

II. Die Ammoniumhydroxyde gehen in isomere Oxydihydroverbindungen über, welche es mir aus den Jodmethylenen des α -Nitro- β -Bromchinolins und Phenylacridins¹⁾ zu isoliren gelang. Diese Reaction ist die normale Zersetzung der Ammoniumhydroxyde:

Tetramethylammoniumhydroxyd²⁾ = Trimethylamin + Methylalkohol.

Methylchinoliniumhydroxyd = Oxydihydromethylchinolin.

Methylphenylacridiniumhydroxyd = Oxydihydromethylphenylacridin.

Ammoniumbase eines Triphenylmethanfarbstoffs = Carbinolbase eines Triphenylmethanfarbstoffes.

III. Die Oxydihydroverbindungen oxydiren sich mit rothem Blutlaugensalz zu Ketoverbindungen, falls das Hydroxyl am secundären Kohlenstoff steht (Darstellung der Pyridone, Chinolone, des Isochinolons und Acridons). Falls das Hydroxyd am tertiären Kohlenstoff steht, findet keine Oxydation statt (Phenylacridin).

IV. Die in reinem Zustande isolirten Oxydihydroverbindungen reagiren mit Alkoholen beim einfachen Erwärmen und geben Aether.

V. Die Oxydihydroverbindungen zersetzen sich mit Alkalien in die Reductions- und Oxydations-Producte, z. B. Alkylpyridone und Alkyldihydropyridine.

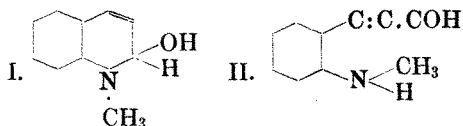
Genf, Juni 1902.

427. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen. Neunte Mittheilung. Zur Theorie der Oxyhydrobasen.

[Aus dem Genfer Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

Vor mehreren Jahren hat Roser³⁾ im Anschluss an seine Arbeiten über das Cotarnin für die aus den Ammoniumbasen der Pyridin-, Chinolin- und ähnlicher Reihen sich bildenden ätherlöslichen Oxydihydrobasen (I) eine von meiner⁴⁾ abweichende Formel (II) von Aldehydaminbasen aufgestellt:



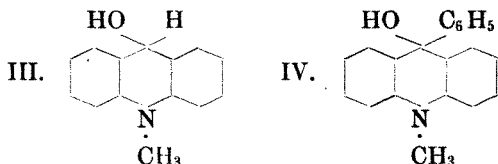
¹⁾ Diese Berichte 32, 3121, 3122, 3123 [1899]; 33, 278 [1900]; s. a. Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 225, Fussnote [1893].

²⁾ Die Formeln sind der Kürze wegen weggelassen.

³⁾ Ann. d. Chem. 272, 225.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 222; diese Berichte 25, 3326 [1892], s. a. Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1893.

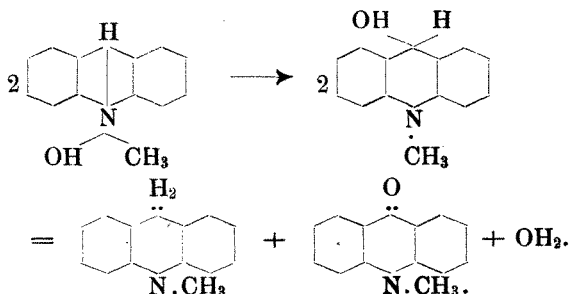
Ich habe darauf hingewiesen, dass Formel II, abgesehen von anderen Gründen, deshalb nicht anwendbar ist, weil die vollkommen analogen Basen der Acridinreihe überhaupt nicht anders geschrieben werden können als nach meiner Auffassung (III und IV), da eine Ringöffnung in diesem Falle nicht möglich ist.



Nun war damals bei den Acridinen zwar die charakteristische Alkoholatbildung, die Oxydation zu Methylacridon, und die anderen dieser Körperklasse eigenthümlichen Reactionen bekannt, allein die Spaltung unter dem Einfluss von Alkalien in Methyl-dihydroacridin und Methylacridon nicht beobachtet. Diese Lücke gestattete es Roser, in seiner Antwort geltend zu machen, dass die Annahme einer Ringöffnung hauptsächlich für besagte Spaltung in Betracht käme, da Aehnliches bloss bei Aldehyden nicht bei secundären Alkoholen beobachtet worden ist; dabei gab dieser Forscher zu, dass man die typische Spaltung der Cyclammoniumbasen nicht auf die intermediäre Bildung einer Aldehydbase zurückführen dürfen wird, wenn die analoge Reaction in der Acridinreihe beobachtet sein wird.

Neuerdings ist nun die Entscheidung gefallen.

A. Pictet und E. Patry¹⁾ haben in einer Untersuchung, die im vorigen Hefte der Berichte mitgetheilt wurde, mit aller wünschenswerthen Schärfe und Genauigkeit, die Spaltung des Acridinjodmethyllates in Methylhydroacridin und Methylacridon nachgewiesen. Es ist also die Reaction nicht anders aufzufassen als gemäss meinen Anschauungen:

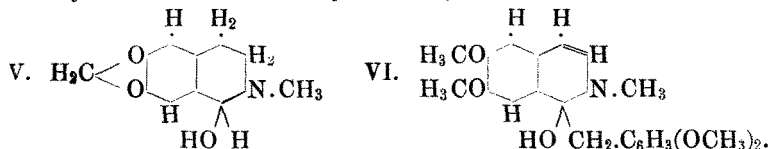


Durch diese Beobachtung von Amé Pictet und E. Patry ist der Beweis endlich unzweideutig geliefert worden, dass die Autoxydationsspaltung der Oxydihydrobasen ebensowenig auf Ringsprengung

¹⁾ Diese Berichte 35, 2534 [1902].

zurückzuführen ist, wie die Alkoholatbildung und die Oxydationen zu Pyridonen etc., und dadurch den offenen Formeln II die letzte Stütze und Berechtigung genommen.

Roser meint in seiner zweiten¹⁾ Abhandlung, dass nach dem Befund in der Acridinreihe der von ihm angenommene Parallelismus zwischen den Reactionen des Hydrastinins und Cotarnins einerseits und den Basen der Pyridin-, Chinolin- etc. -Reihe andererseits trügerisch sei, dass also die erstgenannten offene Kette (Formel II) besäßen, selbst wenn man für die zweitgenannten die geschlossene (Formel I) anzunehmen genötigt sein werde. Demgegenüber glaube ich jedoch, dass dieser Parallelismus in Wirklichkeit besteht und in den Formeln zu Tage treten wird, wenn man auch für die Alkaloidabkömmlinge die geschlossene Formel acceptiren wird, mit dem Zusatz, dass für eine Anzahl von Reactionen, die den hydrirten Isochinolinabkömmlingen eigenthümlich zu sein scheint, eine intermediäre Oeffnung des Ringes anzunehmen sei. Für das Cotarnin²⁾ habe ich wiederholt auf die geschlossene Formel aufmerksam gemacht. Das Hydrastinin ist dementsprechend (nach Formel V) zu schreiben:



Für die sogen. Papaveriniumalkylhydroxyde von Goldschmiedt und Stransky³⁾ ist die Carbinolformel VI heute die wahrscheinlichste. Die Ammoniumoxyde würden sich ebenfalls von ihr ableiten, allerdings wären noch Widersprüche, die diese Beobachtungen mit Angaben von Claus⁴⁾ aufweisen, aufzuklären. Für das Berberin⁵⁾ ist nun auch eine neue Carbinolformel in Vorschlag gebracht worden, als deren Autor Roser bezeichnet wird. Nachdem nun Hantzsch auch durchgehend meine geschlossenen Formeln gebraucht, ist es anzunehmen, dass sich der vor beinahe einem Jahrzehnt aufgestellte Satz, dass sich die aus den Cycloammoniumbasen secundäre durch Isomerisation bildende ätherlöslichen Basen tertiäre Amine und secundäre oder tertiäre Carbinole sind, nun allgemein als richtig anerkannt worden ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 370, 371. Uebrigens war die Bildung des Methylacridons und der Alkoholate der Phenylacridinreihe bereits zur Zeit des Erscheinens der Roser'schen ersten Abhandlung bekannt, s. a. Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 226 unten.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 223.

³⁾ Monatsh. 9, 337; 758, 857; 10, 678.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 56, 321.

⁵⁾ resp. das Berberiumhydroxyd, J. Gadamer, Chem. Zeit. 1002, 35, 385.

Was nun den Mechanismus dieser Reaction anbetrifft, so sagt Roser in seiner ersten¹⁾ Abhandlung: Unter Umständen wird zu berücksichtigen sein, dass aus den Aldehydbasen Verbindungen (Formel I) entstehen können, die dem Aldehydammoniak entsprechen können. Darauf erwiderte²⁾ ich, dies zeige am deutlichsten den Unterschied, der zwischen unserer Betrachtungsweise bestehe. Meiner Ansicht nach können unter Umständen aus den Dihydrooxybasen Derivate einer Base mit offener Kette entstehen. In der darauf erscheinenden Publication, Ann. d. Chem. 282, 372, nimmt nun Roser conform mit mir zuerst die Bildung der Oxydihydrobase und aus dieser erst die der Aldehydbase an. Roser hatte sich also mir bereits so weit angeschlossen, dass der Unterschied zwischen meinen Anschauungen und seinen zuletzt ausgesprochenen nur noch darin besteht, dass ich die Isomerisation annehme als besonderen Fall der allgemein gültigen A. W. Hofmann'schen Zersetzungsreaction der Ammoniumhydroxyde in Carbinole und tertiäre Amine, während Roser die Wanderung des Hydroxyls als Resultat von aufeinanderfolgendem Wasser-Eintritt und Austritt schreibt. Nun lässt sich natürlich jede Umlagerung, die in der Wanderung des Hydroxyls ihren Ausdruck findet, derartig in Formeln bringen; für den wirklichen Verlauf des Processes in dieser Weise, besonders der ersten Phase, spricht nichts. So subtil schliesslich dieser letzte Unterschied erscheinen mag, glaube ich doch, dass auch hier der Versuch entscheiden kann. Es würde die Entstehung von Carbinoläthern aus den Jodmethylenen in absolut alkoholischer Lösung, wie das La Coste bereits andeutete, der Roser'schen Bildungshypothese den Boden entziehen.

Hingegen darf ich wohl als eine Weiterentwicklung meiner Auffassung im chemisch-physikalisch-ionistischen Sinne Hantzsch's geniale Ionisationsisomerie begrüßen. Demnach ist es das Cycloammonium-Ion, welches unter Lösung einer Stickstoffkohlenstoffbindung die Isomerisation zu einem am betreffenden Kohlenstoffatom mit freier Vacanz begabten tertiären Amin erleidet, dass sich sofort mit dem Hydroxyl-Ion zur Carbinolbase absättigt. Es ist jedem Anhänger der Ionentheorie ohne weiteres verständlich, wieviel dadurch für die ionistische Erklärung des chemischen Processes gewonnen ist gegenüber der einfach chemischen, von mir gebrauchten, wonach das Cycloammoniumhydroxyd unter Lösung einer Stickstoffkohlenstoffbindung sich zu einer am betreffenden Kohlenstoffatom durch das Hydroxyd abgesättigten Carbinolbase verwandelt.

Da zur Ionisation viel Wasser gehört, sollten sich vielleicht in dieser Theorie sowohl die Roser'sche, Wasser zur Erklärung heran-

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 282.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 226.

ziehende, als auch meine versöhnend auflösen¹⁾. Ich würde mich der Ionisationsisomerie auch sofort anschliessen, wenn nachgewiesen werden könnte, dass der ionisirte Theil der Ammoniumbasen die Isomerisation bedingt oder auch nur erleidet. Vorläufig sprechen die bekannten Thatsachen nicht dafür, denn die Pyridiniumhydroxyde und die Chinoliniumhydroxyde sind in verdünnten, wässrigen Lösungen verhältnismässig beständig, wie gerade aus den Arbeiten von Hantzsch und Kalb hervorgeht, erleiden aber bei Concentration, also beim Auftreten von nicht elektrolytisch dissociirten Molekülen, Isomerisation. Ebenso wirkt Alkalilauge, die offenbar die Ionisation zurückdrängt. Dies veranlasst mich vorläufig, an meiner alten für Chemiker ausreichenden Formulirung festzuhalten.

Genf, 22. Juni 1902.

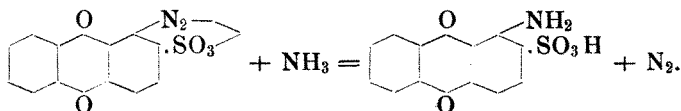
428. Leonhard Wacker: Ueber den Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe.

[Aus dem Laborat. für allgemeine Chemie der techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Ueber den directen Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe ist nichts bekannt; nach vereinzeltten Literaturangaben werden durch Zersetzung von Diazoamido-, Bisdiazoamido- oder ähnlichen Verbindungen²⁾ die entsprechenden Amidoderivate zurückgewonnen. Gegenüber diesen meist complicirt verlaufenden Reactionen vollzieht sich der Ersatz der Diazogruppe durch den Amidorest in der Anthrachinonreihe in der Mehrzahl der Fälle sehr glatt. Substitutionsproducte des Ammoniaks, wie Anilin, Methylamin, Hydroxylamin oder Hydrazin, verhalten sich ähnlich. Vielfach lassen sich Zwischenproducte, Derivate des Diazoanthrachinonamids, isoliren, die unter Stickstoffentbindung in die entsprechenden substituirten Amidoderivate bzw. deren Umlagerungs- und Spaltungs-Producte übergehen. Diese Eliminirung des Stickstoff geschieht in saurer, wässriger Lösung oder auch in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme.

1,2-Diazoanthrachinonsulfosäureanhydrid giebt unter stürmischer Stickstoff- und Kohlensäure-Entwicklung mit Ammoniumcarbonat leicht das Ammoniumsalz der Amidoanthrachinonsulfosäure.



¹⁾ Hantzsch erwähnt in seinen Abhandlungen nämlich keine von beiden.

²⁾ J. Mai, diese Berichte 25, 372; Th. Curtius, diese Berichte 26, 1263; v. Pechmann, diese Berichte 28, 171.