

st; ich ziehe nur meine Schreibweise im Interesse grösserer Uebersichtlichkeit vor.

Die Stellung der Carboxylgruppe war zuerst von mir irrthümlicherweise verwechselt, was ich jedoch bereits berichtigt und zugleich meine Constitutionsauffassung begründet habe¹⁾.

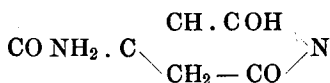
Der bezüglichliche Einwurf ist also, soweit er meine Auffassung betrifft, hierdurch widerlegt; aber auch die unter I. angegebene Formel ist nicht verschieden von der von Stolz, sondern damit tautomer. Weshalb jene ausgeschlossen ist, habe ich bereits früher erörtert.

Berlin, Mai 1894.

240. S. Ruhemann: Weitere Studien in der Pyridinreihe.

(Eingegangen am 7. Mai.)

Vor Kurzem²⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Allhusen über einige Spaltungsproducte des Citrazinamids berichtet. Diesem Körper wurde die von Riedel aufgestellte Pyridinformel zu Grunde gelegt, und mit Hülfe derselben lassen sich jene Transformationen unter der im Hinblick auf die Arbeiten einer Anzahl von Forschern, zumal derjenigen von v. Baeyer, gerechtfertigten Annahme erklären, dass hierbei Bindungsverschiebungen stattfinden. Die Resultate, welche das Studium der Derivate des Pyridins lieferte, lassen sich gleich gut der centrischen sowohl, wie der Diagonalformel anpassen, wenn man annimmt, dass die centrischen bezw. die Diagonalbindungen mit den peripherischen zu Doppelbindungen zusammen treten können. Dieser Auffassung gemäss wird man dem Citrazinamid in einigen Derivaten die Constitution:



zuertheilen; und ich werde mich dieses Formelbildes bedienen, da es die Bildung der aus jener Substanz entstehenden Zersetzungsproducte in einfachster Weise zu deuten gestattet.

Wie aus den in der angeführten Arbeit mitgetheilten Versuchen hervorgeht, wird das aus dem Citrazinamid erhaltliche Diketodihydroxyisonicotinamid, $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{N}_2 \text{O}_5$, und das Phenylhydrazon des Chlordiketohydroxyisonicotinamids³⁾, $\text{C}_{12} \text{H}_9 \text{Cl N}_4 \text{O}_3$, durch Alkalien zer-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1099.

²⁾ Ruhemann und Allhusen, diese Berichte 27, 579.

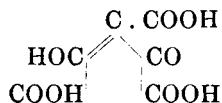
³⁾ Dieser Name ist der Verbindung zuzuertheilen, anstatt der in der angeführten Arbeit gebrachten Bezeichnung.

setzt. Der Pyridinring wird hierbei zunächst gespalten, und es entsteht aus der letzteren Verbindung das Kaliumsalz einer Tricarbonsäure, welche als das Phenylhydrazon der Oxaloxymaleinsäure (maleinsäure) angesprochen wurde. Diese Spaltung des Ringes ist unzweifelhaft dem Einflusse der in jenen Körpern dem Stickstoff benachbarten negativen Gruppen zuzuschreiben.

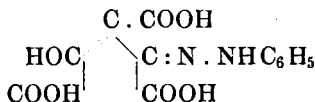
Eine analoge Reaction vollzieht sich bei dem nachstehend beschriebenen, aus dem Methyl-dihydroxypyridin erhaltenen Phenylhydrazon von der Formel $C_{12}H_{11}N_3O_2$ und bei dem Citrazinamid selbst, welches letzteres dabei in Aconitsäure übergeführt wird, aus deren Ester es durch Einwirkung von Ammoniak entsteht.

Die Sprengung des Pyridinringes in diesen Verbindungen, welche unter dem Einflusse von Alkalien glatt vor sich geht, ist der durch Zinn und Salzsäure erfolgenden Transformation der Citrazinsäure in Tricarbaldehydsäure vergleichbar, welche Behrmann und Hofmann¹⁾ kennen lehrten, und der entsprechenden von Guthzeit und Dressel²⁾ beobachteten Bildung von Glutarsäure aus der Aethoxyloxypyridindicarbonylsäure. Die letzteren Forscher haben weiterhin gezeigt, dass die Spaltung des Ringes unter Herausnahme des Stickstoffs als Ammoniak auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre erfolgt und dass die Aethoxyloxypyridindicarbonylsäure in Glutaconsäure, die Citrazinsäure in Aconitsäure umgewandelt wird.

Die aus dem Diketodihydroxyisonicotinamid zu erwartende Oxytricarbonsäure:



sowohl wie das aus dem Trichlorcitrazinamid erhaltliche Phenylhydrazon dieser Säure:

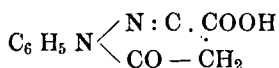


stehen in naher Beziehung zur Aconitsäure. In beiden trägt das eine der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, und in Folge der Anhäufung von Sauerstoff an dieser Stelle sind die Systeme gelockert. Die »Ketonsäure« wird sofort bei ihrer Bildung gespalten, und man wird annehmen dürfen, dass sich hierbei zunächst neben Oxalsäure Oxalessigsäure bildet, welche letztere ihrerseits in Oxalsäure und Essigsäure zerfällt.

¹⁾ Behrmann und Hofmann, diese Berichte 17, 2691.

²⁾ Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chem. 262, 124.

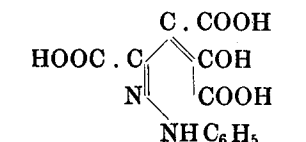
Das Phenylhydrazon der »Ketosäure« ist beständiger, es erleidet jedoch leicht eine ähnliche Zersetzung und liefert Oxalsäure und das Phenylhydrazon der Oxalessigsäure, welches weiterhin unter Abspaltung von Wasser in die Phenylpyrazoloncarbonsäure:



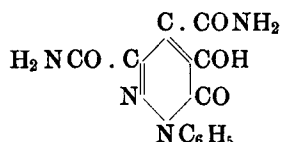
übergeht, welche auch das Product der Einwirkung von Salzsäure auf das Hydrazon des gechlorten Diketohydroxyisonicotinamids bildet.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem Dibromtricarallylsäure-ester¹⁾. Derselbe liefert unter dem Einflusse von Alkalien neben Kaliumbromid Oxalsäure und Bernsteinsäure. In der mit Hrn. Allhusen über diesen Gegenstand publicirten Arbeit sind die Gründe angeführt, welche zu der Annahme berechtigen, dass die Bildung von Oxyaconitsäure jener Zersetzung vorangeht.

Die aus dem Phenylhydrazon, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3$, durch Einwirkung von Kalilauge entstehende Oxytricarbonsäure erleidet jedoch, ausser der durch Erhitzen mit Wasser erfolgenden Spaltung in Oxalsäure und Phenylpyrazoloncarbonsäure, noch eine andere Umwandlung. Ihr Ester wird durch Ammoniak in das Amid der Phenylhydroxypyridazondicarbonsäure übergeführt. Diese Transformation wird durch folgende Symbole verständlich:

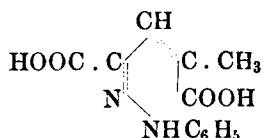


Phenylhydrazonoxaloxymar-
(malein)säure.



Amid der Phenylhydroxypyridazon-
dicarbonsäure.

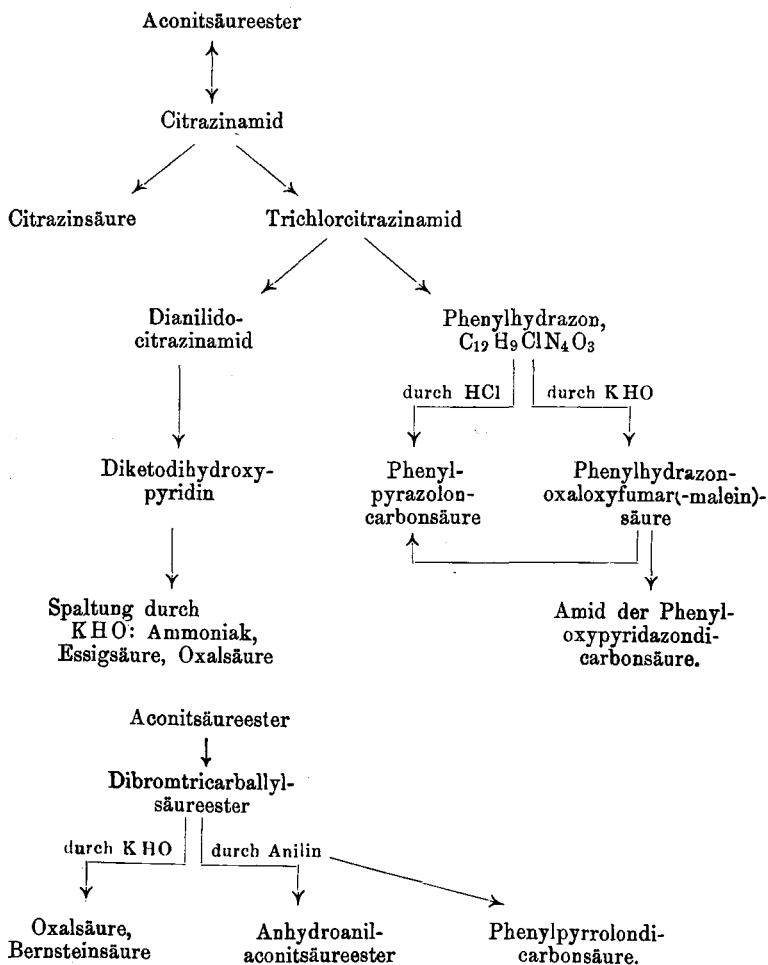
Analog ist der Vorgang, welcher sich bei dem aus dem Methyl-dioxyppyridin gewonnenen Phenylhydrazon von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ abspielt. Durch Erhitzen desselben mit Kalilauge und darauf folgenden Zusatz von Säure scheidet sich die Phenylmethylpyridazoncarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, ab. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier zunächst, wie in dem vorher angeführten Falle, das Kaliumsalz einer Säure von der Formel:



¹⁾ Ruhemann und Allhusen, Journ. Chem. Soc. 1894, 9.

gebildet wird, welche, aus dem Salze in Freiheit gesetzt, sich alsbald zu dem Pyridazonderivat condensirt. Verbindungen, die sich vom Pyridazon ableiten, sind bereits vor mehreren Jahren von F. Ach¹⁾ aus dem Anhydrid der Phenylhydrazonlävulinsäure dargestellt worden. Analog constituirt sind die aus dem Citrazinamid und dem Methyl-dioxypyridin erhaltenen Derivate jenes Typus.

Die stickstoffhaltigen Ringsysteme, welche sich von der Aconitsäure ausgehend darstellen lassen, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.



¹⁾ F. Ach, Ann. d. Chem. 253, 44.

Experimenteller Theil.

Die Phenylhydrazonoxaloxymar (-malein)-säure bildet sich, wie bereits angeführt, beim Erhitzen des Hydrazons — $C_{12}H_9ClN_4O_3$ — mit Kalilauge. Sie ist unzweifelhaft in der alkalischen Lösung als normales Salz enthalten, welches durch Salzsäure in das schwer lösliche saure Salz von der Formel $C_{12}H_9KN_2O_7$ übergeführt wird. Dass dieses Salz einer Tricarbonsäure entspricht, folgt aus dem Umstande, dass seine wässrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz liefert, welches die Zusammensetzung $C_{12}H_7Ag_3N_2O_7$ besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 52.68

Gef. » » 52.92.

Dieses Salz kann zur Isolirung der Säure selbst benutzt werden. Zu diesem Zwecke wird es in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird, um Zersetzung zu vermeiden, im Vacuum bei einer Temperatur von $35-40^{\circ}$ eingedampft. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure feine gelbliche Nadeln ab, welche durch Ausbreiten auf Thon von der Mutterlauge befreit werden. Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 130° und ist sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Für die Analyse wurde die Substanz in Vacuo getrocknet.

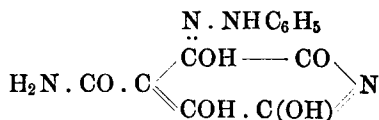
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_7$.

Procente: N 9.52,

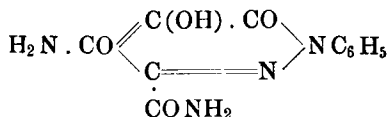
Gef. » » 9.77.

Einwirkung von Ammoniak auf den Ester der Phenylhydrazonoxaloxymarsäure.

Die Tricarbonsäure steht in naher Beziehung zur Aconitsäure, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass ihr Ester durch Ammoniak in ein Pyridinderivat verwandelt werden würde, wie dies bei dem Ester der Aconitsäure der Fall ist. Wenn eine solche Reaction stattfindet, so sollte man das gefärbte Phenylhydrazon des Diketo-dihydroxyisonicotinamids von der Formel



erwarten. In der That wirkt Ammoniak mit grosser Leichtigkeit auf den Ester, allein es bildet sich eine farblose Verbindung, welche als das Amid der Phenylhydroxypyridazondicarbonsäure:



zu betrachten ist.

Der Ester wurde aus dem Silbersalze der Säure $C_{12}H_{10}N_2O_7$ durch Erwärmen mit Methyljodid, Extraction mit Aether und Verdampfen des Lösungsmittels als eine zähe Masse gewonnen, welche nicht weiter gereinigt, sondern direct mit conc. Ammoniak behandelt wurde. Der Ester geht nach kurzer Zeit unter Ausscheidung einer geringen Menge eines nicht weiter untersuchten Productes in Lösung. Aus derselben wird durch Salzsäure das Pyridazonderivat gefällt, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhülfnahme von Thierkohle in farblosen Nadeln erhalten wird. Die Substanz schmilzt bei $237-238^\circ$, ist schwer löslich in Wasser, wird von Alkalien leicht aufgenommen und giebt in neutraler Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein Silbersalz.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$.

Procente: C 52.55, H 3.65, N 20.44,
Gef. » » 52.51, » 3.91, » 20.57.

Umwandlung des Citrazinamids in Aconitsäure.

Wie der Pyridinring in den aus dem Citrazinamid entstehenden Verbindungen durch Einwirkung von Kalilauge gesprengt wird, so erleidet auch das Citrazinamid eine analoge Zersetzung. Dieselbe erfolgt jedoch weit schwieriger. Durch Kalilauge wird das Pyridinderivat schon nach kurzer Zeit in das entsprechende Salz der Citrazinsäure umgewandelt, welches jedoch, wie bereits Behrmann und Hofmann¹⁾ fanden, selbst nach längerem Kochen mit dem Reagens unverändert bleibt.

Erhitzt man jedoch die alkalische Lösung im geschlossenen Rohre auf 150° , so ist die Zersetzung bereits nach wenigen Stunden beendet. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Ammoniak, und die gelb gefärbte Flüssigkeit giebt beim Ansäuern keinen Niederschlag, ein Beweis, dass die Umsetzung vollständig ist. Durch mehrmaliges Schütteln der sauren Lösung mit Aether wird ihr die gebildete Aconitsäure entzogen. Dieselbe bleibt beim Verdunsten des Aethers als nahezu farblose Krystallmasse zurück. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz wurde durch den Zersetzungspunkt (187°) und durch die Analyse mit der Aconitsäure identificirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_6O_6$.

Procente: C 41.37, H 3.44.
Gef. » » 41.43, » 3.52.

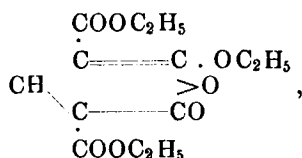
Methyldioxypyridin.

Vor einigen Monaten²⁾ habe ich einige Derivate des Pyridins beschrieben, welche aus den Estern der Homologen der Glutacon-

¹⁾ loc. cit.

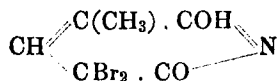
²⁾ S. Ruhemann, Journ. chem. Soc. 1893, 874.

säure in analoger Weise entstehen, wie das Citrazinamid aus dem Aconitsäureester. Jene Verbindungen wurden als $\alpha\alpha'$ -Dihydroxypyridine betrachtet, eine Annahme, welche durch die Analogie gestützt schien, die in ihrem chemischen Verhalten mit dem Citrazinamid einerseits und andererseits mit dem Resorcin besteht. Der einzige Unterschied, welcher sich zwischen den aus den Estern der Glutaconsäuren entstehenden Substanzen und dem Benzolabkömmling zu erkennen gab, war die Thatsache, dass jene mit Eisenchlorid ein gelbes Oxydationsproduct lieferten und nicht die für das Resorcin charakteristische violette Färbung. Die kürzlich erschienene interessante Arbeit des Hrn. Guthzeit¹⁾, welche zu der Kenntniss zweier aus dem Aethoxypyrrondicarbonsäureester,



unter dem Einfluss von Ammoniak entstehenden isomeren Körper führte, liess vermuthen, dass analoge Isomere bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Ester der Glutaconsäuren sich bilden würden. Die eine Klasse findet in den von mir beschriebenen Dioxypyridinen ihre Repräsentanten, sie liefern mit Eisenchlorid gelbe Verbindungen. Die andere Reihe scheint in den jenen Körpern entfallenden Mutterlaugen enthalten zu sein. Dampft man dieselben ein, so bleiben zähe, roth gefärbte Massen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid blaue Fällungen geben. Weitere Versuche werden voraussichtlich lehren, ob hier Isomere der Dioxypyridine vorliegen.

Das aus dem Methylglutaconsäureester durch Ammoniak sich bildende Condensationsproduct vom Schmelzpunkte 190—191° wird durch Brom in eine Dibromverbindung übergeführt²⁾. Die nähere Untersuchung derselben hat gezeigt, dass ihr die Constitution:



zukommt und nicht diejenige, welche früher dafür angenommen wurde. Denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin wird sie in das

Monophenylhydrazon des Methyl diketohydroxypyridins umgewandelt. Dieser Körper scheidet sich auf Zusatz der Base zu der alkoholischen Lösung des gebromten Pyridinderivates in Form

¹⁾ Guthzeit, diese Berichte 26, 2795.

²⁾ Ruhemann, diese Berichte 26, 1560.

gelbrother Nadeln ab, welche in Alkohol schwer, leicht jedoch in heissem Eisessig löslich sind und sich bei 240° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 63.11, » 5.03, » 18.25.

Phenylmethylpyridazoncarbonsäure (1.5.6.3).

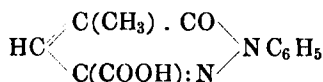
Das Hydrazon, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, ist beständiger als die entsprechende aus dem Citrazinamid erhaltliche Verbindung. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf dem Sandbade tritt keine Zersetzung ein, sie erfolgt jedoch auch in diesem Falle unter dem Einfluss von Kalilauge. Letztere nimmt das Hydrazon beim Erwärmen mit rother Farbe auf, und beim Kochen der alkalischen Lösung unter Rückflusskühlung tritt Ammoniak-Entwicklung ein, welche erst nach mehreren Stunden beendigt ist. Die Reactionsflüssigkeit erscheint nunmehr gelb und giebt auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich in kochendem Wasser, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich farblose, bei 216° schmelzende Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3O_3$.

Procente: C 62.60, H 4.35, N 12.17.

Gef. » » 62.41, » 4.54, » 12.44.

Diese Verbindung ist eine starke Säure; sie ist als Phenylmethylpyridazoncarbonsäure:



zu betrachten, und ihre Entstehung aus dem Hydrazon lässt sich in der oben erläuterten Weise erklären.

Schliesslich sage ich Hrn. Allhusen für die Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen besten Dank.

Cambridge, Gonville-Caius College.

241. Eug. Bamberger: Ueber das Diazobenzolperbromid.

[IX. Mittheilung über Diazoverbindungen]

(Eingegangen am 7. Mai.)

Die Menge des Nitrosobenzols, welches bei der Oxydation einer alkalischen Diazobenzollösung auftritt, ist so gering, dass zur Darstellung dieser interessanten Substanz nach einer anderen Quelle Umschau gehalten werden musste. Ich wandte mich zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Perbromid, in der Voraussetzung, dass das-