51.5 | 51.4 | 51.5 | — pCt. |
| H | 8.2 | 7.8 | 8.0 | — » |
| H ₂ O | 23.2 | — | — | 22.9 » |

Ueber 200° wird es, ähnlich der Nicotinsäureverbindung, vollständig zersetzt, wogegen das isomere Dehydrid unzersetzt siedet. In fernem Gegensatz zu diesem bildet es mit Säuren auch Salze; das Platinsalz krystallisiert allerdings schwierig; daher wurde das Chlorhydrat analysirt und von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}O_2N, HCl + H_2O$ gefunden. Chlor berechnet 15.2 pCt., gefunden 15.3 pCt. Nur gegen Alkalien verhält es sich anders als das Nicotinsäurebetaïn, sofern es unter gleichen Umständen sich nicht in Methylamin und eine stickstofffreie Säure spaltet, sondern vollständig intact bleibt.

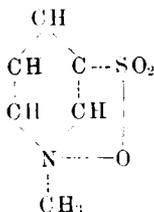
Durchaus analog erscheint dagegen das Betaïn der Pyridin- β -sulfonsäure, dessen Darstellung noch einfacher ist. Das Product

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1019.

der Einwirkung von Jodmethyl auf pyridiumsulfonsaures Kalium bei 150° enthält im trocknen Zustande wohl auch die Verbindung



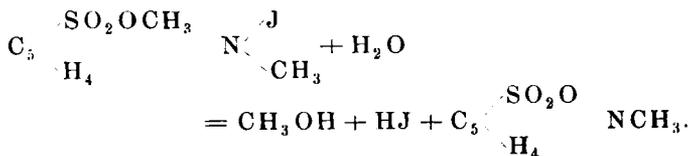
Dieselbe wird aber schon durch Wasser zersetzt, denn schon aus der wässrigen Lösung krystallisirt langsam, rascher durch Zusatz von Alkohol, ein dem Nicotinsäurebetaïn zum Verwechseln ähnlicher Körper, der nur kein bei 100° fortgehendes Wasser enthält, mithin der Formel



entspricht.

| | Berechnet für C ₆ H ₇ NSO ₃ | Gefunden | |
|---|---|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| C | 41.6 | 40.7 | 21.0 pCt. |
| H | 4.1 | 4.3 | — » |
| S | 18.5 | — | 18.4 » |

Hiernach ist das Ammoniumsalz des kaum mehr basischen Pyridin-sulfonsäureäthers schon durch Wasser zersetzt und zugleich verseift worden:



Mit Säuren, auch mit Platinchlorid, verbindet sich dieses Sulfonsäurebetaïn nicht, dagegen wird es, entsprechend der Carbonylverbindung, durch Mineralsäuren nicht zersetzt, wohl aber durch Alkalien oder Baryt. Der Stickstoff wird hierbei gleichfalls als Methylamin entbunden.

| | Ber. für (NH ₃ CH ₃ Cl) ₂ PtCl ₄ | Gefunden |
|----|--|-----------|
| Pt | 41.7 | 40.9 pCt. |

Schwefelsäure entsteht nicht; das stickstofffreie saure Spaltungsproduct verhält sich ganz ähnlich der oben beschriebenen Säure und wird gleichfalls noch genauer untersucht werden. Ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten: bei 130° schwärzt es sich bereits und ist gegen 170° vollständig zersetzt.

| | |
|------------------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2, CH_3J$ | Gefunden |
| J 35.3 | 35.1 pCt. |

Das durch Digestion mit Chlorsilber erhaltene leicht lösliche Chlorid giebt ein in goldgelben Blättchen von rhombischem Querschnitte krystallisirendes, bei 216—218° unter Zersetzung schmelzendes Platindoppelsalz, dessen Analyse es gleichfalls als Ammoniumsals des Esters erwies.

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $(C_{13}H_{13}O_2N, CH_3Cl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| C 38.6 | 38.3 pCt. |
| H 3.7 | 3.8 » |
| Pt 22.6 | 22.2 » |

Das Jodmethylat wird in festem Zustande von Alkalien in der Kälte nicht angegriffen. Aus seiner Lösung, oder zweckmässiger aus der des Chlorids, fällen fixe Alkalien und Ammoniak sofort, Alkalicarbonat erst beim Erwärmen und langsam gelbe Flocken. Fügt man sofort Aether hinzu, so lösen sich letztere zum Theil, zum Theil bleiben sie als weisslich gelbes Pulver zurück. Die ätherische Lösung ist intensiv gelb gefärbt, fluorescirt stark, trübt sich fast augenblicklich und scheidet dabei langsam eine Substanz ab, die mit dem von vornherein nicht vom Aether aufgenommenen Körper identisch ist. Silberoxyd wirkt auf die Ammonsalze des Aethers ebenso wie Alkalien. Das eben erwähnte Zersetzungsproduct stellt ein gelbliches, staubförmiges und vollkommen amorphes Pulver dar, das sich an der Luft oberflächlich röthet; es ist, wenn einmal ausgeschieden, in Wasser, Aether und Ligroin gar nicht, und auch in Alkohol nur spurenweise löslich: nur von Benzol und Chloroform wird es, wenn frisch gefällt, aufgenommen. Diese Lösungen sind in der Kälte hellgelb, werden beim Kochen roth, nehmen beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an und filtriren äusserst langsam. Alkohol und Aether fällen aus ihnen die unveränderte Substanz, die indess weder so, noch auf andere Weise krystallisirt erhalten werden kann. Das längere Zeit aufbewahrte Pulver löst sich auch in siedendem Benzol und Chloroform so gut wie gar nicht mehr, sondern quillt dabei nur gallertartig auf. Gegen 180° färbt es sich dunkel, sintert darauf zusammen und ist gegen 240° vollständig zersetzt. Unter diesen Umständen musste das direct aus ätherischer Lösung langsam niedergefallene Pulver analysirt werden, welches lufttrocken bei kurzem Verweilen über Schwefelsäure circa 1 pCt. Feuchtigkeit verliert und dann auf die Formel $C_{28}H_{32}N_2O_5$ stimmende Zahlen liefert.

| | | | | | |
|---|--------------------------|----------|------|------|--------|
| | Berechnet | Gefunden | | | |
| | für $C_{28}H_{32}N_2O_5$ | I. | II. | III. | IV. |
| C | 70.6 | 70.3 | 70.3 | 70.6 | — pCt. |
| H | 6.7 | 7.1 | 6.5 | 6.8 | — » |
| N | 5.9 | — | — | — | 6.4 » |

Hiernach ist die Verbindung aus 2 Molekülen Ammoniumhydrat des Aethers $C_{14}H_{17}NO_3 = C_9H_5 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ einfach durch Austritt eines Moleküls Wasser entstand und könnte daher am

einfachsten als ein Ammoniumoxyd, $C_{14}H_{16}O_2 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix}$, von allerdings

sehr merkwürdigen Eigenschaften betrachtet werden. Dann würde die gelbe, fluorescirende, ätherische Lösung das Hydroxyd enthalten, welches langsam in sein Anhydrid überginge. Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, dass der Körper $C_{28}H_{32}N_2O_5$ sich beim Erwärmen leicht in verdünnten Säuren löst und dabei die Salze der ursprünglichen Ammonbase des Aethers zurückbildet. Ein Beweis hierfür wird durch die Analyse des auf diese Weise erhaltenen, mit obigem identischen Platinsalzes vom Schmelzpunkte 216—218° erbracht.

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|---|----------|--------|
| | für $(C_{13}H_{13}O_2N, CII_3Cl)_2PtCl_4$ | I. | II. |
| C | 38.6 | 37.7 | — pCt. |
| H | 3.7 | 3.7 | — » |
| Pt | 22.6 | 22.6 | 22.6 » |

Im weiteren Gegensatze zu den Ammoniumverbindungen aller bisher untersuchten Pyridincarbonsäureäther, welche mit grösster Leichtigkeit verseift werden, widersteht das Chlor- oder Jodmethylat dieses Chinolincarbonsäureäthers, ebenso wie sein Methylammoniumoxyd einer analogen Anwendung energisch. Ebenso wenig konnte es unter diesen Umständen gelingen, die Ammonbase durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure in Essigsäure und Methylpseudocarbostyryl zu spalten; sie bleibt entweder unverändert oder zersetzt sich in kohlige oder humusartige Producte.

Wie man sieht, lässt sich in dem Verhalten und den Umsetzungen von Ammoniumverbindungen verschiedener Säureäther der Pyridinreihe und eines Chinolinderivates keinerlei weitgehende Regelmässigkeit erkennen; im Gegentheile verhalten sich derartige Verbindungen bisweilen bei scheinbar geringfügiger Aenderung der Constitution recht verschieden. Durch fixe Alkalien werden sie sämmtlich zersetzt, indess nur aus dem Chinolinderivat ein Hydrat, resp. Oxyd ausgeschieden, aus dem die ursprünglichen Salze regenerirt werden können. Alle Ammoniumhydroxyde von Pyridincarbonsäureäthern dagegen sind nicht existenzfähig; sie werden im Augenblicke ihres Entstehens verseift. Hierbei erhält man aus allen bisher untersuchten Monocarbonsäureäthern, mit Ausnahme des Phenyllutidinderivates, Verbindungen von

zweifellos betainartigem Charakter, ähnlich der aus Narcotin erhaltenen Apophyllensäure, welche nach v. Gerichten als γ -carboxylirtes Nicotinsäurebetain aufzufassen ist¹⁾. Mit den aus Nicotin- und Picolinsäure erhaltenen Körpern $C_7H_7NO_2 + H_2O$ ist selbstverständlich isomer das ächte Pyridinbetain²⁾ und möglicherweise das unter den Alkaloiden des Bockshornsamens entdeckte Trigonellin³⁾. Keines der hier besprochenen betainartigen Producte kann durch Säuren in ein Pseudoxyl übergeführt werden, einige werden durch Basen in eine Aminbase und eine stickstofffreie Säure gespalten. Aehnlich scheint auch das Trigonellin verändert zu werden. Die aus den Ammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers, merkwürdiger Weise aber auch des Phenyllutidinmonocarbonsäureäthers entstehenden »Dehydride« verhalten sich nach früheren Untersuchungen durchaus anders und liefern bisweilen sogar Isomere der ersterwähnten Betaine; sie sind gegen Alkalien beständig, werden aber durch Säuren in Essigsäure und ein methylirtes Pseudoxyl gespalten. Für diese Körper folgt somit aus den obigen Versuchen nur, dass sie nicht zur Gruppe der betainartigen Verbindungen gehören können.

Hrn. Dr. R. Michael, welcher mich bei Ausführung dieser Versuche wesentlich unterstützt hat, sage ich hierdurch meinen aufrichtigsten Dank.

Zürich, den 9. Januar 1886.

6. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In dieser Zeitschrift⁴⁾ hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Heine einen basischen Körper beschrieben, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart wasserfreier Phosphorsäure erhalten war. In siedendes Acetophenon wurde trockenes Ammoniakgas eingeleitet unter allmählicher Zugabe von soviel wasserfreier Phosphorsäure, dass auf 1 Molekül Acetophenon etwas mehr als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 85.

²⁾ Diese Berichte XV, 1251.

³⁾ Jahns, diese Berichte XVIII, 2518.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 638.