

filtrirt wiederum und dampft stark ein. Auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich schöne, weisse Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind. Der auch in Alkohol lösliche Körper schmilzt bei 150° unter Abspaltung von Kohlensäure.

0.2084 g Substanz gaben 0.487 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.

0.1915 g Substanz gaben 12.0 ccm Stickstoff bei 16° und 750mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{12}NO_3$	I.	II.
C	64.07	63.72	— pCt.
H	5.82	6.2	— »
N	6.79	—	7.2 »

Durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat, erhält man einen lichtempfindlichen, weissen Niederschlag von äthylmalonanilsaurem Silber. In der bei 100° getrockneten Substanz wurde das Silbergehalt ermittelt.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3 Ag$	Gefunden
Ag	34.39	34.6 pCt.

226. Siegfried Ruhemann: Ueber das Amid der Dioxyisonicotinsäure.

(Eingegangen am 31. März.)

Wie früher ¹⁾ gezeigt wurde, wird Acetylcitronensäureäthyläther sowohl als Aconitsäureäther unter dem Einfluss wässrigen Ammoniaks in das Amid der Dioxyisonicotinsäure — Citrazinamid — übergeführt. Kürzlich hat A. Schneider ²⁾ den Aconitsäuremethyläther gleichfalls mit Ammoniak behandelt; er giebt jedoch an, die Säure selbst — Citrazinsäure — erhalten zu haben. Die Säure, wie ihr Amid zeigen in der That ein ähnliches Verhalten: beide sind sehr schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus einer grösseren Menge siedenden Wassers umkrystallisiren, beide sind gelbbraun gefärbt. Sie unterscheiden sich hingegen darin von einander, dass die Säure eine warme wässrige Kaliumnitritlösung sofort tiefblau färbt, während das Amid nur auf vorsichtigen Zusatz einer Mineralsäure diese Reaction giebt. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass der Aconitsäuremethyläther gegen Ammoniak dasselbe Verhalten zeigen wird, wie der Aethyl-

¹⁾ Diese Berichte XX, 799 und 3366.

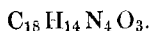
²⁾ Diese Berichte XXI, 670.

ather, dass also auch aus jenem das Amid der Citrazinsäure und nicht die Säure selbst gebildet wird.

Wie früher ¹⁾ angegeben, wird Citrazinamid in salzsaurer Lösung durch Brom und Chlor in Tribrom- resp. Trichlorcitrazinamid übergeführt, auf welche Verbindungen Anilin leicht reagirt.

Einwirkung von Anilin auf Trichlorcitrazinamid.

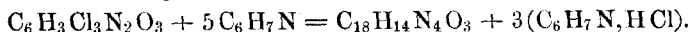
Wird die chlorirte Verbindung, $C_6H_3Cl_3N_2O_3$, zu einem Ueberschuss von Anilin gegeben, so tritt nach kurzer Zeit starke Erhitzung ein und die Mischung gesteht zu einer rothen Masse. Dieselbe wurde behufs Entfernung unangegriffenen Anilins mit verdünnter Salzsäure und alsdann mit heissem Wasser gewaschen, in welch' letzterem die rothe Verbindung unlöslich ist. Dieselbe wird von Salzsäure mit tief rother Farbe aufgenommen und fällt auf Zusatz von Ammoniak unverändert als rothes Pulver wieder aus. Dies Verhalten wurde zur Reinigung des Reactionsproductes benutzt. Seine Analyse führte zu der Formel



Dieselbe verlangt:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	64.67	64.90	—	—
H_{14}	14	4.19	4.43	—	—
N_4	56	16.77	—	17.13	17.08
O_3	48	14.37	—	—	—
	334	100.00			

Die Anilinverbindung hat sich daher aus dem Trichlorcitrazinamid im Sinne folgender Gleichung gebildet:



Der Anilinkörper ist, wie bereits angedeutet, eine starke Base. Er ist in Salzsäure, zumal in concentrirter, sehr leicht löslich, beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine rothe grün-schillernde harzige Masse. Die Verbindung besitzt gleichwohl auch schwach saure Eigenschaften, sie wird von wässrigem Ammoniak, wenn auch schwerer als von Salzsäure, aufgenommen. Es ist daher beim Ausfällen der Substanz aus ihrer salzsauren Lösung ein Ueberschuss an Ammoniak zu vermeiden. In Alkohol ist der Anilinkörper sehr wenig löslich, Eisessig zersetzt ihn beim längeren Kochen in krystallisirte Verbindungen, deren nähere Untersuchung unterblieb.

Beim Erhitzen der salzsauren Lösung des Anilinproductes im Einschlussrohre bei 100° tritt Zersetzung ein, es spaltet sich salzsaures

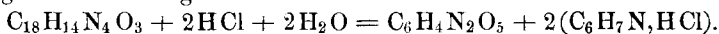
¹⁾ Diese Berichte XX, 3369.

Anilin ab, welches in Lösung bleibt, während sich eine Verbindung in gut ausgebildeten gelbbraun gefärbten Krystallen abscheidet, welche von heissem Wasser mit gelber Farbe aufgenommen werden und aus der Lösung beim Erkalten in Nadeln anschliessen.

Ihre Analyse führte zur Formel $C_6H_4N_2O_5$. Derselben entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	—	—
C ₆	72	39.13	39.20	39.22	—
H ₄	4	2.17	2.48	2.44	—
N ₂	28	15.22	—	—	15.15
O ₅	80	43.48	—	—	—
	184	100.00			

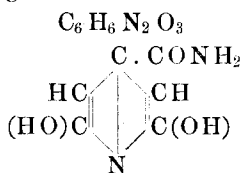
Die Bildung dieser Substanz aus dem Anilinkörper findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



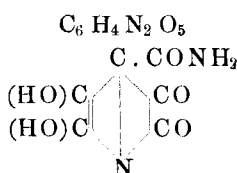
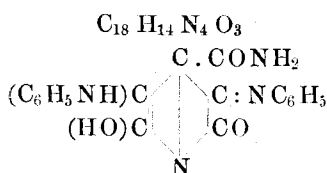
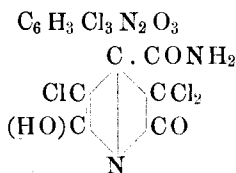
Die Verbindung $C_6H_4N_2O_5$ zersetzt sich beim Erhitzen; ihre wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefbraun.

Sie hat saure Eigenschaften, von Ammoniak wird sie mit gelber Farbe gelöst; Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben gelatinösen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen schwärzt. Mit Kalilauge erhitzt entwickelt sie Ammoniak, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Aether löslichen Säure, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

Was die Constitution der beschriebenen, aus dem Citrazinamid entstandenen Verbindungen anbetrifft (dieselben gehören, wie früher (loc. cit.) angedeutet, der Pyridinreihe an), so lässt sich dieselbe wohl durch folgende Symbole graphisch darstellen, welche einer weiteren Erklärung kaum bedürfen:



Citrazinamid



Cambridge. University-Laboratory.