

Fälle allein herauszugreifen, was ja jedenfalls leichter und nach manchen Gesichtspunkten hin „lohnender“ ist. Wir werden wie bisher keine Mühe und keinen Aufwand an Zeit und Material scheuen, um auf diesem oft schwierigen und dornenvollen Wege vorzuschreiten; um so eher glauben wir uns aber der Hoffnung hingeben zu dürfen, dass wir es ungestört werden thun können.

143. O. Wallach: Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die Untersuchungen, welche ich bereits in einer Reihe von Abhandlungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide niedergelegt habe, sind weit entfernt davon, abgeschlossen zu sein, im Gegentheil stehen wichtige und interessante Versuche noch aus. In der Bearbeitung des betreffenden Gegenstandes ist seit der ersten Veröffentlichung über denselben von meiner Seite keine Pause eingetreten, wenngleich meine sonstigen Pflichten es mir nicht gestattet haben, meine Arbeiten so schnell zu fördern als es vielleicht im Interesse der Sache liegt. Wenn ich aber seit längerer Zeit eine Mittheilung über den Gegenstand überhaupt nicht gemacht habe, so lag das wesentlich in dem Wunsch begründet, nur mit möglichst abgerundeten Resultaten an die Öffentlichkeit zu treten. Auch heute habe ich die beobachtete Reserve nur mit Widerstreben und lediglich desshalb aufgegeben, weil die Arbeitsrichtungen Anderer den von mir eingeschlagenen Weg nahe zu streifen beginnen.

Wie aus meinen früheren Mittheilungen (und aus einer grösseren Anzahl zum Theil noch nicht veröffentlichter Dissertationen, die unter meiner Leitung angefertigt wurden) mit grösster Bestimmtheit hervorgeht, ist ein wesentlicher Gedanke, welchen ich in meinen Arbeiten verfolgte, der gewesen, die den Säurenitrilen isomeren Nitrilbasen zu gewinnen. Die Möglichkeit, durch Phosphorpentachlorid substituierten Säureamiden Wasser zu entziehen, hatte den Weg zur Lösung dieser Aufgabe vorgezeichnet. Eine Verallgemeinerung dieser Reaktion ist von Anbeginn von mir vorbehalten worden und ich habe von vorn herein darauf aufmerksam gemacht, dass eine Nitrilbasenbildung mittelst Phosphorpentachlorid sich auch in den Fällen würde verwirklichen lassen, in denen Sauerstoff dem Stickstoffatom ferner gestellt ist als in den Säureamiden.

Die hierauf bezügliche Stelle meiner Abhandlung¹⁾ lautet wörtlich:

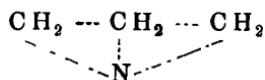
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 120.

„Es bleibt demnach für die einbasischen Säuren noch die theoretische Möglichkeit einer vierten Art von Nitrilen übrig, welche die von den Genannten geforderten Bedingungen erfüllen müssen, und welche ich Metanitrile nennen will. Auch diese Nitrile werden sich höchst wahrscheinlich auf einem Umwege gewinnen lassen und zwar aus den amidirten Ketonen.

Es ist wohl vorauszusehen, dass durch Phosphorpentachlorid der Sauerstoff gegen Chlor auch in solchen Amiden austauschbar sein wird, in welchen der Sauerstoff eine grössere Fernstellung von dem Amidorest einnimmt, als das in den Säureamiden der Fall ist u. s. f.“

Versuche, diese Idee zu verwirklichen, sind mehrfach von mir gemacht worden. Vor vier Jahren veranlasste ich Hrn. C. Dyckerhof¹⁾ darauf hin Amidomethylphenylketon darzustellen. Diese Versuche, sowie auch andere mit den Aethyl- und Phenyl derivaten jenes Ketons wurden abgebrochen, weil die HH. Städel und Rügheimer schon vor uns die interessante Thatsache der Isoindolbildung aus jener Verbindung (auch ohne Hülfe von Phosphorpentachlorid) constatirten. Jetzt, nachdem ausgezeichnete Chemiker, von ganz anderen Gesichtspunkten darauf geführt, die Metanitrilbildung in der von mir vorausgesehenen Weise bestätigt haben, glaube ich von weiteren, damals vorbehaltenen Versuchen um so mehr abstehen zu sollen, als es ja augenscheinlich ist, dass die betreffenden Reaktionen in diesen Fällen so leicht gehen, dass man eines wasserentziehenden Mittels dabei gar nicht bedarf.

Bei dem Gedankengang meiner Versuche ist dem Amidrest ferngestelltes Halogen gleichbedeutend mit „dem Amidrest ferngestelltem Sauerstoff“. Hr. Bungener hat daher vor längerer Zeit auf meine Veranlassung versucht aus Bibrompropylamin, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{NH}_2$, eine Base der Formel



zu gewinnen, die Reaktion verlief indess nicht glatt. Die Resultate²⁾ der Arbeit sollen bei anderer Gelegenheit mitgetheilt werden.

Worauf ich ferner gleich in meiner allerersten Mittheilung über den Gegenstand aufmerksam gemacht habe, ist die grosse physikalische und chemische Aehnlichkeit, welche die von mir anfangs nur in der Oxalsäurereihe dargestellten Basen mit einigen natürlich vorkommenden Alkaloiden haben, eine Aehnlichkeit, welche sich auch auf das physiologische Verhalten erstreckt.

Es war damals noch nicht möglich diese Beziehungen näher zu bezeichnen. Seitdem ist aber das Beobachtungsmaterial meinerseits

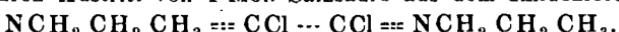
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 120 und diese Berichte IX, 564.

²⁾ Recherches en vue de la préparation de Nitriles basiques. Dissertation inaurale par H. Bungener. Göttingen 1879.

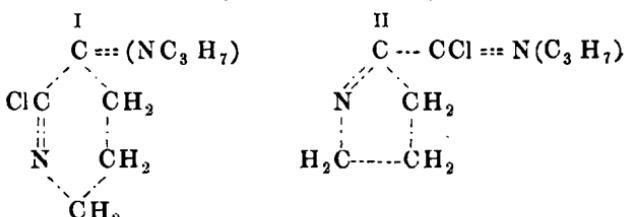
vermehrt und ist durch die schönen Arbeiten Anderer, zum bescheidenen Theile auch durch Versuche, welche im hiesigen Institute auf meine Veranlassung mit der ausgesprochenen Absicht angestellt wurden, Klarheit in jene Verhältnisse zu bringen¹⁾, die Beziehung einiger Alkaloide zum Pyridin, Piperidin und Pyrrol beleuchtet worden und es ist nun schon eher thunlich, sich eine Vorstellung von dem Zusammenhange jener Alkaloide beispielsweise zu den Basen der Oxalsäurereihe zu bilden und eine solche möchte ich (natürlich mit alles Reserve) im Folgenden kurz mittheilen.

Ich wähle als Beispiel das oben beschriebene Chloroxalpropylin.

Man entsinnt sich, dass diese Base, nach Analogie, sich bilden muss durch Austritt von 1 Mol. Salzsäure aus dem Imidechlorid



Am Beispiel des Chloroxaläthylins habe ich früher schon erörtert, dass dieser Salzsäureaustritt in einer Weise erfolgen kann, die zu folgenden beiden wahrscheinlichsten Formeln führt:



Für beide Formeln ist selbstverständlich charakteristisch die ringförmige Schliessung des Moleküls. Die erstere Formel ist aber nach manchen Gesichtspunkten die wahrscheinlichere. Tritt nämlich Chlor als Salzsäure aus dem symmetrisch gebauten Imidechlorid nach Art der Formel II aus, so ist nicht recht einzusehen, warum in der zweiten Hälfte des Moleküls sich nicht ebenso leicht ein Salzsäureaustritt vollzieht und somit eine chlorfreie Base gebildet wird. Tritt aber Chlor nach I aus, so hat sich nach Austritt des ersten Salzsäuremoleküls eine ringförmige Schliessung der Atome vollzogen, das zweite Chloratom steht in diesem Ringe und wird daher jetzt sehr viel fester gebunden sein als vorher, auch nur schwer die Möglichkeit finden, gleichfalls als Salzsäure auszutreten. Wie fest jenes Chloratom in den Oxalbasen gebunden ist, wurde wiederholt betont; dass das Molekül des Chloroxaläthylins ein unsymmetrisches ist, geht aus den mitgetheilten Spaltungen hervor.

Wird nun Formel I für das Chloroxalpropylin als richtig angenommen, so sieht man weiter sofort die Beziehung derselben zum

¹⁾ Oxydation des Nicotins mit Kaliumpermanganat, Richtigstellung der Formel der Nicotinsäure und Bildung von Pyrrol und einer neuen Base aus Nicotin. Vergl. R. Laiblin, „Ueber Nicotin“, Inauguraldissertation, Göttingen 1878.

Pyridin und Piperidin, wenn man die neuerdings für jene gegebenen Formeln zu Grunde legt und man begreift, welch' Interesse es hat, neben dem Oxaläthylin gerade das Oxalpropylin, -butylin und -amylin zu studiren; dies Studium wird hoffentlich über die Molekularstruktur jener homologen Basen endgültig Aufschluss geben, nachdem die Beobachtung der Pyrrolbildung aus der euen weitere Anhaltspunkte für dasselbe geliefert hat.

Dass das hier Entwickelte nun *mutatis mutandis* auch für andere zweibasische Säuren Gültigkeit haben mag, liegt auf der Hand und soll seiner Zeit besprochen werden, denn es scheint mir eine weitere Ausspinnung dieser Betrachtungen, an die sich noch manche Bemerkung anschliessen liesse, nicht eher um Platz zu sein, bis der Versuch der Theorie eine noch stärkere Stütze gelehren hat.

144. O. Wallach und L. Belli: Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Gelegentlich anderweitiger Versuche, welche wir mit Azoxybenzol anstellten, erwärmen wir diese Verbindung mit conc. Schwefelsäure. Das Azoxybenzol löst sich darin beim schwachen Erwärmen auf und verdünnt man dann mit Wasser, so fällt neben Azobenzol eine röthlich gefärbte Verbindung aus, die sauren Charakter besitzt, sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir den Körper in Form kleiner, granatrother, metallisch schillernder Pyramiden vom Schmelzpunkt 152—154°. Die Analyse ergab:

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O		Gefunden
C	72.72 pCt.	72.69 pCt.
H	5.05 -	5.36 -
N	14.14 -	14.51 - .

Es liegt somit ein Isomeres des Azoxybenzols vor. Ein solches ist aber schon vor einer längeren Reihe von Jahren von Griess¹⁾ dargestellt und dann von Kekulé und Hidegh weiter untersucht worden. Griess erhielt die Verbindung, welche er Phenoldiazobenzol nennt, durch Einwirkung von Bariumcarbonat auf salpetersaures Diazoxybenzol. Die letzteren Forscher erhielten sie durch Einwirkung von Phenolkalium auf salpetersaures Diazobenzol und kennzeichneten sie als Oxyazobenzol, C₆H₅—N—N—C₆H₄(OH).

¹⁾ Diese Berichte III, 233.