

nicht nur in Folge des Kohlenstoffdoppelbindung und des einen Carbonyls



sondern wegen der zwei Carbonyle sich verhält wie Malonester:



während Phenyl-i-crotonsäure der Phenylessigsäure gleicht:



Die Kohlenstoffdoppelbindung vermag die Wirkung des Carbonyls oder des Phenyls zu übertragen; mehrere ungesättigte Gruppen der Form E:E:E:E haben somit den Charakter einer einzigen reaktiven Gruppe.

Man wird bei der Aufstellung von Constitutionsformeln für Säuren oder Salze die Beziehung des Wasserstoffs zu den ungesättigten Gruppen mehr als bisher berücksichtigen müssen. Dass diese Beziehung auch bei basischen Substanzen von grösster Bedeutung ist, soll in den folgenden Abhandlungen dargelegt werden.

250. D. Vorländer: Ueber die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Vor mehreren Jahren hat Willstätter¹⁾ gefunden, »dass viele basische Substanzen, wie z. B. Tropin und Tropinsäure, obwohl sie gesättigt sind, von Permanganat in alkalischer oder neutraler Lösung momentan oxydiert werden«, während dieselben Verbindungen in saurer Lösung im Sinne der Baeyer'schen Reaction beständig sind. Ferner berichtet Jolles²⁾, dass die Oxydation des Glykocolls leicht in alkalischer Lösung, aber nicht in saurer Lösung ausführbar sei. Eine annehmbare Erklärung für diese auffallende Erscheinung wird nicht gegeben.

Ich glaube nun, dass das Verhalten der Basen gegen Permanganat nicht so sehr von dem anderer Kohlenstoffverbindungen abweicht, als man der experimentellen Untersuchung nach annehmen könnte. Soweit stickstoffhaltige Verbindungen basische Eigenschaften zeigen und sich mit Säuren zu Additionsproducten, d. h. Salzen, verbinden, sind sie gerade wegen dieser Eigenschaften nicht gesättigt, sondern vielmehr als Basen ungesättigt und daher in alkalischer Lösung

¹⁾ Diese Berichte 28, 2280 [1895]; 33, 1167 [1900].

²⁾ Jolles, diese Berichte 33, 2834 [1900].

leicht oxydirbar. Verwandelt man die Basen aber in Salze durch Zusatz starker Mineralsäuren, so werden sie gesättigt und beständig gegen Permanganat, indem der ungesättigte dreiwerthige Stickstoff der Ammoniakverbindung in den gesättigten fünfwerthigen des Ammoniums übergeht. Der Grad dieser Sättigung wird bei den einzelnen Basen von der Stärke der Base und der Säure beeinflusst werden. Vereinigt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit Säuren, so ist er dreiwerthig gesättigt.

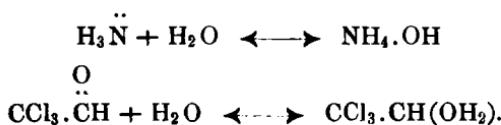
Der ungesättigte Zustand des Stickstoffs zeigt sich nach meiner Auffassung in gleicher Weise, wie der ungesättigte Zustand des Kohlenstoffs durch Aufhebung einer Doppelbindung bei Additionsreactionen. Zwischen Bromwasserstoff und einem Ammoniak-derivat besteht der nämliche Zustand:



wie zwischen Bromwasserstoff und einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung



oder der Uebergang von Ammoniak in Ammoniumhydroxyd ist ähnlich dem Uebergang von Chloral in Chloralhydrat¹⁾:



Demnach wirkt der Stickstoff bald mehr, bald weniger als reaktive Gruppe²⁾, je nachdem er in schwachen Basen mehr, oder in starken Basen und Salzen weniger ungesättigt ist³⁾.

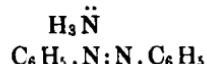
Die Oxydationsfähigkeit einer chemischen Verbindung hängt weiterhin nicht von dem ungesättigten Zustand der Elemente allein ab, sondern von dem Verhältniss, in welchem Wasserstoff zu den ungesättigten Elementen steht. Das Verhältniss starker Reactivität wurde in der vorhergehenden Abhandlung genauer definiert; es ist dasselbe bei Stickstoff- wie bei Kohlenstoff-Verbindungen, bei Basen

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 33, 3185 [1900].

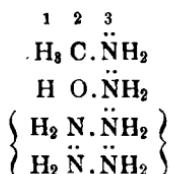
²⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Dass die Reactionsfähigkeit des Carbonyls und der Kohlenstoffdoppelbindung wenig abhängig ist vom basischen Charakter der Verbindung, zeigen Versuche von Tafel, diese Berichte 31, 1153 [1898]; Brendler u. Tafel, diese Berichte 31, 2683 [1898]; Störmer, diese Berichte 28, 1250 u. 2220 [1895]; Willstätter, diese Berichte 30, 731 [1897]; 33, 359 u. 411 [1900].

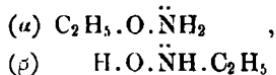
wie bei Säuren. Ammoniak¹⁾, Carbamid, Guanidin, Azobenzol u. a. sind, obgleich ungesättigt, gegen Oxydationsmittel beständig, weil ihnen Wasserstoff in reaktiver 3-Stellung zum Stickstoff fehlt:



Wenn die stickstoffhaltigen Substanzen aber die geeignete Combination enthalten, so wird der Wasserstoff beweglich und die Verbindung gegen Oxydationsmittel unbeständig in Alphylaminen, Hydroxylamin, Hydrazin u. a.



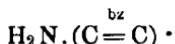
Man erkennt, dass sich Wasserstoff bei diesen Verbindungen in 3-Stellung zum ungesättigten Stickstoff befindet. Wird der Wasserstoff im Hydroxylamin durch Alphyle ersetzt, z. B. Aethylhydroxylamin,



so kann man ohne Weiteres aus den Formeln entnehmen, dass α -Aethylhydroxylamin relativ beständig, β -Aethylhydroxylamin dagegen unbeständig gegen Oxydationsmittel sein muss. In der That hat Gürke²⁾ festgestellt, dass α -Aethylhydroxylamin selbst gegen kochende alkalische Kupferlösung beständig ist, während die β -Verbindung in normaler Weise Fehling'sche Lösung reducirt³⁾.

Die schwachen Basen, Hydroxylamin und Hydrazin, können durch Ueberführung in Salze kaum vor der Oxydation geschützt werden; dagegen gelingt dies bei den stärker basischen, d. h. gesättigteren, Aethylaminen, deren schwefelsaure Salze in der Kälte Permanganat nicht reduciren.

In aromatischen Verbindungen wirkt das reactive Aryl zusammen mit dem ungesättigten Stickstoff auf die Zersetzung der Substanzen ein. Die leichte Oxydirbarkeit des Anilins wird in der Hauptsache durch das Phenyl hervorgerufen:



¹⁾ Tiemann und Preusse, diese Berichte 12, 1920 [1879].

²⁾ Ann. d. Chem. 205, 277 [1880].

³⁾ Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 239 [1890].

In ausgezeichneter Weise erkennt man den ungesättigten Zustand des Stickstoffs im Dimethylanilin beim Uebergang in Dimethyl-anilinoxid¹):

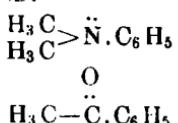


Das sehr reactionsfähige Oxyd enthält vollständig ausgebildete Combinationen der oft genannten Art H.E.E:E d. i. H.C.N;O.

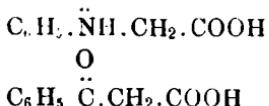
Da Salze der aromatischen Basen in wässriger Lösung grösstentheils in freie Base und freie Säure zerfallen, so kann man die Oxydation der aromatischen Basen durch Zusatz von Mineralsäuren zwar erschweren, aber niemals soweit verhindern, wie bei den stärkeren aliphatischen Basen. Den besten Schutz gewährt concentrirte Schwefelsäure oder rauchende Salzsäure.

Anilinderivate mit H.C.N werden neben oder an dem Stickstoff¹) angegriffen, wie Ketone neben dem Carbonyl:

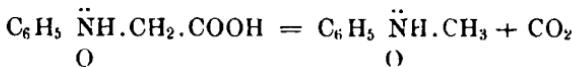
Den Methylanilinen entspricht hinsichtlich der Oxydirbarkeit des Methyls das Acetophenon:



Anilinoessigsäure hat in vieler Hinsicht die Eigenschaften einer β -Ketonsäure,



Beide Säuren sind leicht oxydirbar und geben eine Eisenchloridfärbung; sie erleiden zumal in Gegenwart von Mineralsäuren »Ketonspaltung«



und oft beobachtet man, wenn auch in geringem Maasse, eine »Säurespaltung«, bei welcher aus Benzoylessigsäure Benzoësäure und Essigsäure, aus Anilinoessigsäure Anilin und wahrscheinlich Glykolsäure hervorgehen.

¹) Bamberger und Tschirner, diese Berichte 32, 342 u. 1882 [1899].

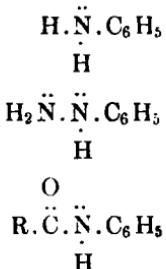
²) E. und O. Fischer, diese Berichte 11, 1081, 2098 [1878]; Koch, diese Berichte 20, 2459 [1887]. — Vergl. auch Schotten, diese Berichte 17, 2544 [1884]; Wolffenstein, diese Berichte 28, 1459 [1895]; Wernick u. Wolffenstein, diese Berichte 31, 1553 [1898]; Kühn, diese Berichte 33, 2900 [1900].

Anilinodiessigsäure und Phenylglutarsäure sind Substanzen von ganz verschiedener Art:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{CH}_2\text{.COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{CH}_2\text{.COOH}$
addirt 1 Mol. Chlorwasserstoff	verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff
Lösungen werden durch Eisenchlorid braunroth gefärbt; reducirt alkalische Permanganatlösung momentan;	reagirt nicht mit Eisenchlorid; in der Kälte beständig gegen Permanganat;
schmilzt unter Kohlensäureabspaltung und Zersetzung.	schmilzt unzersetzt; bei längeren Erhitzen in Anhydrid übergehend.

Anilinodiessigsäure ist eine ungesättigte Verbindung und unterscheidet sich dadurch von der gesättigten Phenylglutarsäure.

Im Phenylhydrazin ist der Wasserstoff des NH in Folge der reaktiven Wirkung des NH₂ leichter durch Alkalimetalle ersetzbar¹⁾ als im Anilin; ebenso in Acylaniliden durch den Einfluss des C:O:



Das Verhalten der organischen Basen wie Tropin, Tropinsäure und Glykocoll bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entspricht nach alledem vollkommen dem Verhalten anderer Kohlenstoffverbindungen. Es beruht darauf, dass diese Basen am Stickstoff ungesättigt sind, und dass sie Wasserstoff in bestimmter Stellung zum Stickstoff enthalten²⁾.

Bei der bisher üblichen Auffassung vom »positiven« Einfluss der Amidogruppe und der basischen Ammoniakreste sind die Eigenschaften stickstoffhaltiger Verbindungen unverständlich. Ebenso wenig kommt man mit der »negativen Natur« ungesättigter Radicale aus, denn man kann z. B. die Zersetzungsfähigkeit und Reactionsfähigkeit des positiven Phenylazoniumrestes in Diazoverbindungen nicht mit den negativen Eigenschaften von N:N oder N:N erklären. Vielmehr bilden

¹⁾ Michaelis, diese Berichte 19, 2448 [1886]; Michaelis u. Schmidt, diese Berichte 20, 43 [1887].

²⁾ Vgl. die Constitutionsformeln, diese Berichte 31, 1534 ff. [1898].

ungesättigte Atome oder Atomgruppen das Merkmal, an welchen im Allgemeinen die grössere Reactionsfähigkeit einer Verbindung kenntlich wird; es ist also

Kupferoxydul	relativ zersetzlicher als Kupferoxyd
Quecksilberoxydulsalz	» » » Quecksilberoxydsalz
Unterchlorige und Chlorsäure	» » » Ueberchlorsäure
Schweflige Säure	» » » Schwefelsäure
Salpetrige Säure	» » » Salpetersäure
Phenyldiazoniumsalz	» » • Phenylhydrazinsalz.
Benzol	» » » Hexahydrobenzol ¹⁾ .

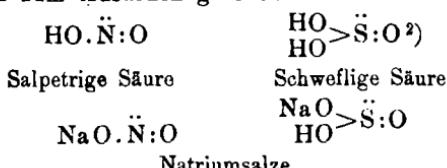
In diesen Verhältnissen liegt eine Gesetzmässigkeit, welche für anorganische wie für organische Körper gilt und von dem Charakter der Verbindungen als Säuren oder Basen, als Elektrolyte oder Nichtleiter der Elektricität wenig abhängt.

251. D. Vorländer: Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]
(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Salpetrige Säure wird als ungesättigte Verbindung von Permanganat sehr leicht zu Salpetersäure oxydiert, aber salpetrigsaures Alkali widersteht der Oxydation. Andere ungesättigte Säuren zeigen nicht das gleiche Verhalten wie salpetrige Säure: schweflige Säure oder unterchlorige Säure z. B. werden in alkalischer wie in saurer Lösung leicht angegriffen. Wie ist dieser Unterschied zwischen salpetriger Säure und salpetrigsauren Salzen einerseits, schwefliger Säure und schweflighauren Salzen anderseits zu erklären?

Das salpetrigsaure Salz reagirt neutral und ist in der Lösung als NaNO_2 enthalten; das schweflighaure Alkali dagegen reagirt alkalisch, wird von Wasser hydrolytisch gespalten und befindet sich in der Lösung zum Theil als $\text{HSO}_3\text{Na} + \text{NaOH}$. Hiermit kann, wie mir scheint, der Unterschied im Verhalten gegen Permanganat gedeutet und in Formeln zum Ausdruck gebracht werden:



¹⁾ Vergl. Baeyer, diese Berichte 33, 2497 [1900].

²⁾ oder $\text{HO} > \ddot{\text{S}} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ bzw. $\text{NaO} > \ddot{\text{S}} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.