

die Darstellung von Esterderivaten von Säuren, die in anderer Weise nicht für solche Synthesen geeignet sind. Ich beabsichtige, die Untersuchung in dieser Richtung auch noch mit anderen anorganischen Salzen fortzusetzen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1908.

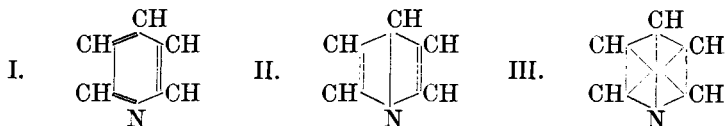
**235. Hans Th. Bucherer und Julius Schenkel:
Beiträge zur Kenntnis des Pyridins.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 10. April 1908.)

I. Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin und Homologe.

Die Untersuchungen, über die wir in Kürze das Wichtigste mitteilen möchten, bilden die Vorarbeiten zu ausgedehnteren Forschungen, die für die nächste Zeit in Aussicht genommen sind. Die bisherigen Ergebnisse und die neuen, am Pyridin und seinen Derivaten festgestellten, grundlegenden Tatsachen scheinen uns, obwohl noch nicht abgerundet, ausreichendes Interesse zu bieten in Anbetracht des Umstandes, daß das Pyridin nicht nur als Produkt unserer Großindustrie, sondern, als Grundsubstanz zahlreicher Pflanzenalkaloide (nach Ansicht von Pschorr auch des Morphins und Thebains), eine außerordentlich wichtige Stellung auch in rein wissenschaftlicher Beziehung einnimmt. Von den 3 Pyridinformeln:



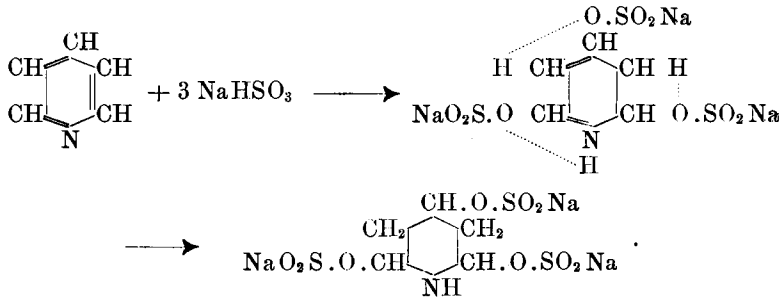
ist die von Körner aufgestellte (I) deshalb bemerkenswert, weil sie das Pyridin analog den Schiff'schen Basen der allgemeinen Formel $R.N:CH.R'$ als eine Anhydro-Verbindung erscheinen läßt, die man sich entstanden denken kann aus einem Amino-Aldehyd der Formel $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown CH-CHO \end{matrix} NH_2$ durch eine einfache Kondensation unter Wasser-
austritt. Im allgemeinen sind offene Ketten, die den Komplex $.N:CH.$ enthalten, nicht durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet, sondern z. B. durch Hydrolyse mehr oder minder leicht spaltbar. Demgegenüber besitzt das Pyridin bekanntlich eine auffallende Stabilität nicht

nur gegen hydrolytisch wirksame Agenzien, sondern auch nach anderen Richtungen; es sei z. B. nur an das Verhalten gegen Permanganat, Salpetersäure, Chromsäure, Schwefelsäure, die Halogene usw. erinnert, so daß bis in die neueste Zeit Pyridin und seine Derivate als höchst beständige Verbindungen gelten konnten. Erst vor einigen Jahren hat die Vorstellung von der Beständigkeit der Pyridinbasen eine starke Erschütterung erfahren, seitdem nämlich Th. Zincke und W. König, der eine im Dinitrochlorbenzol, der andere im Bromcyan, Mittel zur Aufspaltung des Pyridinringes an die Hand gegeben haben.

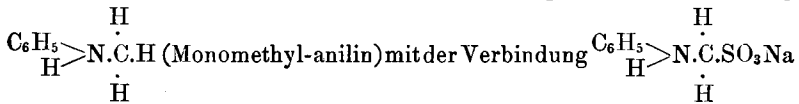
Nach einer Beobachtung von Millers vermögen die Schiffschenschen Basen unter geeigneten Bedingungen Natriumbisulfit anzulagern. Einer solchen Anlagerung sind nun auch die Pyridinverbindungen, entsprechend der vorher erwähnten Auffassung derselben als cyclischer Aldimine, befähigt und zwar entstehen dabei nicht, wie man erwarten könnte, stabile Sulfonsäuren, wie sie W. Königs schon vor vielen Jahren z. B. aus Chinin darstellen konnte. Man erhält vielmehr wie gesagt äußerst labile Verbindungen, deren eigenartiger Charakter wohl keinen Zweifel daran läßt, daß sie als Schwefligsäureester anzusehen sind. Dieses Ergebnis bildet ein Analogon zu der Tatsache, daß die aus der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Aldehyde und Ketone hervorgehenden Anlagerungsprodukte auf Grund ihrer Eigenschaften gleichfalls nach neuerer Auffassung — wenigstens teilweise — als Schwefligsäureester zu gelten haben.

Die auffälligste Erscheinung an den neuen, in Wasser leicht löslichen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Pyridinabkömmlingen ist ihre große Empfindlichkeit gegen Alkalien, durch die sie in der Kälte, rascher beim Erwärmen aufgesprengt werden und zwar unter gleichzeitiger Verseifung der Schwefligsäureester und unter anscheinend vollkommener Abspaltung des Stickstoffs in Form von Ammoniak. Diese vollkommene Lösung des Stickstoffs aus seinen beiderseitigen Kohlenstoffbindungen stellt die hier beschriebene Spaltungsmethode in eine interessante Parallele zu den beiden oben erwähnten Farbstoffsynthesen von Th. Zincke und von W. König, bei denen gleichfalls der Pyridinstickstoff, wie Zincke nachweisen konnte, eliminiert wird. Schwieriger ist die Frage zu beantworten, wie man sich die Einwirkung des Bisulfits auf den Pyridinkern zu denken hat. Daß es sich hier trotz der scheinbaren Gelindigkeit des Mittels um einen schweren Eingriff in das Gefüge des Pyridinringes handelt, wird jedem einleuchten, der sich die sonstige Festigkeit der Bindung zwischen Kohlenstoff und Pyridinstickstoff vergegenwärtigt. Einen gewissen Einblick in den Mechanismus dieser eigenartigen Reaktion hat zwar die Untersuchung

der elementaren Zusammensetzung des primären Einwirkungsproduktes gewährt. Aus den Analysenzahlen ergaben sich nämlich überraschenderweise für das Verhältnis zwischen Stickstoff, Schwefel und Natrium die Werte 1:3:3. Es sind also allem Anschein nach 3 Moleküle Bisulfit in den Pyridinkern eingetreten, woraus zu schließen wäre, daß eine Anlagerung des Bisulfits nicht nur an die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, sondern auch an die beiden Kohlenstoffdoppelbindungen stattgefunden hat, gemäß folgendem Schema:



Diese Auffassung reicht u. E. aber auch zur Erklärung der Labilität der Kondensationsprodukte vollkommen aus. Denn es ist aus zahlreichen älteren Beobachtungen bekannt, daß in dem Komplex :N.C.SO₃Na oder richtiger :N.C.O.SO₂Na die Bindungsfestigkeit zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ganz erheblich geringer ist als in einem Komplex, der an Stelle der SO₃Na- oder O.SO₂Na-Gruppe z. B. nur ein Wasserstoffatom enthält. Man vergleiche die Verbindung



oder $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Na} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, dem Na-Salz der sogenannten Monomethyl-

anilin- ω -sulfonsäure. Das Monomethylanilin ist gegen Alkali durchaus stabil; die Sulfonsäure hingegen wird durch überschüssiges Alkali schon in der Kälte gespalten; analog liegen die Verhältnisse beim Methylamin und der sogenannten Amino-methan-sulfonsäure, H₂N.CH₂.SO₃Na = H₂N.CH₂.O.SO₂Na. Es erscheint unter Berücksichtigung dieser Tatsachen begreiflich, daß in einem Komplex mit der Konfiguration HN < $\begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Na} \\ \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Na} \end{array}$ (s. o.) die Bindungen zwischen dem Pyridinstickstoff und den beiden α -ständigen Kohlenstoffatomen derart gelockert sind, daß sie der Einwirkung des Alkalis nicht standzuhalten vermögen,

während diese eigenartigen Schwefligsäure-Ester hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen verdünnte Säuren etwa in der Mitte stehen zwischen den rein aliphatischen Schwefligsäure-Estern, die bereits durch Wasser zerlegt werden, wie z. B. der Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Na}$, und den von H. Th. Bucherer¹⁾ entdeckten aromatischen Schwefligsäure-Estern, die von verdünnten Säuren selbst in der Siedehitze kaum verändert werden.

Es war nun vor allem von Interesse festzustellen, wie sich die Homologen und Isomeren der Pyridinreihe gegen Bisulfit verhalten. Schon die oberflächliche Untersuchung ließ erkennen, daß es sich hier zwar um eine allgemeinere Reaktion handelt, die offenbar einer sehr weitgehenden Anwendung fähig, aber doch, je nach Art und Stellung der Substituenten, gewissen Ausnahmen unterworfen ist. Bei der großen Schwierigkeit, die Pyridinabkömmlinge selbst in reiner Form zu gewinnen, ist es bisher zwar noch nicht möglich gewesen, alle die Gesetzmäßigkeiten, durch die ihr Verhalten gegen Bisulfitlösungen beherrscht wird, festzulegen, doch bieten die bekannten synthetischen Methoden von Hantzsch und von v. Meyer eine Handhabe, um diesem Ziel näher zu kommen. Übrigens läßt sich, wie bereits festgestellt werden konnte, bei einer Mischung aus verschiedenen homologen und isomeren Pyridinbasen, wie sie die Technik liefert, die Trennung in einen reaktionsfähigen und einen reaktionslosen Anteil in sehr bequemer und einfacher Weise bewirken. Man braucht nach der Behandlung des Basengemisches mit überschüssiger Bisulfitlösung das Reaktionsprodukt, das aus wasserlöslichen Additionsprodukten einerseits und aus schwer löslichen oder unlöslichen Pyridinbasen andererseits besteht, nur in bekannter Weise mit Wasserdampf, Äther, Benzol oder dergl. zu behandeln, um eine sichere Zerlegung der ursprünglichen Mischung in jene beiden unterschiedlichen Anteile herbeizuführen. Eingehendere Mitteilungen über die bisherigen Ergebnisse in dieser Richtung behalten wir uns vor.

Experimenteller Teil.

Kocht man 1 Teil Pyridin mit 10 Teilen einer 40-prozentigen Natriumbisulfitlösung etwa 24—30 Stdn. am Rückflußkühler, so verschwindet die anfänglich auf dem Bisulfit schwimmende Pyridinschicht, und es entsteht eine homogene Flüssigkeit. Übersättigt man eine Probe der Lösung mit Alkali, so färbt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch gelbrot, und neben einer grünlichen Fluores-

¹⁾ s. Journ. für prakt. Chem. [2] **69**, 49—91 [1903]; **70**, 345—364 [1904]; **71**, 433—451 [1905] etc.

cenzen tritt ein deutlicher Geruch nach Ammoniak auf. Dieser Umstand, der auf einen Zersetzungsvorgang hindeutet, erschwert die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes ganz erheblich; denn es läßt sich das überschüssige Bisulfit nicht durch Fällern mit Kalk oder Baryt entfernen, und auch die Anwendung der aussalzend wirkenden Chloride führt nicht zum Ziel, weil die neue Verbindung, entsprechend den Eigenschaften der bisher bekannten aromatischen Schwefligsäure-Ester, ungefähr die gleiche Löslichkeit wie Kochsalz aufweist. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß, wenn man die Reste des unverändert gebliebenen Pyridins oder der ihm etwa beigemischten Verunreinigungen durch Wasserdampf abzutreiben versucht, sich die entstandene Verbindung anscheinend, wenn auch sehr langsam, unter Abgabe von Pyridin und schwefliger Säure zersetzt. Unter diesen Umständen erweist sich folgender Weg als geeignet, um zu analysenreinem Material zu gelangen: Vorversuche hatten ergeben, daß die neue Verbindung alkoholunlöslich ist; es kommt also darauf an, zur Fällung des überschüssigen Sulfits und Sulfats ein alkohollösliches Bariumsalz einer solchen Säure zu benutzen, deren Natriumsalz ebenfalls in Alkohol löslich ist. Diesen Anforderungen entspricht z. B. das Bariumjodid¹⁾. Die Reaktionsflüssigkeit wird vorsichtig mit Natronlauge, Soda oder Bicarbonat neutralisiert und mit einer zur Fällung des Sulfits und Sulfats ausreichenden Menge Jodbarium in der Kälte versetzt. Um zu erkennen, ob die Fällung vollständig ist, prüft man eine filtrierte Probe nochmals mit einer kleinen Menge Jodbarium. Dann läßt man 24 Stunden stehen und dekantiert. Nun engt man im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur ein und versetzt mit der vierfachen Menge 96-prozentigen Alkohols. Die Verbindung fällt sofort als hellgelbes, schweres Öl aus. Nach dem Dekantieren löst man wieder in wenig Wasser und fällt nochmals mit Alkohol. Nach zweimaliger Wiederholung der Fällung ist das Produkt jodfrei und analysenrein. Das Öl erstarrt schnell zu einem weißen Krystallkuchen; aus wenig Wasser umgelöst, krystallisiert es in winzigen Schüppchen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Angew. Subst. 0.2261 g: 0.1167 g CO₂. — II. Angew. Subst. 0.3532 g: 0.0847 g H₂O. — III. Angew. Subst. 0.2457 g: 6.9 ccm N₂ (22°, 753 mm). — IV. Angew. Subst. 0.2029 g: 0.3369 g BaSO₄. — V. Angew. Subst. 0.2832 g: 0.141 g Na₂SO₄.

C₅H₅N + 3NaHSO₃ + 2H₂O: Mol.-Gew. 427.

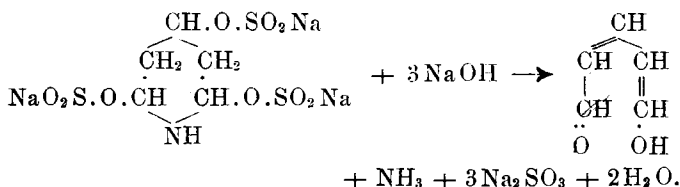
Ber. C 14.03, H 2.82, N 3.28, S 22.50, Na 16.17.

Gef. » 14.07, » 2.68, » 3.12, » 22.79, » 16.14.

¹⁾ Versuche über den Ersatz des Jodids durch das Acetat sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Das Krystallwasser ließ sich infolge der leichten Zersetzlichkeit des Esters nicht direkt bestimmen, sondern wurde später aus dem Gesamtwasserstoff berechnet.

Schnell erhitzt, zersetzt sich der Ester im Schmelzröhrchen bei 235° unter Pyridinabspaltung; langsam erhitzt, beginnt er sich bei 115° zu zersetzen. Trocken destilliert, zerfällt er unter Entwicklung übelriechender, basischer Produkte; mit Alkali versetzt, bräunt er sich in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Ammoniakabgabe. Außer Ammoniak tritt jedoch noch ein starker eigentümlicher Geruch auf, der einem in geringer Menge entstehenden Zersetzungsprodukt anzugehören scheint. Die Versuche, neben Ammoniak noch andere flüchtige Bestandteile bei der Destillation mit Alkali, etwa Aldehyde, zu erhalten, haben bisher noch zu keinem greifbaren Ergebnis geführt, so daß bestimmte Angaben über das Schicksal der fünfgliedrigen Kohlenstoffkette zur Zeit noch nicht gemacht werden können. Faßt man in summarischer Weise die Einwirkung des Alkalis auf den Pyridin-Schwefligsäure-Ester in der Weise auf, daß 3 Mol. Bisulfit und 1 Mol. Ammoniak abgespalten werden, so müßte der verbleibende Kohlenstoffrest die Konstitution $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}.\text{OH} \\ \text{CH}-\text{CH}:\text{O} \end{cases}$ aufweisen, entsprechend etwa der Gleichung:



Durch Umlagerung könnte der zweifach ungesättigte Oxyaldehyd $\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{C}:\text{H}:\text{C}:\text{H}:\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{H}$ übergehen in den einfach ungesättigten Dialdehyd $\text{O}:\text{C}:\text{H}:\text{C}:\text{H}:\text{C}:\text{H}:\text{C}:\text{H}_2:\text{C}:\text{H}:\text{O}$. Doch ist auch die Möglichkeit der Bildung von Furanderivaten oder höheren Kondensationsprodukten im Auge zu behalten. Wir sind bemüht, durch weitere Untersuchungen, insbesondere der Produkte der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Pyridin-Schwefligsäure-Ester, die erforderliche Klarheit über die Konstitution dieser höchst eigenartigen Verbindung zu erlangen.

Mit Chlorbarium behandelt, scheidet der Ester erst allmählich in der Wärme Bariumsulfit ab, zum Beweise, daß freies Sulfit nicht vorhanden ist; mit verdünnten Säuren entwickelt er in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schnell schweflige Säure. Dabei bleibt die Lösung klar und farblos, wird aber durch nachfolgenden Alkalizusatz unter Ammoniakabgabe rotgelb. Schwermetallsalze rufen keine

Fällung hervor; beim Erhitzen mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen findet jedoch Zersetzung statt.

Um festzustellen, ob der eingangs erwähnten Annahme gemäß aller Schwefel als Ester gebunden ist, oder ob ein Teil desselben als Sulfonsäure in den Kern getreten ist, haben wir abgewogene Mengen der Substanz mit Alkali erwärmt, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und die entstandene Schwefligsäure mit Jod titriert. Dabei zeigte sich, daß die Zahl der abgespaltenen Schwefligsäuregruppen durch die Dauer der Erwärmung bestimmt wird, und daß binnen einer halben Stunde aller Schwefel in Form von Schwefligsäure durch Alkali abgespalten werden kann. Ebenso wird der gesamte Schwefel in Form von Schwefligsäure abgespalten, wenn man den Ester mit verdünnter Schwefelsäure kocht und die gebildete schweflige Säure direkt bestimmt, wie aus folgenden Analysenzahlen hervorgeht:

0.1862 g Sbst.: 29.24 % SO₂. — 0.1612 g Sbst.: 32.03 % SO₂. — 0.4523 g Sbst.: 33.00 % SO₂. — 0.2193 g Sbst.: 38.55 % SO₂. — 0.1987 g Sbst.: 45.09 % SO₂.

Dabei entsprechen 29.3 % SO₂ 2 Atomen und 44.96 % SO₂ 3 Atomen Schwefel.

Bei der Neuheit und Eigenart der hier vorliegenden Verhältnisse läßt sich ein absolut sicherer Schluß aus diesen Ergebnissen allerdings nicht ziehen; immerhin erscheint uns die Wahrscheinlichkeit, daß wir es hier mit einem Trischwefligsäure-Ester des α, γ, α' -Trioxypiperidins von der auf S. 1348 beschriebenen Konstitution zu tun haben, sehr groß.

236. M. Tswett:

Über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline.

(Eingegangen am 3. April 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Wie ich in einer Reihe von Publikationen¹⁾ dargetan habe, besitzt das bisherige Objekt der »Chemie des Chlorophylls« keine reelle Existenz. Im grünen Farbstoffgemisch der Blätter, welchem allein die Bezeichnung Chlorophyll gebührt, begegnen wir nicht der von vielen Autoren als »Chlorophyll« sensu stricto benannten hypothetischen »grünen Komponente«, sondern haben es mit zwei Chlorophyllinen zu tun, deren erstes (Chlorophyllin α), welches in ätherischer Lösung eine blaue Farbe besitzt, etwa 5-mal reichlicher als Chlorophyllin β vorhanden ist. Bei den Braunalgen und Diatomeen findet sich an Stelle des Chlorophyllins β ein dritter Farbstoff der Gruppe (Chlorophyllin γ)²⁾, und die im Dunkeln erwachsenen Phanerogamenkeimlinge

¹⁾ Berichte der Deutsch. Botan. Ges. **24**, 384 [1906]; **25**, 71, 137, 388 [1907].

²⁾ Ibid. **24**, 235.