

570. H. N. Stokes und H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther. Synthese von Pyridinderivaten.¹⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Acetondicarbonsäure und Ammoniak wirken heftig auf einander ein; die Producte sind nicht isolirt worden. Viel ruhiger verläuft die Einwirkung des Ammoniaks auf den Acetondicarbonsäureäther. Alkoholisches Ammoniak scheint in der Kälte fast wirkungslos zu sein; beim Erhitzen entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure Ammoniumcarbamat und andere, nicht untersuchte Producte.

Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den Aether gestaltet sich bedeutend glatter; es entstehen indessen verschiedene Körper je nach den Bedingungen, welche man einhält. Wenn Acetondicarbonsäureäthyläther mit gewöhnlichem wässrigem Ammoniak gemischt und mit Eis gekühlt wird, so bildet sich ein Niederschlag von farblosen Nadeln. Befreit man diese von der Mutterlauge, so erhält man einen Körper, welcher bei niedriger Temperatur, unter 15°, schmilzt und nicht wieder in festen Zustand zurückzuführen ist. Augenscheinlich entsteht derselbe Körper, wenn Ammoniak in den, sei es reinen oder mit gewöhnlichem Aether verdünnten Aether eingeleitet wird; er ist in Aether und Alkohol leicht löslich und zersetzt sich mit Säuren in Ammoniak und Acetondicarbonsäureäther. Die Reaction, welche nicht genauer untersucht wurde, verläuft unter denselben Erscheinungen, welche Collie²⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther beobachtet hat. Darf man daraus auf eine Analogie der so aus Acetessigäther und Acetondicarbonsäureäther mit Ammoniak entstehenden Producte schliessen, so wäre die Substanz im krystallisirten Zustande als $C(OH)(NH_2)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, im flüssigen wasserärmeren als Analogon des *para*-amidoacetessigäthers aufzufassen.

Eine von der geschilderten verschiedene Verbindung, den in unserer vorläufigen Mittheilung bereits erwähnten

p-Oxyamidoglutaminsäureäther

erhält man bei längerer Einwirkung von sehr concentrirtem wässrigem Ammoniak. Zu seiner Darstellung schichtet man auf 1 Volum reinem, aus der Säure nach bekanntem Verfahren dargestelltem Acetondicarbonsäureäthyläther, welcher sich in einer weithalsigen Flasche

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte XVIII, 2290.

²⁾ Liebig's Annalen 226, 298.

befindet und durch eine Kältemischung kühl gehalten wird, vorsichtig 1 Volum in einer Kältemischung gesättigten, wässerigen Ammoniaks. Die Flasche wird dann fest verschlossen und ihr Inhalt gemischt. Scheidet sich die Mischung in zwei Theile, so muss unter Abkühlung noch mehr Ammoniak eingeführt werden, bis völlige Lösung erzielt ist. Krystalle der oben erwähnten leicht schmelzbaren Verbindung scheiden sich hierbei aus, verschwinden aber bald wieder. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich der Inhalt der Flasche in eine feste Masse grünlicher Krystalle verwandelt. Diese werden auf einem Trichter abgezogen und auf Thonplatten getrocknet. Eine weitere Menge lässt sich erhalten, wenn das stark ammoniakalische Filtrat an freier Luft in flachen Gefäßen der Verdunstung überlassen wird. Die braune Masse wäscht man mit Aether und krystallisirt sie unter Vermeidung zu langen Siedens aus Wasser um. Die schnee-weiße Substanz wird von der dunkeln fluorescirenden Mutterlauge durch Waschen mit wenig kaltem Wasser befreit und ist dann nahezu rein, wird aber bei langem Aufbewahren braun. Krystallisirt man sie aber zwei oder dreimal aus Wasser um, so ist sie vollkommen rein und kann unbegrenzt lange ohne Veränderung zu erleiden aufbewahrt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für die Formel $C_7H_{14}N_2O_4$
C	44.10	44.24	44.21 pCt.
H	7.32	2.35	7.37 »
N	14.52	14.41	14.74 »

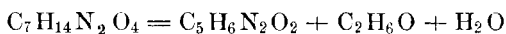
Diesen Zahlen und den unten beschriebenen Eigenschaften zufolge haben wir die Verbindung als β -Oxyamidoglutaminsäureäther $C(OH)(NH_2) \begin{matrix} < CH_2 CO NH_2 \\ < CH_2 CO_2 C_2H_5 \end{matrix}$ angesprochen; die sich dabei aufdrängende Frage, ob der Körper nicht ein Molecül Krystallwasser enthalte und als Analogon des Paramidoacetessigäthers aufzufassen wäre, konnte nicht entschieden werden, da er schon bei gelindem Erhitzen Wasser und Ammoniak zugleich abspaltet.

Die neue Verbindung bildet lange, flache, farblose und biegsame Nadeln. Sie schmilzt bei 86° und giebt höher erhitzt Wasser und Ammoniak ab. Schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heissem und in Alkohol, mässig löslich in heissem Chloroform und schwierig in Aether. Eisenchlorid erzeugt eine tiefrothe Färbung. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich langsam, entwickelt Ammoniak, wird gelb und liefert beim Verdunsten eine grünliche in Alkohol unlösliche Substanz. Kalte Alkalien und Alkalicarbonate lösen sie nicht, kalte verdünnte Säuren leicht unter Abspaltung von Ammoniak. Platinchlorid giebt sofort einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Aus der Lö-

sung in verdünnter Salzsäure extrahirt Aether eine geringe Menge eines bei 61° schmelzenden Körpers, welcher sich mit Eisenchlorid purpurn färbt. Fügt man zur sauren Lösung der Verbindung Natriumnitrit im Ueberschuss, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt schmale gelbe Nadeln bildet; diese schmelzen unter Entbindung von Blausäure bei 178°. Der Niederschlag scheint eine *i*-Nitrosoverbindung zu sein, doch stimmen die wenigen damit ausgeführten Analysen auf keine wahrscheinliche Formel. Der Körper löst sich leicht in Alkali und giebt keine Reaction mit Phenol und Schwefelsäure.

Glutazin.

β -Oxyamidoglutaminsäureäther wird durch kochendes Alkalicarbonat aufgenommen und dabei zum Theil nach der Gleichung



in einen neuen Körper verwandelt, welchen wir als Glutazin¹⁾ bezeichnet haben. Ueber die Natur desselben ist, wie wir in folgendem begründen werden, festgestellt, dass er ein Pyridinderivat und entweder als 1,5-Dioxy-3-Amidopyridin oder eher als 1,5-Diketo-3-imidopiperidin aufzufassen ist.

1 Theil Substanz wird mit 1 Theil krystallisirter Soda und 3—4 Theilen Wasser etwa 10 Minuten oder solange gekocht, bis eine Probe nach dem Abkühlen beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe keine Krystalle mehr absetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure angesäuert und hierdurch die neue Verbindung als nahezu farbloses Pulver niedergeschlagen, welches mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen wird. So bereitet ist sie genügend rein, mag aber noch einmal aus Wasser umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen. Der Rest des Aethers scheint eine tiefere Zersetzung erlitten zu haben unter Bildung von Ammoniak und anderer nicht isolirter Producte.

	Gefunden		Ber. auf die Formel $C_5H_6N_2O_2$
C	47.62	47.34	47.62 pCt.
H	4.84	4.77	4.76 »
N	22.68	22.33	22.22 »

Glutazin bildet farblose, rectanguläre Tafeln oder Bündel von zugespitzten Krystallen mit gezähnten Ecken, bisweilen auch salmiakähnliche Aggregate; aus seiner alkalischen Lösung wird es durch vorsichtigen Zusatz von Säuren als schweres sandiges Pulver abgeschieden. Häufig besitzt es eine grünliche oder gelbliche Färbung, welche durch Umkrystallisiren nicht entfernt werden kann. Es schmilzt ungefähr

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2291.

bei 300° unter völliger Zersetzung und Entwicklung von Ammoniak und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Es ist schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser, fast unlöslich in heissem Alkohol und unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln sowie in Essigsäure. Seine Reaction ist sauer. Ammoniak entwickelt sich beim Erhitzen mit concentrirten Alkalien nicht. Lösliche oder unlösliche Carbonate zersetzt es beim Erhitzen und bildet Salze, welche ihrerseits wieder in der Kälte durch Kohlensäure zersetzt werden. Diese Salze zersetzen sich auch langsam an der Luft unter Entstehung einer dunkelgrünen, unlöslichen Substanz, welche von Alkalien mit Purpurfarbe aufgenommen wird. Es besitzt auch basische Eigenschaften, indem es sich in kalten verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung auflöst. Beim Erhitzen in salpetersaurer Lösung wird es oxydirt; durch Salzsäure oder Schwefelsäure tritt Zersetzung ein, es bildet sich Ammoniak und mit dem ersteren leicht Trioxypyridin, mit dem letzteren Trioxypyridin-anhydrid (s. u.). Seine neutrale Lösung giebt in der Kälte mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, welche beim Erwärmen dunkelgrün wird, ohne sich zu trüben, was charakteristisch ist. Beim Destilliren über Zinkstaub konnte kein Pyridin erhalten werden.

Das Chlorhydrat lässt sich beim Auflösen des Körpers in kalter concentrirter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt alsbald in farblosen Prismen, welche, leicht löslich in Alkohol, durch Wasser zersetzt werden, auch wenn dieses einen Ueberschuss von Säure enthält.

Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_2O_2, HCl + H_2O$.
Cl 19.54	19.67 pCt.

Das Salz hält sich unverändert an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wobei theilweise Zersetzung eintritt unter Bildung von Ammoniumchlorid und anderen Producten.

Das Sulfat bildet farblose Prismen, mässig löslich in schwefelsäurehaltigen Wasser.

Natrium-, Ammonium- und Baryumsalz sind äusserst leicht in Wasser löslich und werden an der Luft bald grün. Das Ammoniumsalz giebt beim Sieden oder Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak ab. Das Silbersalz, erhalten durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, bildet farblose Blättchen, die viel Krystallwasser enthalten, welches sie über Schwefelsäure verlieren. Am Licht oder beim Erhitzen färbt es sich dunkel.

Gefunden	Ber. für $C_5H_5O_2N_2Ag$
Ag 44.61	46.35 pCt.

Einwirkung von Brom auf Glutazin.

Mit Bromwasser giebt Glutazin eine sehr charakteristische Reaction. Fügt man wenig Bromwasser zu einer Auflösung in verdünnter Salzsäure, so fällt alsbald ein gelber krystallinischer Niederschlag zu Boden, welcher beim schwachen Erwärmen dunkelgrün wird. Auch an der Luft wird die gelbe Substanz schnell grün. Sie ist in kaltem Alkali löslich und krystallisirt bei Zugabe von Essigsäure in gelben Prismen. In siedendem Alkohol ist sie löslich; von Wasser, Säuren oder Alkohol wird sie nicht aufgenommen. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür wird sie augenblicklich reducirt unter Bildung eines unlöslichen gelben Körpers, welcher beim Erwärmen mit Bromwasser wieder grün wird.

Pentabromacetylacetamid. Wird zu der sauren Auflösung des Glutazins Bromwasser im Ueberschuss oder solange gegeben, bis keine Entfärbung mehr statt hat, so löst sich der ursprünglich entstehende gelbe Körper wieder auf und in kurzer Zeit erfüllt sich die Lösung mit farblosen Nadeln. Diese wurden einigemal aus Chloroform umkrystallisirt und analysirt. Glutazin und Trioxypyridin, (s. u.) können auf diese Weise selbst in ganz verdünnter Lösung entdeckt werden.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_2Br_3NO_2$
C		9.81	9.68 pCt.
H		0.56	0.40 »
N	3.34	3.34	2.82 »
Br	81.99	79.82	80.64 »

Die Unbeständigkeit der Substanz macht es schwierig, sie in genügender Reinheit für die Analyse zu erhalten. Indessen beweisen ihre Zersetzungen unzweifelhaft die Richtigkeit der Formel $C_4H_2Br_3NO_2$. Sie bildet schöne farblose Nadeln oder Prismen. Ihr Schmelzpunkt ist in Folge ihrer Unbeständigkeit schwer constant zu erhalten, in den günstigsten Fällen lag er bei 148° , häufig aber weit niedriger. Höher erhitzt spaltet sie Brom und Bromwasserstoff ab. Unlöslich in kaltem Wasser löst sie sich leicht in Alkohol, welcher sie beim Erhitzen langsam zersetzt. Auch in Aether und Eisessig ist sie leicht löslich, mässig in kaltem, leicht in heissem Benzol, mässig in heissem Chloroform, unlöslich in Ligroin. Durch Alkalien wird sie sofort zersetzt, ist aber unlöslich in kalten verdünnten Säuren. Am besten lässt sie sich aus heissem Chloroform umkrystallisiren; aber auch diese Lösung zersetzt sich bald unter Entwicklung von Brom. Ihre Natur erklärt sich aus ihrer Zersetzung durch Wasser und alkoholisches Ammoniak.

Dibromacetamid. Die Substanz wurde mit Wasser in einer Flasche mit Rückflusskühler erhitzt, während ein Strom von kohlenstoffreier Luft hindurch ging, welche hierauf eine mit Barytwasser beschickte

Flasche durchstrich. Bei beginnendem Sieden erschienen Oeltropfen auf der Flüssigkeit und es zeigte sich Baryumcarbonat in der Barytflasche. Nach 8—10 Minuten währendem Sieden wurde das Oel in der Flasche abgezogen. Es besass den Geruch und Siedepunkt des Bromoforms und gab mit Anilin Isonitrilreaction. Beim Concentriren der wässrigen Flüssigkeit setzten sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 154° schmolzen und die Eigenschaften des Dibromacetamids zeigten.

	Gefunden	Ber. für $\text{CHBr}_2\text{CONH}_2$
C	11.42	11.06 pCt.
H	1.48	1.38 >
N	6.80	6.54 >

Dibromacetamid sublimirt leicht ohne Zersetzung.

Dibrommalonamid. Der Körper $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_5\text{NO}_2$ zersetzt sich in ähnlichem Sinne, wenn man ihn mit alkoholischem Ammoniak eine Minute kocht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol Octaëder bilden. Sie schmelzen bei 200.5° und ihre Eigenschaften stimmen auf die Beschreibung des Dibrommalonamids¹⁾, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der für letztere Verbindung zu 206° angegeben wird. Die Ausbeute ist eine gute.

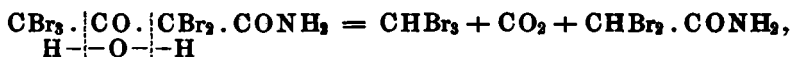
	Gefunden		Ber. für $\text{CBr}_2(\text{CONH}_2)_2$
C	14.42	13.96	13.85 pCt.
H	1.70	1.66	1.54 >
N	11.09		10.75 >

Es möge hier erwähnt werden, dass Dibrommalonamid einen höchst unangenehmen, süßlichen Geschmack besitzt, welcher im Munde und Halse Hustenreiz verursacht.

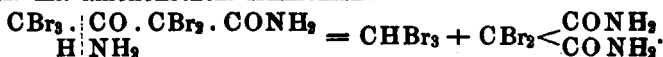
Die Lösung des alkoholischen Ammoniaks enthielt Bromoform und eine geringe Menge eines bei 100—103° schmelzenden Körpers.

Diese Zersetzungen des Körpers $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_5\text{NO}_2$ sind leicht verständlich, wenn man ihn als das Amid der Pentabromacetessigsäure (Pentabromacetylacetamid), $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CONH}_2$, betrachtet. Sie gestalten sich entsprechend den folgenden Gleichungen:

I. mit Wasser:



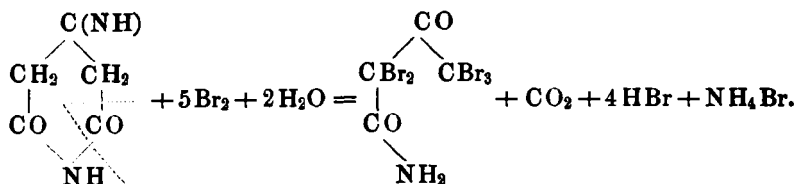
II. mit alkoholischem Ammoniak:



Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak, die nach anderer Richtung verläuft, wurde nicht näher untersucht.

¹⁾ Freund, Diese Berichte XVII, 733.

Die Bildung von Pentabromacetylacetamid aus Glutazin erfolgt unter Sprengung des Pyridinringes und wird durch folgende Gleichung, worin das Glutazin als Imidodiketopiperidin aufgefasst ist, veranschaulicht:



Es mag hier schon erwähnt werden, dass das aus Glutazin durch Ersatz der ausserhalb des Ringes stehenden Imidogruppe durch Sauerstoff entstehende, unten beschriebene Trioxypyridin unter den entsprechenden Bedingungen, wie nicht anders zu erwarten, ebenfalls Pentabromacetylacetamid liefert.

Acetylchlorid und Glutazin.

Beide Körper wirken leicht auf einander ein, am besten beim Erhitzen in einer geschlossenen Röhre auf 100—120°. Beim Oeffnen entweicht kein Gas, auch ist in dem Ueberschuss des Reagens Nichts aufgelöst. Das Product der Reaction ist eine farblose, krystallinische Substanz, welche grösstentheils aus dem Chlorhydrat des Monoacetylglutazins besteht. Es kann nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden; zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₅ H ₅ (C ₂ H ₃ O)N ₂ O ₂ , HCl
C	40.10	41.14	41.08 pCt.
H	4.74	4.80	4.40 >
N	12.48	—	13.69 >

Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, wird aber durch Wasser zersetzt. Die freie Acetylverbindung wird durch Umsetzung des obigen Salzes mit Natriumacetat und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₅ (C ₂ H ₃ O)N ₂ O ₂
C	49.58	50.00 pCt.
H	4.96	4.76 >
N	16.42	16.67 >

Monoacetylglutazin ist dem Glutazin überaus ähnlich, indessen etwas weniger in Wasser und etwas mehr in Alkohol löslich. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Tafeln, welche im reinen Zustande farblos sind, aber gewöhnlich einen Stich ins Grünliche besitzen. Es beginnt etwa bei 230° zu dunkeln und schmilzt bei 285—290°. Seine Auflösung erzeugt mit Eisenchlorid in der Kälte keine oder doch nur eine schwache Braunfärbung, beim Erhitzen

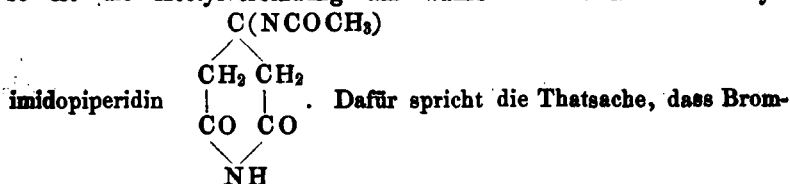
ein glänzendes Violett. Es ist schwer in Säuren, leicht in Alkalien löslich. Auf Hydroxylamin reagiert es nicht. Es ist eine einbasische Säure. Das Ammoniumsalz krystallisiert aus seiner Lösung in überschüssigem, warmem Ammoniak in durchscheinenden sechseitigen Platten, welche in kaltem Wasser mässig löslich, unlöslich aber in Alkohol sind und beim schwachen Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2O_2 + H_2O$
C	41.86	41.38 pCt.
H	6.66	6.40 >
N	20.56	20.69 >

Das Silbersalz ist unlöslich und unbeständig.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Die vorliegenden Eigenschaften der beschriebenen Verbindung gestatten noch keinen einwandfreien Schluss auf die Stellung der Acetylgruppe. Fasst man das Glutazin wieder als Diketoimidopiperidin auf, so ist die Acetylverbindung am wahrscheinlichsten Diketoacetyl-



wasser damit keine gefärbte Verbindung giebt wie mit Glutazin, sondern direct Pentabromacetylacetamid, sowie ferner ihre Indifferenz gegen Hydroxylamin im Gegensatz zu Glutazin (s. u.) und ihre Eigenschaft, ein Ammoniumsalz mit nur einer NH_4 -gruppe (in der Imidogruppe) zu liefern. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid scheint sich ein höher acetyliertes Product zu bilden, welches beim Eindampfen als Syrup zurückbleibt; durch Alkali wird es sofort zersetzt unter Rückbildung der Monacetylverbindung.

Einwirkung von Säuren auf Glutazin.

Während schwache Säuren, wie Essigsäure, ohne Wirkung auf Glutazin sind, wird es durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxyypyridin $C_5H_5O_3N$, durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Trioxyypyridinanhydrid $C_{10}H_8O_5N_2$ übergeführt. Starke Salpetersäure oxydirt es in der Kälte, verdünnte beim Erwärmen.

1. 3. 5-Trioxyypyridin.

Durch 3—4 Minuten dauerndes Kochen mit concentrirter oder mässig verdünnter Salzsäure zersetzt sich Glutazin vollständig nach der Gleichung:



Eine Bestimmung des gebildeten Ammoniaks zeigte, dass es die Hälfte des Gesamtstickstoffs der Substanz enthielt.

Gefunden		Berechnet für	
		1 Atom N	2 Atome N
N	10.71	11.11	22.22

Die Isolirung des neuen Körpers, welche einige Schwierigkeiten bietet, wurde schliesslich nach folgender Methode vorgenommen. Glutazin wird mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure 3—4 Minuten hindurch gekocht und die Lösung so schnell wie möglich auf dem Wasserbade auf grossen Uhrgläsern zur Trockne eingedampft. Die Substanzmenge für jedes Uhrglas darf zwei Gramm nicht übersteigen, da im andern Falle das Eindampfen so lange dauert und secundäre Producte entstehen, welche später nicht mehr entfernt werden können. Der Inhalt der Uhrgläser wird solange umgerührt bis er völlig trocken ist, pulverisirt und mit kaltem absoluten Alkohol überschichtet, welcher das Trioxypyridinchlorhydrat leicht löst, das Ammoniumchlorid aber ungelöst lässt. Das alkoholische Filtrat wird nun auf dem Wasserbade in kleinen Portionen eingedampft. Auch diese Operation muss so schnell wie möglich ausgeführt werden, um die Bildung weiterer Zersetzungsproducte zu verhindern. Der dicke Syrup wird dann mit wenig Wasser vermischt (dem zweifachen des angewandten Gewichts von Glutazin) und eine Lösung von festem Aetznatron (0.3 g für jedes Gramm Glutazin) in dem doppelten Gewicht Wasser unter Abkühlung hinzugefügt. Diese vermag gerade das Chlorhydrat zu zersetzen, ohne Abscheidung von Kochsalz zu veranlassen und ohne dass zu viel Trioxypyridin in Lösung bleibt. Als bald verwandelt sich die Flüssigkeit in ein Haufwerk von Krystallen, welche abgesaugt, zwischen porösen Platten gepresst, auf einer andern Platte mit wenig Wasser gewaschen und darauf getrocknet werden. Das Product ist gelblich und darf beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Gefunden ¹⁾			Berechnet für $C_5H_5O_3N$
C	46.37	47.00	47.24 pCt.
H	4.23	4.36	3.94 »
N	10.54	10.81	11.02 »

1. 3. 5-Trioxypyridin ist so bereitet ein schweres, gelbliches sandiges Pulver, welches aus mikroskopischen Prismen oder Nadeln besteht. Erhitzt man es auf etwa 100° so wird es langsam tiefer gelb und schwillt bei $220-230^{\circ}$ auf, wobei es Wasser abspaltet und orangefarben wird. Im trocknen Zustande ist es beständig, im

¹⁾ Die Analyse wurde mit Substanz ausgeführt, welche nicht völlig frei von unorganischer Materie war.

feuchten und besonders wenn es in Lösung erhitzt wird, verändert es sich aber sehr schnell. Mässig ist es löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln. Es scheidet sich aus seiner concentrirten wässrigen Lösung kaum wieder ab und kann auf diesem Wege nicht gereinigt werden. Beim Verdampfen bleibt eine bräunliche Masse zurück, welche unveränderte Substanz, das Anhydrid $C_{10}H_8O_5N_2$ und andere Körper enthält. Mit Eisenchlorid giebt es eine tiefrothe Färbung, welche beim Stehen oder Erwärmen gelb wird. Baryumchlorid und Ammoniak erzeugen keinen Niederschlag. Diese beiden Reactionen unterscheiden es von dem Trioxypyridin von Ost¹⁾, der Pyromekazonsäure, welche mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung zeigt und mit Baryumchlorid und Ammoniak eine blaue Fällung giebt.

Bromwasser veranlasst selbst im Ueberschuss zugefügt keinen Niederschlag, da sich hierbei wie aus Glutazin Pentabromacetylacetamid bildet. Trioxypyridin besitzt stark saure Reaction und zersetzt Carbonate in der Kälte. Seine Salze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Es scheint nur einbasisch zu sein. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen färben sich an der Luft schnell dunkelgrün.

Das Ammoniumsalz, durch Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten, bildet dicke Prismen, die nicht farblos gewonnen werden konnten.

Das Baryumsalz wurde nur in Lösung erhalten und durch Auflösen einer bekannten Menge von Trioxypyridin in Barytwasser, Fällung des Ueberschusses von letzterer durch Kohlensäure und Bestimmung des Baryums im Filtrat analysirt.

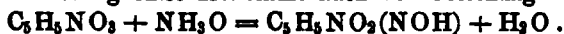
	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_4O_3N)_2Ba$
Ba	36.02	35.22 pCt.

Das Chlorhydrat bildet leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln und verwandelt sich beim Eindampfen in übelriechende, undefinirte Producte.

Erhitzt man Trioxypyridin mit Zinkstaub, so verkohlt es fast gänzlich, indessen konnte etwas Pyridin erhalten werden, erkennbar an seinem Geruch; es genügte aber seine Menge nicht, um es zur Analyse zu reinigen.

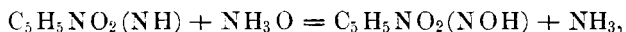
Verhalten von Glutazin und Trioxypyridin gegen Hydroxylamin.

Erwärmt man Trioxypyridin mit Hydroxylaminchlorhydrat, so wird ein Sauerstoffatom des ersteren durch die Oximidogruppe vertreten unter Bildung eines Monoxims nach der Gleichung:



¹⁾ Journ. für pract. Chemie [3] 19, 204; 27, 258.

Derselbe Körper, der wahrscheinlich 1.5-Diketo-3-oximidopiperidin ist, entsteht, wenn man Glutazin auf Hydroxylamin einwirken lässt, unter Abspaltung von Ammoniak:



und es ist klar, dass in diesem Falle der Entstehung des Oxims die intermediäre Bildung der Trioxyverbindung vorausgeht. Die Reaction findet auf gleiche Weise in alkalischer, neutraler und saurer Lösung statt. Zur Darstellung des Oxims erhitzt man am besten Glutazin mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung zum Sieden, worauf beim Erkalten die neue Verbindung sich abscheidet und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein ist. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches langsam an der Luft, rasch bei 100° entweicht.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2(\text{NOH}) + \text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	
H_2O	11.56	11.22	11.25 pCt.

Die wasserfreie Substanz gab:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2(\text{NOH})$
	I.	II.	
N	19.77	19.80	19.72 pCt.

Das Material für Analyse I war aus Glutazin, das für II aus Trioxypyridin dargestellt worden.

Das reine Oxim ist ein schweres, farbloses, sandiges Pulver, das aus durchscheinenden sechseitigen Tafeln besteht. Wenn es sein Wasser verliert, wird es undurchsichtig. Bei etwa 150° wird es dunkel und schmilzt bei 194—196° unter plötzlicher Gasentwicklung. Schwer löslich ist es in kaltem, mässig in heissem Wasser, weniger in Alkohol, nahezu unlöslich in Aether und völlig unlöslich in Chloroform. Seine wässrige Lösung wird schnell roth, Eisenchlorid ertheilt ihr in der Kälte keine Färbung, beim Erhitzen entsteht eine braune trübe Lösung. Es ist in Alkali leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren, in welchen es unlöslich ist, wieder niedergeschlagen. Seine alkalischen Lösungen sind anfangs farblos, geben aber beim Stehen oder Erhitzen verschiedene Färbungen, welche von der Natur und der Concentration des Alkali abhängen. Concentrirte Soda-lösung giebt eine blaue Farbe, die beim Erhitzen durch Braun in Roth umschlägt. Sehr verdünntes Ammoniak giebt eine gelbrothe Lösung, welche beim Erwärmen in ein glänzendes, so intensives Purpurroth übergeht, dass noch ein Milligramm deutlich mehrere Liter Wasser färbt. Das Oxim verbindet sich mit Mineralsäuren. Es ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, welche es in ein in rhombischen Platten krystallisirendes Chlorhydrat verwandelt, das durch Wasser sofort

zersetzt wird, aber in Alkohol löslich ist und seine Säure langsam bei 90° verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NO_2(NO H)HCl$.
Cl	19.17	19.89 pCt.

Das Oxim wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure leicht zersetzt und in Trioxypyridin und Hydroxylamin gespalten.

Alle Versuche eine zweite Oximgruppe durch längeres Erhitzen in saurer oder neutraler Lösung mit Hydroxylamin einzuführen schlugen fehl.

Eine dem Oxim analoge

Phenylhydrazinverbindung

entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glutazin oder Trioxypyridin, im ersten Falle unter Abspaltung von Ammoniak, in letzterem unter Wasseraustritt. Zur Darstellung zersetzt man am besten 1 Theil Glutazin durch Kochen mit Salzsäure und fügt zu der verdünnten Lösung 1 Aequivalent (1 Theil) Phenylhydrazin in Essigsäure und Natriumacetat. Der Körper krystallisirt sofort heraus und kann aus Alkohol umkrystallisirt werden.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NO_2(N_2HC_6H_5)$
N	19.75	19.35 pCt.

Das Hydrazin bildet farblose Tafeln, welche völlig dem Glutazin ähneln. Bei 220° beginnt es zu dunkeln und schmilzt bei 230° unter heftiger Gasentwicklung. Es ist schwer in heissem Wasser und kaltem Alkohol löslich, leicht in heissem Alkohol, kaum in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien.

Trioxypyridin und Ammoniak.

Das Trioxypyridin legt Ammoniak gegenüber dieselbe Reactionsfähigkeit an den Tag wie gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Wird Trioxypyridin mit einem grossen Ueberschuss von krystallisiertem Ammoniumacetat 3—4 Minuten auf 120—140° erhitzt, so wird es quantitativ in Glutazin übergeführt, welches beim Hinzufügen von Alkohol als grünliches Pulver zurückbleibt. Das so dargestellte Glutazin gab, namentlich mit Eisenchlorid und Bromwasser, die Reactionen der früher beschriebenen Verbindung und nach dem Umkrystallisiren folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6N_2O_2$
N	22.33	22.22 pCt.

Diese Synthese des Glutazins aus Trioxypyridin entspricht also vollständig der im umgekehrten Sinne verlaufenden Spaltung des ersteren in Trioxypyridin und Ammoniak. Durch einfaches Eindampfen mit Ammoniak konnte dieselbe nicht erzielt werden.

Trioxypyridinanhydrid.

Dies ist das Hauptproduct der Zersetzung des Glutazins durch kochende verdünnte Schwefelsäure. Am besten lässt es sich als saures Baryumsalz isoliren. Es ist sehr beständig und kann in einer Operation in jeder beliebigen Menge gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird Glutazin vier Minuten mit 20 Theilen 10procentiger Schwefelsäure gekocht, die heisse Lösung mit concentrirtem Barytwasser übersättigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gekocht, was in einer Flasche vorgenommen werden muss, da sonst theilweise Oxydation eintritt. Die das neutrale Baryumsalz enthaltende Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, wodurch die Bildung eines sauren Salzes veranlasst wird, welches sich nach mehrstündigem Stehen krystallinisch abscheidet. Das Product wird durch zweimaliges Auflösen in Barytwasser und Niederschlagen mit Essigsäure gereinigt. Durch dieses Verfahren gewinnt man ein saures Baryumsalz in Form eines gelben Pulvers oder, wenn aus verdünnten Lösungen gewonnen, schmaler gelber Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch starke Säuren wird es zersetzt, nicht aber durch Essigsäure. Es löst sich in Alkalien. Es enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von welchem 2 Moleküle über Schwefelsäure oder bei 100° entweichen, die anderen verliert es erst beim Erhitzen auf 180°.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_7O_5N_2)_2Ba + 4H_2O$
2 H ₂ O	5.37	5.33	5.38	5.30 pCt.
2 H ₂ O	—	5.38	—	5.30 »
Ba	20.04	20.14	—	20.18 »
N	8.14	—	—	8.25 »

Um das Anhydrid zu isoliren, wird das saure Baryumsalz mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gekocht und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, dann von Neuem mit concentrirter Säure befeuchtet und getrocknet. Den so gewonnenen Rückstand überschichtet mit absolutem Alkohol, welcher das Chlorhydrat auflöst und das Baryumchlorid ungelöst lässt. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet, etwas Wasser hinzugefügt und von Neuem eingedampft, welche Operation man drei bis viermal oder so oft wiederholt, bis keine Salzsäure mehr abgegeben wird. Der krystallinische Rückstand wird schliesslich mit etwas Wasser aufgeköcht, welches eine grünliche Substanz auflöst.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_5O_5N_2$
C	50.05	50.62	50.85 pCt.
H	3.56	3.73	3.39 »
N	11.86	11.98	11.86 »

Trioxypyridinanhydrid besteht aus einer losen Masse fleischfarbener mikroskopischer Prismen. Es ist sehr beständig und schmilzt

erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Langsam löslich in siedendem Wasser, unlöslich in anderen neutralen Lösungsmitteln und in Eisessig. Leicht löslich ist es nur in einem Ueberschuss von Alkali oder in Barytwasser und zersetzt lösliche Carbonate in der Kälte. In concentrirter Salzsäure löst es sich schwierig unter Bildung des Chlorhydrats, welches in Alkohol löslich ist und in Nadeln krystallisirt, aber durch Wasser unter Bildung einer Gallerte zersetzt wird, welche ihre gesammte Säure beim Eindampfen verliert und das Anhydrid in krystallinischer Form zurücklässt. Das Sulfat besteht ebenfalls aus durch Wasser zersetzlichen Nadeln. Seine Neigung zu gelatiniren ist sehr gross, es verdankt diese Eigenschaft der Gegenwart eigener oder fremder Salze, welche entfernt werden müssen, bevor es krystallisiren kann. Im reinen Zustande gelatinirt es nicht, sondern scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser in schmalen Prismen aus. Selbst bei langem Stehen geht die Gallerte nicht in den krystallinischen Zustand über. Bisweilen fiel die Substanz nur theilweise als amorphe flockige Masse aus.

Das saure Natriumsalz bildet gelbe Prismen, welche bedeutend leichter löslich sind, als das entsprechende Baryumsalz.

Das saure Ammoniumsalz ist ebenfalls gelb und in kaltem Wasser schwer löslich.

Das saure Silbersalz ist unlöslich. Keines von diesen Salzen wird durch Essigsäure zersetzt.

Die neutralen alkalischen und erdalkalischen Salze besitzen die Formel $C_{10}H_6O_5N_2M'$ und $C_{10}H_6O_5N_2M''$; sie sind in Wasser leicht löslich und ihre Lösungen oxydiren sich allmählich an der Luft. Durch Kohlensäure werden sie nicht zersetzt; Essigsäure verwandelt sie in saure Salze.

Das neutrale Baryumsalz ist schwer in fester Form rein zu erhalten. Seine durch Auflösen einer bekannten Menge von Anhydrid in Barytwasser, Niederschlagen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Bestimmung des Baryums im Filtrat ausgeführte Analyse lieferte die folgenden Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6O_5N_2Ba$
Ba	36.93	36.81 pCt.

Das neutrale Silbersalz ist unlöslich.

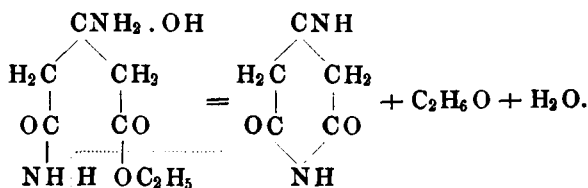
Mit anderen Metallen konnten keine Salze erhalten werden.

Trioxypyridinanhydrid reagirt unter keinen Umständen mit Hydroxylamin. Auch kann durch Schmelzen mit Ammoniumacetat keine Imidgruppe eingeführt werden. Es veranlasst dieses nur die Bildung des sauren Ammoniumsalzes. Phenylhydrazin wirkt ebenfalls nicht in der Kälte; beim Erhitzen wurde eine in Alkali lösliche rothe Substanz erhalten. Bromwasser erzeugt einen Niederschlag von fleisch-

farbenen Nadeln, welche durch siedendes Wasser nicht zersetzt werden. Das Anhydrid kann durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht in Trioxypyridin übergeführt werden, verwandelt sich aber leicht in das letztere beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung.

Zur Constitution des Glutazins und Trioxypyridins.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche lassen es als zweifellos erscheinen, dass im Glutazin und dem nahe verwandten Trioxypyridin wirkliche Pyridinverbindungen vorliegen. Man wird anzunehmen haben, dass die Ringbildung bei der Abspaltung von Alkohol aus dem β -Oxyamidoglutaminsäureäther nach einem Process stattfindet, welcher sich wie folgt formuliren lässt:



Diese Formel für das Glutazin, in welcher es als das Imid der β -Imidoglutarsäure erscheint, hat noch manches Hypothetische. Es ist noch unentschieden, ob die Sauerstoffe sich in Keton- oder in Hydroxylgruppen befinden, ob die ausserhalb des Ringes stehende stickstoffhaltige Gruppe Imid oder Amid ist. Das Verhalten gegen salpetrige Säure, welches noch nicht untersucht ist, wird vielleicht Aufschluss darüber geben. Wohl aber darf man durch die Bildungsweise des Glutazins als festgestellt betrachten, dass der Stickstoff des Pyridinringes die Parastellung zur stickstoffhaltigen Seitenkette und die Orthostellung zu den beiden Sauerstoffen einnehme. Es knüpft sich daran die Folgerung, dass im Trioxypyridin die drei Sauerstoffatome symmetrisch gegen einander und gegen den Stickstoff gelagert sind, während es wieder zweifelhaft erscheint, ob sie in Keton- oder Hydroxylgruppen enthalten sind.

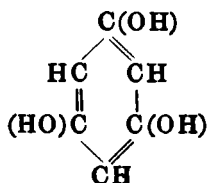
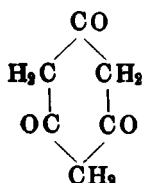
Für die richtige Auffassung des symmetrischen Trioxypyridins ist es von Interesse, dasselbe mit dem Phloroglucin zu vergleichen, dessen drei Sauerstoffatome dieselbe relative Stellung einnehmen; es zeigen sich dann so viele Analogien, dass man das Trioxypyridin als das Phloroglucin der Pyridinreihe bezeichnen könnte.

Die mittels Brom und Wasser erfolgende Bildung von Dibromacetamid aus Trioxypyridin erinnert an die Verwandlung des Phloroglucins in Dichloressigsäure unter der Einwirkung von Chlor¹⁾.

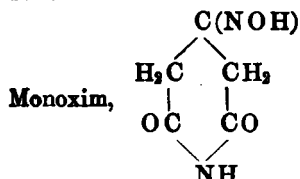
¹⁾ Hlasiwetz und Habermann, Ann. Chem. Pharm. 155, 132.

In der Fähigkeit der Anhydridbildung, in dem Verhalten gegen Hydroxylamin und Ammoniak sind beide Körper analog. Ammoniak regeneriert aus Trioxypyridin das Glutazin und verwandelt Phloroglucin in Phloramin.

Gegen Hydroxylamin reagiert Phloroglucin nach den neuesten Untersuchungen v. Baeyer's¹⁾ wie ein Triketon, indem es ein Trioxim liefert, während es durch die Mehrzahl seiner Reactionen als ein ächtes Phenol charakterisirt ist. v. Baeyer zieht aus diesem merkwürdigen Verhalten den Schluss, dass das Phloroglucin in zwei leicht in einander übergelenden Formen, als secundäres und als tertiäres Phloroglucin auftritt.

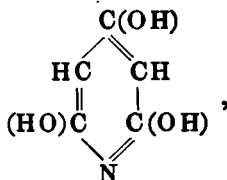
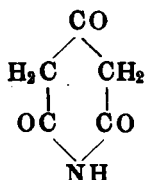


Das Trioxypyridin besitzt ähnliche Eigenschaften. Es zeigt einerseits das Verhalten eines Ketons, indem es mit Hydroxylamin ein



gibt, andererseits den Charakter eines

Phenols; denn aus seiner Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, welches die ursprüngliche Reactionsfähigkeit gegen Hydroxylamin und Ammoniumacetat verloren hat, folgt, dass das in der Parastellung zum Stickstoff befindliche Sauerstoffatom auch in Form der Hydroxylgruppe auftreten kann, die Anhydridbildung vermittelt und dadurch seine Reactionsfähigkeit gegen die genannten Körper verliert. Diese That-sachen, im Verein mit den Erfahrungen, welche beim Carbostyryl, 1-Oxypyridin, und ähnlichen Verbindungen bezüglich der Labilität der die Orthostellung zum Stickstoff einnehmenden sauerstoffhaltigen Gruppen gemacht worden sind, drängen zu der Annahme, dass das Trioxypyridin analog dem Phloroglucin in zwei isomeren Formen, einer secundären und einer tertiären,



¹⁾ Diese Berichte XIX, 159.

fungiren kann. Ob man aus der Wahrscheinlichkeit, dass im freien Phloroglucin der tertiäre Ring vorhanden ist, auf eine analoge Atomverkettung im freien Trioxypyridin schliessen darf, erscheint zweifelhaft, und zwar um so mehr, als wir über die Natur seiner die Orthostellung zum Stickstoff einnehmenden Sauerstoffatome keine experimentellen Erfahrungen gemacht haben. Aus diesem Grunde soll die Frage nach der Constitution des Trioxypyridins durch obige Formeln, welche lange nicht alle Möglichkeiten ausdrücken, keineswegs präjudicirt werden. Indessen ist es zweifellos, dass im Trioxypyridinanhydrid, $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2 > \text{O}$, zwei in der Parastellung zum Stickstoff befindliche Hydroxyle die Anhydridbildung vermitteln und dadurch die Labilität einbüssen, welche sie im freien Zustande gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Ammoniumacetat an den Tag legen.

Wir machen schliesslich noch auf die Eigenthümlichkeiten aufmerksam, welche die beschriebenen Verbindungen bei der Salzbildung äussern. Es ist auffallend, dass von Trioxypyridin, Glutazin und dessen Acetylderivat keine Salze mit mehr als einem, von Trioxypyridinanhydrid keines mit mehr als zwei Metallatomen gewonnen werden konnte. Bei der Beschreibung des Acetylglutazins haben wir diese Eigenschaft zu Gunsten einer im Pyridinringe vorhandenen Imidogruppe mit sauren Eigenschaften zu deuten gesucht. Versuche, die angeregten Constitutionsfragen durch die Darstellung von Alkylderivaten zu beantworten, haben noch keine verwerthbaren Resultate geliefert. Die angeführten Ansichten über die Natur der beschriebenen Verbindungen geben wir mit allem Vorbehalt, welchen unsere unvollendeten Versuche auflegen.

Von den 6 möglichen, durch die Stellung der Sauerstoffatome unterschiedenen Trioxypyridinen, welche die Theorie andeutet, ist ausser dem 1.3.5-Trioxypyridin bis jetzt nur eines bekannt, welches von Ost¹⁾ entdeckt und als Pyromekazonsäure beschrieben ist. Die Analogie dieser Verbindung mit dem Hydrochinon, namentlich ihre Fähigkeit, ein Chinon, das Pyromekazon, zu liefern, einerseits und ihre Umwandlung in 3-Oxypyridin andererseits lassen sie als ein Oxhydrochinon des Pyridins und zwar als das 1.3.4-Trioxypyridin erscheinen.

Chlorderivate des Glutazins.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin lassen sich, wie wir schon vorläufig mitgetheilt haben²⁾, mindestens

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 19, 203; 27, 258.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2291.

vier wohlcharakterisirte Producte gewinnen, welche wir, ohne damit über ihre Constitution und insbesondere die Existenz einer Amidogruppe entscheiden zu wollen, bezeichnen als

1. Dichlordioxyamidopyridin . . . $C_5N_2H_4Cl_2O_2$.
2. Trichloroxyamidopyridin . . . $C_5N_2H_3Cl_3O$.
3. Trichloramidopyridin $C_5N_2H_3Cl_3$.
4. Tetrachloramidopyridin $C_5N_2H_2Cl_4$.

Unter den innegehaltenen Bedingungen bilden sich 2 und 4 in überwiegenden und zwar nahezu gleichen, 1 und 3 dagegen in sehr geringen Mengen, Monochloroxyamidopyridin oder Dichloramidopyridin konnten nicht erhalten werden. Ein Versuch sie durch Anwendung von Phosphortrichlorid zu gewinnen führte ebenfalls zu keinem Resultat.

Glutazin wird mit Phosphoroxychlorid zu einer dünnen Paste angerührt und die 6—7 fache Menge Phosphorpentachlorid nach und nach zugegeben. Wenn die Reaction nachlässt, wird die mit Rückflusskühler versehene Flasche im Oelbade 2 bis 3 Stunden oder so lange erhitzt, bis der Inhalt eine nahezu klare Flüssigkeit bildet. Das Oxychlorid und unverändertes Pentachlorid werden dann abdestillirt, bis der Rückstand nahezu fest geworden ist und die Temperatur des Oelbades ungefähr 200° beträgt. Darauf fügt man Wasser unter Abkühlung hinzu und lässt stehen, bis alles rückständige Oxychlorid zersetzt ist. Trichloroxyamido- und Tetrachloramidopyridin bleiben dann meistens im unlöslichen Rückstande und werden durch Kochen mit verdünntem Alkali von einander getrennt, welches nur das erstere auflöst, und durch Ansäuern gefällt werden kann. Beide werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das saure Filtrat von dem ursprünglichen Gemisch lässt nach dem Alkalisigmachen Trichloramidopyridin fallen, das aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das alkalische Filtrat giebt beim Ansäuern mit Essigsäure Nadeln, welche entweder aus Dichlordioxyamidopyridin allein bestehen, das aus Wasser umkrystallisirt wird, oder aus einem Gemisch von diesem und Trichloroxyamidopyridin, welche von einander durch verdünnte Salzsäure getrennt werden können, worin ersteres löslicher ist.

2.4-Dichlor-1.5-dioxy-3-amidopyridin,
 $C_5N_2H_4Cl_2O_2$. (Dichlorglutazin).

	Gefunden	Ber. für obige Formel
Cl	35.79	36.41 pCt.
N	14.36	14.36 „

Der Körper bildet aus Wasser umkrystallisirt kurze, flache, farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 241.5° schmelzen. Er ist schwer in heissem Wasser und Alkohol löslich, leicht in Alkalien und ver-

dünnter Salzsäure. Langsam entfärbt er Bromwasser unter Bildung eines Niederschlages, der aus sternförmig gruppirtten, farblosen Krystallen besteht. Er ist in siedendem Wasser löslich.

1. 2. 5-Trichlor-3-amidopyridin, $C_5N_2H_3Cl_3$.

	Gefunden	Ber. für obige Formel
Cl	53.93	53.92 pCt.
N	14.49	14.18 »

Dasselbe bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, worin es schwer löslich ist, eine verfilzte Masse langer, zarter, farbloser Nadeln. Es schmilzt bei 157.5° und sublimirt unzersetzt. In Alkohol sehr leicht löslich, leicht in verdünnter Salzsäure und nicht löslich in Alkalien. Es ist dadurch charakterisirt, dass seine verdünnte Lösung mit Bromwasser eine Fällung giebt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol flache, farblose, bei 223° schmelzende Nadeln bildet, welche leicht sublimirbar und in Wasser, Säuren wie Alkalien unlöslich sind, wahrscheinlich Monobromtrichloramidopyridin.

1. 2. 4-Trichlor-5-oxy-3-amidopyridin $C_5N_2H_3Cl_3O$.

	Gefunden		Berechnet für obige Formel:
C	28.09	—	28.10 pCt.
H	1.64	—	1.42 »
N	13.61	—	13.11 »
Cl	50.33	50.48	49.88 »

Es krystallisirt aus Alkohol in flachen farblosen Nadeln, welche bei 282° schmelzen, und beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden können. Es ist beinahe unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser; schwer in kaltem, mässig löslich in heissem Alkohol, wenig in Aether, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin. Es wird leicht von concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure aufgenommen und daraus durch Wasser grösstentheils wieder niedergeschlagen; der gelöst bleibende Rest kann mit Aether extrahirt werden. Mit Eisenchlorid giebt es nur beim Kochen Rothfärbung, durch concentrirte Alkalien oder Säuren wird es selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, wohl aber beim Schmelzen mit Alkali und beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur; im letzteren Falle sind die einzigen wohl charakterisirten Producte Kohlensäure und Ammoniak. Durch Hydroxylamin oder Bromwasser wird es nicht verändert; ebenso löst es sich unverändert in reinem Phenylhydrazin, entwickelt indessen beim Erhitzen damit Ammoniak. Phosphorpentachlorid verwandelt es langsam bei 150° in Tetrachloramidopyridin. Es bildet sich auch beim Erhitzen von β -Oxyamidoglutaminsäureäthyläther mit Phosphor-

pentachlorid in geringer Menge. Es ist eine einbasische Säure und zersetzt lösliche Carbonate bei schwachem Erwärmen. Durch Essigsäure werden die Salze zersetzt.

Das Natriumsalz bildet krystallwasserhaltige Nadeln; mässig löslich in kaltem Wasser, schwierig in Alkohol.

Das bei 100⁰ getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_2Cl_3ONa$
Na	10.35	9.77 pCt.

Es krystallisirt in wasserfreien, haarförmigen Büscheln beim Mischen der alkoholischen Lösung des freien Körpers mit alkoholischem Natriumäthylat. Seine Lösung giebt mit Baryumchlorid anfangs keinen Niederschlag, beim Stehen oder Erwärmen fallen in heissem Wasser schwer lösliche Prismen aus. Mit Bleiaceat entsteht eine amorphe, weisse Fällung, mit Silbernitrat ein flockiger Niederschlag, bisweilen eine dichte, durchscheinende Gallerte.

Das Ammoniumsalz dissociirt vollständig beim Eindunsten.

1. 2. 4. 5-Tetrachlor-3-amidopyridin $C_5N_2H_2Cl_4$.

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
C	26.11	25.86 pCt.
H	1.08	0.86 »
N	12.34	12.07 »
Cl	61.39	61.21 »

Der Körper bildet farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle. Er schmilzt bei 212⁰ und sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, mässig löslich in heissem Alkohol, aber löslicher als Trichloroxyamidopyridin, löslich in heissem Benzol. Er ist in Alkalien unlöslich, nahezu unlöslich in heisser Salzsäure, concentrirter sowohl wie verdünnter. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure, auch kann die Lösung ohne Zersetzung zu erleiden gekocht werden. Durch Alkalien wird er erst beim Schmelzen zersetzt.

Das Tetrachloramidopyridin wird durch Jodwasserstoff in ein Gemenge verschiedener Reductionsproducte verwandelt, welches neben Pyridin eine Reihe chlorhaltiger Verbindungen enthält. Der in unserer vorläufigen Mittheilung als Oxypyridin angesprochene Körper entsteht nur in geringen Quantitäten.

Durch zehnstündige Digestion mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 200⁰ erhielten wir schwarze Krystalle eines unter 80⁰ schmelzenden Jodadditionsproductes, welches sich durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkali in farblose Nadeln verwandeln liess. Dieselben lösen sich mässig in heissem Wasser und sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Dampf besitzt einen schwachen Pyridin-

geruch. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Substanz liegt bei 157.5°; sie wurde durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf in zwei Portionen geschieden, welche beide bei 158° schmolzen. Eine Chlorbestimmung gab 43.32 pCt., während sich für ein Dichloramidopyridin 43.56 pCt. berechnen. Platinchlorid gibt damit ein in Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Chlorplatinat, welches bei 100° Krystallwasser abgibt und sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Eine Platinbestimmung lieferte:

	Gefunden	Berechnet
		für $(C_5H_2Cl)_2(NH_2)N, HCl)_2PtCl_4$ für $(C_5H_3Cl)_2N, HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.72	26.73 27.52 pCt.

Leider fehlt uns das Material zur Entscheidung, ob in der That die vermuthete Verbindung vorliegt. Das Filtrat von den analysirten Krystallen enthielt weiter reducirte, intensiv pyridinartig riechende Producte.

Lässt man Jodwasserstoff bei Anwesenheit von rothem Phosphor 6 Stunden lang bei 300—350° auf Tetrachloramidopyridin einwirken, so scheidet Alkali aus dem Reactionsproduct nichts Festes ab. Durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Wasserdampf erhielten wir ein klares, nach Pyridin riechendes Destillat, welches mit Salzsäure zur Trockne eingedampft an kalten Alkohol ein Chlorid abgab, das nach wiederholtem Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol salmiakfrei war und nicht krystallisirte. Concentrirte Kalilauge schied ein nach Pyridin riechendes Oel ab, welches ein in flachen Prismen krystallisirendes Chlorplatinat bildet; sie schmolzen zwischen 235—245°, Pyridinchlorplatinat bei 236° (Königs), 226° (Lieben u. Haitinger). Nach einer Platinbestimmung:

	Gefunden	Berechnet
		für $(C_5H_5N, HCl)_2PtCl_4$, für $(C_5H_4ClN, HCl)_2PtCl_4$
Pt	33.50	34.25 30.54

scheint ein Gemenge von Pyridin und Chlorpyridin vorgelegen zu haben.

Alkylderivate.

1.2.4-Trichlor-5-äthoxy-3-amidopyridin wird erhalten, wenn Tetrachloramidopyridin mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat und Alkohol etwa 2 Stunden gekocht wird. Hierauf giesst man in Wasser, treibt den krystallinischen Niederschlag zur Reinigung mit Wasserdampf über und krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol um.

	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_3Cl_3(O C_2H_5)$
C	— 35.30	34.78 pCt.
H	3.12 3.17	2.90 „
C	44.20	44.10 „

Die Verbindung bildet farblose Nadeln, welche bei 83° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt

ihr Dampf einen charakteristischen, scharfen aber nicht unangenehmen Geruch. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, aber äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, mässig in Ligroin.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (1.15 spec. Gew.) im verschlossenen Rohr auf etwas über 100° erfolgt glatte Spaltung in Chloräthyl und Trichloroxyamidopyridin vom Schmelzpunkt 282° . Wird umgekehrt das wasserfreie Natriumsalz des letzteren mit Jodäthyl und Alkohol auf 120° erhitzt, so entsteht neben einer nicht weiter untersuchten Substanz ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, bei 83° schmelzender Körper, der sich als identisch mit der Aethoxylverbindung erwies. Durch diese Versuche wird die schon häufig beobachtete Reactionsfähigkeit eines in der Orthostellung zum Pyridinstickstoff befindlichen Chloratoms auf's Neue bestätigt, weiter aber ergibt sich die für die Constitution dieser Verbindungen wichtige Thatsache, dass in der Orthostellung zum Pyridinstickstoff im Trichloräthoxyamidopyridin die Aethoxylgruppe und im Trichloroxyamidopyridin ein Hydroxyl enthalten ist.

Wird Tetrachloramidopyridin mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol 3—4 Stunden auf 190° erhitzt, so entstehen zwei neue Körper, das neutrale Dichloräthoxyamidopyridin und Dichloroxyäthoxyamidopyridin, welches saure Eigenschaften besitzt. Zu ihrer Isolirung wird der mit Kochsalzkrystallen und Nadeln durchsetzte, flüssige Rohrinhalt in Wasser gegossen und aus der alkalischen Flüssigkeit die erstere Verbindung ohne weiteres durch dreimaliges Schütteln mit Aether extrahirt. Säuert man hierauf die zurückbleibende, wässrige Lösung an, so fällt der zweite Körper krystallinisch aus und wird ebenfalls am besten in Aether aufgenommen.

Dichlor-1.2-diäthoxy-3-amidopyridin wird nach dem Abtreiben des Aethers durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_2Cl_2(O_2C_2H_5)_2$
C	42.40	43.02 pCt.
H	5.04	4.78 »

Es bildet lange, farblose Nadeln, die bei 98° schmelzen, leicht sublimiren, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und durch ihren Geruch an die Monäthoxyverbindung erinnern. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht Rothfärbung.

Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin erhält man nach dem Verdampfen des Aethers und Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in Form spröder, flacher Nadeln.

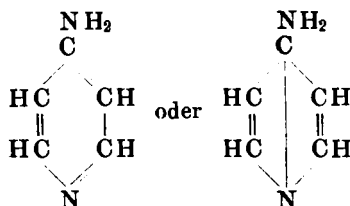
	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_2Cl_2(OH)(OC_2H_5)$
C	37.54	37.67 pCt.
H	3.68	3.59 »

Schmelzpunkt 161.5°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in verdünnten Säuren wird es von Alkalien leicht aufgenommen. Das Natriumsalz bildet glänzende, rhombische Tafeln und ist in kaltem schwerer löslich als in heissem Wasser.

Für diese Verbindung sind noch zwei andere Bildungsweisen gefunden worden. Sie entsteht auch einerseits aus Trichloroxyamidopyridin durch 3—4ständiges Erhitzen mit Natriumäthylat und Alkohol auf 190°, ein Verfahren, welches als Darstellungsmethode nicht empfehlenswerth ist, und anderseits aus der Diäthoxyverbindung durch partielle Verseifung bei mehrstündiger Digestion mit Natriumäthylat und Alkohol bei 190°. Da diese Beobachtungen über die Stellung der neueingetretenen Aethoxygruppe noch keine genügende Aufklärung gaben, so suchten wir uns dieselbe dadurch zu verschaffen, dass wir einerseits die Diäthoxyverbindung mit Salzsäure erhitzen, um unter Abspaltung der Aethylgruppen zu dem Dichlordioxyamidopyridin von bekannter Stellung zu gelangen, anderseits aber auf die Oxyäthoxyverbindung Chlorphosphor einwirken liessen in der Absicht, Trichloräthoxyamidopyridin daraus zu gewinnen. Leider schlugen beide Versuche fehl. Die Diäthoxyverbindung wird bei 140° von Salzsäure (1.14 spec. Gew.) angegriffen und vollständig zerstört, die Oxyäthoxyverbindung lieferte mit Phosphorchlorid kein Trichloroxyamidopyridin, sondern einen bei 175° schmelzenden Körper.

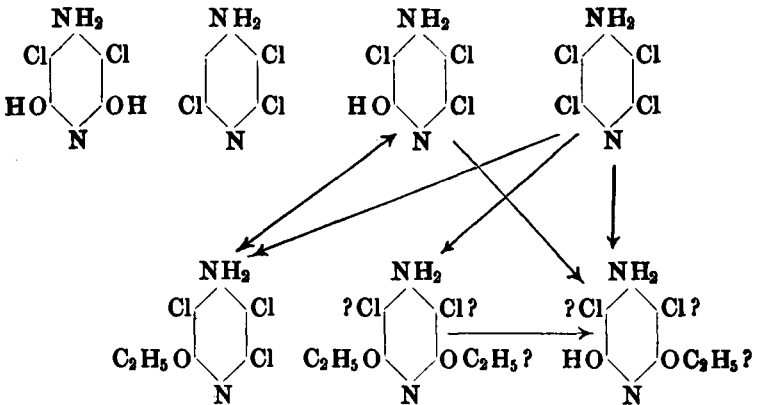
Zur Constitution der gechlorten Verbindungen.

Wenn die vorstehenden Versuche auch auf's Neue bestätigen, dass im Glutazin und seinen Derivaten Pyridinverbindungen vorliegen, so geben sie doch nur lückenhafte Aufschlüsse über deren Constitution. Namentlich ist es die Natur der stickstoffhaltigen Seitenkette, über welche noch jede Aufklärung fehlt, und die beschriebenen Körper können besonders im Hinblick auf die herrschenden Zweifel über die Constitution des Pyridins selbst sowohl als Abkömmlinge des eigentlichen Amidopyridins



als des damit isomeren Körpers  gelten, Formen, welche in

ähnlicher Beziehung wie Oxypyridin und Pyridon zu einander stehen. Mit diesem Vorbehalt geben wir eine Uebersicht über die beschriebenen Verbindungen und ihre durch Pfeile angedeuteten genetischen Beziehungen in der folgenden Zusammenstellung, worin nur die Stellungen der Chloratome und einer Aethoxylgruppe in den Aethern des Dichlordioxyamidopyridins ohne experimentelle Begründung sind:



571. Felix Ahrens: Beiträge zur Kenntniss des Octylbenzols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In No. 6 dieser Berichte S. 640 erschien eine Abhandlung über das Octylbenzol von E. A. von Schweinitz, welches derselbe, veranlasst durch seine Studien über Derivate des Thiophens zunächst für die Benzolreihe dargestellt hatte. Gleichzeitig mit dem Erscheinen dieser Arbeit hatte Herr Professor Poleck in der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur über das schon vor Jahresfrist von mir dargestellte Octylbenzol und