

unverändert, ebenso mit Ammoniak zusammengebracht, scheint er ein Additionsproduct zu bilden. Mit Brom ist dies ziemlich sicher der Fall, denn es findet bei Einwirkung sofort Farbenumschlag ins Tiefrothe statt, welche Farbe beim Stehen an der Luft unter schwachem Bromgeruch allmählich wieder abbleicht. Wir zweifeln nach dem eben Mitgetheilten nicht mehr an der Richtigkeit der Auffassung unserer Substanz, welche vielleicht auch die Vornahme einer Dampfdichtebestimmung gestatten wird. Zweck dieser Zeilen ist es zunächst, Collisionen mit dem etwaigen Arbeitsgebiet anderer zu vermeiden, denn wir sind gesonnen, die Untersuchung mit grösseren Mengen des nunmehr leicht darstellbaren Tetramethyläthers fortzusetzen.

Zürich und Wädensweil, im December 1887.

693. Siegfried Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Aether-fetter Säuren. Zur Kenntniss des Pyridins.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer der Gesellschaft vor einigen Monaten gemachten Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass Acetylcitronensäureäther unter dem Einflusse von Ammoniak direct in ein Pyridinderivat übergeführt wird, in das Amid der von Hofmann und Behrmann²⁾ aus dem Citramid durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Citrazinsäure. Am Schlusse dieser Arbeit habe ich erwähnt, dass ich auch die acetylirten Aether anderer Oxysäuren der fetten Reihe nach ähnlicher Richtung zu studiren begonnen habe, um zu ermitteln, ob die Acetylgruppe auch bei diesen dieselbe Rolle spielt, wie bei dem Citronensäurederivate.

Die Wirkung von Phenylhydrazin auf den Diacetylweinsäureäther verläuft in demselben Sinne, wie bei dem Acetylcitronensäureäther, nämlich die Acetylgruppe wird als Acetylphenylhydrazin abgespalten, wie aus dem Schmelzpunkte (128°) und der Analyse des aus Benzol umkristallisierten Reactionsproductes hervorgeht.

Die Formel $C_6H_5NH \cdot NH(C_2H_5O)$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	64.00	63.68 pCt.
H	6.67	6.95 >

¹⁾ Diese Berichte XX, 799.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2681.

Der diacetylierte Weinsäureäther löst sich in wässrigem Ammoniak nach kurzer Zeit auf. Aus der Lösung scheiden sich beim Abdampfen Krystalle ab, welche aus Wasser, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisiert wurden. Die Substanz erwies sich als Tartrramid sowohl durch ihr Verhalten als auch durch die Analyse.

Die Formel $C_4H_8N_2O_4$ verlangt 18.91 pCt. Stickstoff, während der Versuch 18.92 pCt. Stickstoff ergab.

In demselben Sinne wirkt Ammoniak auf den Tetraacetyl-schleimsäureäther. Da derselbe von Wasser kaum aufgenommen wird, wurde seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Es schied sich alsbald ein weisses unlösliches Pulver ab, das durch die Analyse als Schleimsäureamid, $C_6H_{12}N_2O_6$, erkannt wurde.

Dasselbe verlangt:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	34.61	34.97	— pCt.
H	5.77	6.05	— ,
N	13.46	—	13.60 ,

Aus dem Verhalten dieser beiden acetylierten Säureäther gegen Ammoniak geht somit hervor, dass letzteres auf sie nicht condensirend wirkt. Ob der Schluss berechtigt ist, dass nur Aether solcher Oxy-säuren mit Ammoniak sich direct condensiren, in welchen die Atomgruppen so gelagert sind, dass ein Pyridinderivat entstehen kann, wird sich aus weiteren Versuchen ergeben, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin.

Von Interesse war es das Verhalten von Ammoniak in wässriger Lösung gegen ungesättigte Säuren zu untersuchen und zumal gegen diejenigen, welche in naher Beziehung zur Citronensäure stehen.

Aus den eingehenden Untersuchungen von Anschütz¹⁾ und Strecker²⁾ über Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure weiß man, dass ihre Aether durch Ammoniak in die entsprechenden Amide übergeführt werden. Ich habe diese Versuche wiederholt und bin zu denselben Resultaten gelangt. Es entstehen hierbei nur die Amide der genannten Säuren.

Ein anderes Verhalten zeigt jedoch Aconitsäureäthyläther.

Ueberführung der Aconitsäure in Citrazinamid.

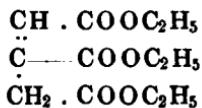
Behufs Darstellung des Aconitsäureäthers wurde die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas übersättigt, die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen und dann in Wasser gebracht. Der sich aus-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2784.

²⁾ Diese Berichte XV, 1639.

cheidende Aether wurde durch Calciumchlorid getrocknet und im luftverdünnten Raume destillirt. Er geht bei 174—175° unter einem Drucke von ca. 22 mm¹⁾ als fast farblose Flüssigkeit über, die sich nach einiger Zeit schwach braun färbt.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
C ₁₂	144 55.80	55.66 pCt.
H ₁₈	18 7.00	7.50 »
O ₆	96 37.20	— »
	258 100.00	

Wird dieser Aether mit wässrigem Ammoniak übergossen, so tritt alsbald Rothfärbung der Flüssigkeit ein und nach 2—3 Tagen hat sich das Oel vollkommen gelöst. Lässt man alsdann den grösseren Theil des Ammoniaks auf dem Wasserbade verdunsten oder neutralisiert man die ammoniakalische Lösung sogleich mit Salzsäure, so fällt ein gelbbraun gefärbtes Pulver aus, das sich in einer grösseren Quantität siedenden Wassers löst und beim Erkalten in wenig gefärbten mikroskopischen Krystallen krystallisiert. Durch ihre Eigenschaften und durch die Analyse ist diese Verbindung hinlänglich als Citrazinamid charakterisiert.

Die Formel C₆H₆N₂O₃ verlangt:

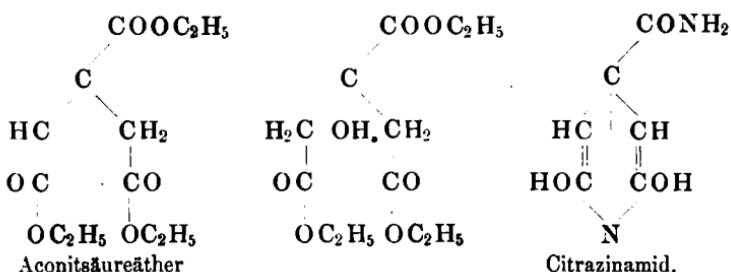
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C ₆	72 46.75	46.42	— pCt.
H ₆	6 3.90	4.4	— »
N ₂	28 18.18	—	18.41 »
O ₃	48 31.17	—	— »
	154 100.00		

Um jeden Zweifel an der Identität dieser Verbindung mit der aus Citronensäure erhaltenen zu beseitigen, wurde das aus der Aconitsäure gewonnene Product durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefässe in die entsprechende Säure übergeführt. Dieselbe zeigt alle der Citrazinsäure zukommenden Eigenschaften, sie gibt vor allem die für sie charakteristische Reaction: Blaufärbung einer Kaliumnitritlösung.

¹⁾ Nach Anschütz und Klingemann — diese Berichte XVIII, 1954 — siedet der Aether bei 171° unter einem Drucke von 14 mm.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 9.40 pCt. Stickstoff, während die Formel $C_6H_5NO_4$ 9.03 pCt. Stickstoff verlangt.

Aus meiner früheren Mittheilung¹⁾ geht hervor, dass durch die Einführung der Acetylgruppe in den Citronensäureäther die Hydroxylgruppe gelockert ist und sich unter dem Einflusse des Ammoniaks loslöst, während zugleich die Ringbildung stattfindet. Die Bildung von Citrazinamid aus Ammoniak und Aconitsäureäther ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich zunächst Wasser an denselben anlagert und ihn in den Citronensäureäther überführt, dass jedoch die Hydroxylgruppe sogleich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austritt und die Ringschliessung vor sich geht. Dies lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



In der Bildung von Citrazinamid aus Aconitsäureäther haben wir somit eine directere Transformation einer fetten Säure in ein Pyridinderivat, als in dem Uebergang der Citronensäure in dasselbe Amid.

Angeregt durch die interessanten Untersuchungen von Stokes und v. Pechmann²⁾ über das Glutazin, das Product der Einwirkung von Natriumcarbonat auf β -Oxyimidoglutaminsäureäther habe ich Citrazinamid der Einwirkung des Broms preisgegeben, um zu untersuchen, ob hier gleichfalls der Pyridinring unter dem Einflusse des Halogens gesprengt wird, wie dies beim Glutazin der Fall ist.

Einwirkung von Brom auf Citrazinamid.

Wird zu der Auflösung von Citrazinamid in concentrirter Salzsäure Brom im Ueberschuss gesetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde mit Salzsäure, alsdann mit Wasser gewaschen und schliesslich in vacuo über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Analysen des entstandenen bromhaltigen Productes führen zu der Formel:



¹⁾ loc. cit.

²⁾ Stokes und v. Pechmann, diese Berichte XIX, 2694.

Derselben entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Versuch
C ₆	72	18.414	18.74	18.33	--	--	--	pCt.
H ₃	3	0.767	1.41	1.28	--	--	--	"
Br ₃	240	61.381	--	--	61.4	61.19	--	"
N ₂	28	7.161	--	--	--	--	6.78	6.85
O ₃	48	12.277	--	--	--	--	--	"
	391	100.000						

Der Bromkörper ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt er sich allmählich unter Abscheidung von Brom. Schneller tritt die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser ein; die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün, alsdann tief schwarz, während sich zu gleicher Zeit Kohlensäure entwickelt. Als weiteres Zersetzungssproduct wird eine geringe Menge eines Oeles beobachtet, das durch die Isonitrilreaction als Bromoform erkannt wurde. Die tief dunkle, von gebildeter Bromwasserstoffsäure stark saure Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine schwarze Masse, welcher sich Bromammonium und eine geringe Quantität eines in Wasser schwer löslichen Körpers entziehen lässt, welch' letzterer mit der aus der entsprechenden Chlorverbindung erhaltenen Substanz identisch zu sein scheint.

Das Bromproduct ist in Ammoniak und in Kalilauge sehr leicht löslich, beim Erwärmen mit letzterer entwickelt sich Ammoniak.

Einwirkung von Chlor auf Citrazinamid.

Das der Bromverbindung entsprechende Cblorderivat wurde erhalten durch Sättigen einer Auflösung von Citrazinamid in concentrirter Salzsäure mit Chlor. Aus der sauren Lösung scheiden sich beim Einleiten des Gases nach kurzer Zeit schwach gelbbraun gefärbte Krystalle ab, welche mit Salzsäure und alsdann mit Wasser gewaschen wurden. Für die Analyse wurden sie in vacuo über Schwefelsäure und Kaliumhydrat getrocknet.

Die Formel C₆H₃Cl₃N₂O₃ verlangt:

	Theorie	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Versuch
C ₆	72	27.961	28.24	28.23	28.17	--	--	--
H ₃	3	1.165	1.87	1.85	1.56	--	--	--
Cl ₃	106.5	41.360	--	--	--	41.30	--	--
N ₂	28	10.873	--	--	--	--	10.76	11.08
O ₃	48	18.641	--	--	--	--	--	--
	257.5	100.000.						

Die Chlorverbindung zeigt ein dem Bromkörper analoges Verhalten, sie ist jedoch beständiger. Mit Wasser kurze Zeit gekocht löst sie sich auf und krystallisiert beim Erkalten der Lösung scheinbar unverändert wieder aus, denn eine Stickstoffbestimmung ergab 11.31 pCt. Stickstoff, während die Theorie 10.873 pCt. Stickstoff verlangt. Beim längeren Kochen mit Wasser hingegen tritt auch hier Zersetzung ein, die Lösung färbt sich tiefschwarz, und es entwickeln sich Kohlensäure und Salzsäure. Aus der mit Thierkohle entfärbten und alsdann filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle in geringer Quantität ab, die wahrscheinlich identisch mit denjenigen sind, welche bei der Zersetzung des Bromkörpers auftreten, während das Filtrat Ammoniumchlorid enthält. Chloroform, welches man als Spaltungsproduct hätte erwarten sollen, wurde nicht beobachtet, obgleich der Versuch mehrmals wiederholt wurde.

Die Chlorverbindung ist wie der Bromkörper leicht löslich in Alkali und entwickelt beim Erhitzen mit demselben Ammoniak. Sie wird gleichfalls von Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung zersetzt sich jedoch beim längeren Stehen oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ähnlichem Sinne, wie unter dem Einflusse siedenden Wassers.

Das erwähnte Verhalten der Brom- und Chlorverbindung hat ihre Natur nicht aufgeklärt, es hat vor allem keinen Anhaltspunkt zur Entscheidung der Frage geliefert, ob sie der Pyridinreihe angehören. Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt kein Pyridingeruch auf, gleichwohl sind sie als Pyridinderivate anzusprechen, da die durch Einwirkung von Anilin auf dieselben entstehende Verbindung deutlich diese Reaction giebt. Obgleich dieses Studium noch nicht abgeschlossen ist, so möchte ich doch hier erwähnen, dass Anilin, *o*-Toluidin und Piperidin auf den Chlor- und Bromkörper leicht reagiren, die Mischung erhitzt sich stark und gesteht zu einer halbfesten Masse. Bei Anwendung von Anilin wird eine rothe Substanz erhalten, welche in Salzsäure mit dunkelrother Farbe löslich ist und auf Zusatz von Ammoniak als rothes Pulver wieder ausfällt, das in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure im offenen Gefässe zersetzt sich die Substanz, es bildet sich salzaures Anilin und eine aus Wasser in schwach gefärbten Nadeln krystallisirende Verbindung. Dieselbe ist ein Derivat des Pyridins und ist aller Wahrscheinlichkeit nach der nämliche Körper, welcher als Zersetzungssproduct der Halogenverbindungen durch Wasser auftritt.

Ueber die hier angedeuteten Versuche werde ich in Bälde nähere Mittheilungen machen.

Cambridge. University Laboratory.