

# Über reziproke sterische Beeinflussungen

von

**Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

Während die Beeinflussung des chemischen Charakters von Atomen und Atomgruppen durch Ortho- und Para-, manchmal auch durch Metasubstituenten seit den klassischen Arbeiten Viktor Meyers nach den verschiedensten Richtungen hin studiert wird, hat man im allgemeinen den Einfluß, welchen die sterisch behinderte oder begünstigte Gruppe auf eben diese Substituenten ihrerseits ausübt, nicht in Betracht gezogen, wohl hauptsächlich deshalb, weil in den meisten Fällen die betreffenden Substituenten an sich wenig reaktiv sind oder die Umwandlungen, welche man mit ihnen vorzunehmen in der Lage ist, durch sterische Momente nicht oder nicht merklich alteriert werden.

Anscheinend hat nur Skraup<sup>1</sup> einen solchen Fall reziproker Beeinflussung näher untersucht, indem er zeigte, daß im  $\alpha$ - und  $\beta$ -iso-Cinchonin die Hydroxyl- und die Vinylgruppe sich gegenseitig, und zwar derart beeinflussen, daß das Hydroxyl die Fähigkeit eingebüßt hat, sich verestern zu lassen, in ein Chlorid umwandelbar zu sein oder einen Carbaminsäureester zu geben,<sup>2</sup> während andererseits die Additionsfähigkeit der Vinylgruppe für Halogenwasserstoffsäuren und Halogen größtenteils oder vollständig verschwunden ist und die Oxy-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 311 (1903).

<sup>2</sup> Auch Ketonreaktionen zeigen diese Isobasen nicht, ebensowenig die aus ihnen entstehenden Isocinchonine.

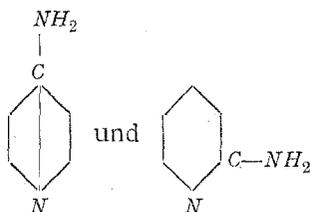
dierbarkeit dieses Radikals durch Permanganat oder Chromsäure wesentlich herabgemindert ist.

Bei näherer Betrachtung der in Frage kommenden Substanzen lassen sich nun aber viele Fälle von derartiger oder ähnlicher reziproker Beeinflussung konstatieren, von denen im folgenden vorerst einige erläutert werden sollen. Das angedeutete Thema gedenke ich noch umfassender zu studieren.

### Konjugierte Atomgruppen.

Als konjugierte Atomgruppen sollen solche bezeichnet werden, bei welchen die sterische Beeinflussung sich in der Richtung geltend macht, daß zwei (gleichartige oder verschiedenartige) Gruppen wie eine einzige einheitliche Gruppe reagieren.

Ein typisches Beispiel hierfür bieten die Gruppierungen

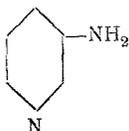


der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Aminopyridine.

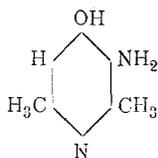
Sowohl der Pyridinstickstoff, als auch die Aminogruppe sind für sich allein imstande, unter Salzbildung ein Molekül Chlorwasserstoffsäure zu addieren.

Pyridinderivate, in welchen der tertiäre Stickstoff und die Aminogruppe in relativen Lagen sich befinden, wo sie einander nicht zu beeinflussen vermögen, sind dementsprechend imstande, zwei Moleküle Säure zu binden.

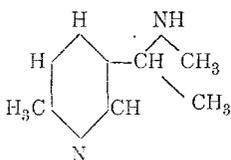
Es gehören hierher alle Aminopyridine der  $\beta$ -Reihe, wie das  $\beta$ -Aminopyridin



selbst,<sup>1</sup> das 3-Amino-4-Oxy-2.6-Dimethylpyridin:<sup>2</sup>

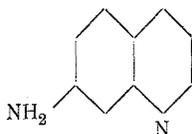


ferner das 5'-Methylaminocollidin:<sup>3</sup>

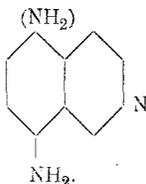


sowie das Dimethylaminocollidin,<sup>4</sup> das Trimethylaminocollidin<sup>4</sup> und das 5'-Anilincollidin.<sup>3</sup>

Hierher gehören endlich jene Aminochinoline, bei welchen die Aminogruppe sich im Benzolringe befindet,<sup>5</sup> wie das 6-Aminochinolin:<sup>6</sup>



und das 5- (oder 8-) Aminoisochinolin:<sup>7</sup>



<sup>1</sup> Pollak, Monatshefte für Chemie, 16, 55 (1895).

<sup>2</sup> Hall u. Collie, Soc., 73, 238 (1898).

<sup>3</sup> Knudsen, Berl. Ber., 28, 1760 (1895).

<sup>4</sup> A. a. O., 1770.

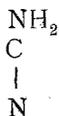
<sup>5</sup> Das 3-Aminochinolin ist nicht bekannt.

<sup>6</sup> Beilstein, IV, 912.

<sup>7</sup> Fortner, Monatshefte für Chemie, 14, 161 (1893).

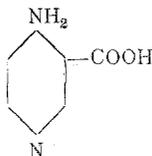
Dagegen gibt es kein einziges Aminoderivat der  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Reihe, welches mehr als ein Molekül Säure zu binden vermöchte.

Gegen Mineralsäuren verhält sich also die Gruppe

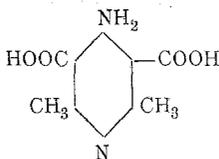


der Ortho- und Paraaminopyridine gleichartig, und zwar wie eine einsäurige Base.

Sehr merkwürdig aber ist nun das Verhalten der Aminopyridincarbonsäuren. Wie ich vor einiger Zeit nachweisen konnte,<sup>1</sup> lassen sich im allgemeinen die Aminopyridincarbonsäuren ebenso wie die Pyridincarbonsäuren selbst und wie die Aminosäuren der aromatischen Reihe als einbasische Säuren glatt titrieren. Die  $\gamma$ -Aminopyridincarbonsäuren dagegen, wie die  $\gamma$ -Aminonikotinsäure



und die  $\gamma$ -Aminolutidinsäure



verhalten sich ähnlich wie Betaïne, indem sie nur einen Bruchteil des einem (respektive zwei) Karboxylen entsprechenden Quantums Alkali abzusättigen vermögen.<sup>2</sup>

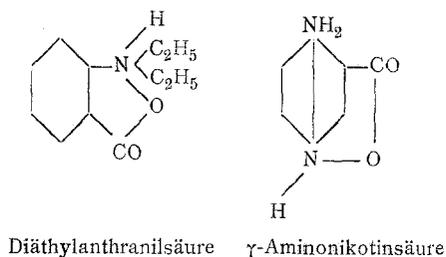
Man kann sie daher in die Gruppe jener von mir<sup>3</sup> als Pseudobetaïne bezeichneten Substanzen einreihen, welche

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 935 (1900).

<sup>2</sup> Ebenda, 23, 942 (1902).

<sup>3</sup> Ebenda, 25, 490 (1904).

innere Salze eines Systems sind, in dem der Stickstoff noch eine an Wasserstoff gebundene Valenz besitzt:



und das trotzdem den Charakter einer Ammoniumbase besitzt.<sup>1</sup>

Von den beiden Typen Ortho- und Paraamidopyridin ist daher die letztere in Bezug auf »Basizität« stärker.

Analog ist das Verhalten der konjugierten Atomgruppen bei der Diazotierung gegenüber demjenigen, der nicht durch den Pyridinstickstoff beeinflussten Aminoverbindungen der  $\beta$ -Reihe. Während die Letzteren sich glatt diazotieren und zu Azofarbstoffen kuppeln lassen, verhalten sich die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Aminogruppen wie aliphatische, und zwar wie außerordentlich resistente aliphatische Reste. Es gelingt der Austausch der  $\text{NH}_2$ - in OH-Gruppen bei den Aminopyridinen selbst und bei den Aminopyridincarbonsäuren überhaupt nur unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure; bloß die  $\alpha$ -Aminopyridin- $\beta$ -carbonsäure, bei welcher der basische Charakter der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch die Nachbarschaft des Carboxyls herabgemindert ist, läßt sich schon in verdünnt schwefelsaurer Lösung umsetzen, allein auch hier entsteht intermediär kein Diazokörper.

Somit wird in diesen konjugierten Atomgruppen eine reziproke sterische Beeinflussung erkennbar. Der Pyridinstickstoff wird zum ausschließlichen Träger der salzbildenden Kraft; in den  $\gamma$ -Aminopyridinen wird er so stark positiv, daß die  $\gamma$ -Aminopyridincarbonsäuren den Charakter von Pseudobetäinen erlangen.

<sup>1</sup> Eine ausführlichere Mitteilung über Pseudobetäine gedenke ich in kurzem vorzulegen.

Andererseits wird die Aminogruppe ihres aromatischen Verhaltens beraubt. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppen sind nicht diazotierbar und werden, wenn eine Reaktion mit salpetriger Säure erzwungen wird, ohne intermediäre Bildung von Diazokörpern in Pyridone verwandelt.

### Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren.

Auch die Verbindungen vom Typus der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxypyridine besitzen konjugierte Atomgruppen.

Während aber in der Stickstoff-Aminogruppe die Eigenschaften beider Bestandteile gleichartig sind, so daß, gleichgültig welche der beiden Teilgruppen in Funktion tritt, dieselbe mit verstärkter Energie begabt erscheint, sind hier Hydroxyl und Stickstoff, beziehungsweise, wenn man das Vorliegen funktioneller Tautomerie anerkennt, Carboxyl- und Imidgruppe verschiedenartig und entgegengesetzt wirkend anzunehmen.

Infolgedessen zeigen weder Hydroxyl, beziehungsweise Carbonyl, noch Stickstoff, beziehungsweise Imidgruppe in den Pyridonen die für diese Gruppen sonst typischen Reaktionen in gewohnter Weise.

Die  $\beta$ -Oxypyridine dagegen sind nicht sterisch beeinflusst und reagieren daher normal.

Was zunächst das Verhalten der Hydroxylgruppe anbelangt, so ist es schon lange bekannt, daß die  $\alpha$ -Pyridone nicht acetylierbar sind. Auch die  $\gamma$ -Pyridone zeigen oftmals keine Acetylierbarkeit, und wo die Acetyl-derivate darstellbar sind, sind sie äußerst unbeständig, z. B. schon durch Wasser zerlegbar.

Es bietet natürlich keinen Vorteil, anzunehmen, daß die Pyridone gegen Acetylierungsmittel in der tautomeren Form reagieren, denn auch die Imidgruppe müßte sich in gleicher Weise durch Acylierungsmittel nachweisen lassen.

Es sind auch keine Nitrosoderivate der Pyridone darstellbar.

Wie Goldschmidt und Meißler gefunden haben,<sup>1</sup> reagieren die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyridone auch nicht in normaler Weise

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 23, 272 (1890).

mit Phenylisocyanat; erst bei hoher Temperatur tritt Einwirkung, aber nicht Addition, sondern Kondensation unter Zerfall des Isocyanats und Wasserabspaltung ein.

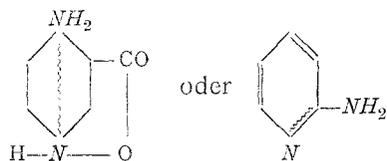
Die Fähigkeit des Stickstoffes, salzbildend aufzutreten, ist andererseits ebenfalls wesentlich abgeschwächt.

Schließlich sei an die Beobachtung von Claus erinnert,<sup>1</sup> daß das Carbostyryl weder vom Stickstoff noch vom Hydroxyl ausgehende Orientierung von eintretendem Brom erkennen läßt, welche den mit anderen hydroxyl- respektive stickstoffhaltigen Körpern analoger Konstitution gewonnenen Erfahrungen entspreche.

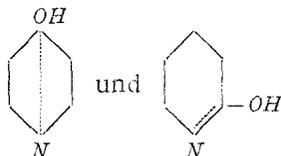
Es verhält sich das Carbostyryl so, als ob die konjugierte Gruppe überhaupt nicht vorhanden wäre.

Eine weitere einschlägige Tatsache wird in der folgenden Mitteilung bei Besprechung der Komenaminsäure erörtert werden.

Will man die Verstärkung der Positivität in den Aminopyridinen veranschaulichen, so kann man sie, in Anlehnung an Baeyer, mit Formeln, wie



ausstatten und die Bestandteile der konjugierten Gruppe durch liegende Schrift hervorheben. Für die Andeutung der reziproken Abschwächung der Eigenschaften bei den Pyridonen könnte man die Formulierung



anwenden.

<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie, 53, 325 (1896).

Das Wesen der Erscheinungen wird aber natürlich durch derlei Zeichensprache nicht im mindesten enthüllt und man kann nur den in jüngster Zeit wiederholt gezogenen Schluß rekapitulieren, daß die derzeit herrschenden Anschauungen über Valenz nicht ausreichen, die Gesamtheit der Beobachtungen zu erklären.