

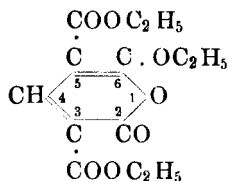
$(\alpha)_D = -98,56^\circ$ , also ein starkes Drehungsvermögen besitzt, während das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Paracotol in dieser Beziehung sehr schwach reagiren. Wenn irgend möglich, werde ich auf dieses Paracotoöl später zurückkommen.

Feuerbach, den 20. November 1893.

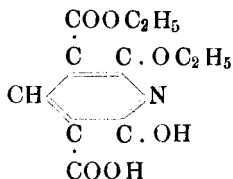
**522. M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf (6)-Aethoxyl-( $\alpha$ )-pyron- oder 6-Aethoxylcumalin-3.5.-dicarbonsäureäthylester unter Ausschluss von Wasser.**

(Eingegangen am 23. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gemeinsam mit O. Dressel ausgeführte Untersuchungen<sup>1)</sup>, welche die Einwirkung von verdünnter wässriger Ammoniaklösung auf den von uns früher<sup>2)</sup> dargestellten (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron-(3.5)-dicarbonsäureester<sup>3)</sup>:



zum Gegenstand hatten, lieferten, als Hauptergebniss, die äusserst leichte und glatte Bildung eines Pyridinderivates, dessen Constitution als (6)-Aethoxyl-(2)-oxypyridin-(3.5)-dicarbonestersäure:



sicher festgestellt werden konnte. Es sei hier noch hervorgehoben, dass die violette Färbung, welche Eisenchlorid in der alkoholisch-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 89.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1413.

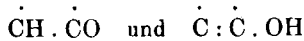
<sup>3)</sup> v. Pechmann schlägt für den Atomcomplex:  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{O}$ , dervon

ihm als wohl charakterisirte Verbindung dargestellt wurde (Ann. d. Chem. 262, 303), den Namen »Cumalin« statt  $\alpha$ -Pyron vor, und im Bestreben einheitlicher Namengebung will auch ich mich ferner dieser Nomenclatur bedienen.

wässrigen Mischung dieser Estersäure erzeugt, ebenfalls entschieden zu Gunsten der oben gegebenen Formel spricht.

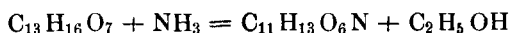
Bei Gelegenheit der Veröffentlichung dieser Untersuchungen (loc. cit.) wurde eines Vorversuches erwähnt, nach welchem durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das  $\alpha$ -Pyronderivat, der Aethoxylcumalindicarbonsäureester, ein in Benzol schwer löslicher Körper mit dem Schmelzpunkt  $200^{\circ}$  sich bildete.

Diese Reaction ist nun von mir näher studirt worden und soll über die bisher gewonnenen hauptsächlichsten Resultate nachstehend berichtet werden. Dieselben dürften insofern von einem gewissen allgemeineren Interesse sein, als es gelungen ist, zwei Isomere darzustellen, welche sich von einander nur durch die Verschiebung eines Wasserstoffatoms im Moleküle, im Sinne der beiden Gruppen:



unterscheiden. Merkwürdigerweise verhalten sich diese beiden Verbindungen, obgleich man, wie bei einem Tautomeriefall, nahe verwandtschaftliche Beziehungen erwarten sollte, durchaus abweichend von einander. Das eine Isomere lässt sich sehr leicht in das andere umwandeln, beide existiren im freien Zustande und bilden Glieder ganz verschiedener Körperklassen, ein meines Wissens bisher kaum beobachteter Fall von Isomerie.

Nach kurzem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ca. fünfprocentige benzolische Lösung von Aethoxylcumalindicarbonsäureester fällt ein voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, dessen Ausbeute nahezu der theoretischen, aus der Gleichung:



sich berechnenden Menge entspricht, d. h. 10 g Cumalinderivat liefern im Durchschnitt 8 g (statt ber. 9 g) lufttrockenes Rohproduct. Dasselbe bildet ein hellgelbes Pulver, welches bei  $199^{\circ}$  schmilzt, indem es sich von etwa  $180^{\circ}$  an zunehmend roth färbt. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln erweist es sich in der Kälte schwer aufnehmbar. Aus einer kochenden Mischung von Aceton und absolutem Alkohol umgelöst, erhält man eine schön seidenglänzende, asbestartige Masse, die genau unter den oben angegebenen Erscheinungen schmilzt. Die Analyse lieferte zu der Formel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$  gut stimmende Werthe.

Ber. Procente: C 51.76,            H 5.10,            N 5.49.  
Gef.        »        » 51.62, 51.59, » 5.37, 5.29, » 5.56, 5.61.

Das so gewonnene Product stellt ein Isomeres der eingangs erwähnten Aethoxyloxyipyridindicarbonestersäure (Schm.  $159-160^{\circ}$ ) dar, welche aus dem Cumalinderivat mit verdünnter wässriger Ammoniak-

lösung, ebenfalls unter Austritt von einem Molekül Alkohol, früher erhalten wurde. Ausser der Verschiedenheit in den Schmelzpunkten ergaben sich aber auch sehr wesentliche Abweichungen der beiden Isomeren in dem Verhalten gegenüber von Lösungsmitteln und ganz besonders gegenüber von Alkalien. Während die obige Estersäure durch Alkalilauge in der Hitze leicht zur Aethoxyloxyipyridindicarbonsäure (Schmp. 182°) umgewandelt wird, wobei sich keine Spur von Ammoniak entwickelt, treten bei dem neu dargestellten Product (Schmp. 199°) durchaus andere Erscheinungen auf. Es entweicht sehr bald Ammoniak und die weitere Durchführung der Reaction lässt auf einen keineswegs glatten Verlauf der Zersetzung schliessen, da es bisher noch nicht gelang, ausser einer kleinen Menge Malonsäure (!) andere Producte in reinem Zustande zu gewinnen. Das Entstehen stark gefärbter Flüssigkeiten (an der Luft bald weinroth, grün, endlich dunkel missfarben werdend) wirkte stets äusserst erschwerend bei der Aufarbeitung der Versuchsrückstände.

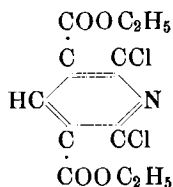
Von auffallend leichter Veränderlichkeit erwies sich das Product (Schmp. 199°) bei der Einwirkung kalter verdünnter Alkalilauge. Selbst bei Anwendung einer nur einhalbprocentigen Alkalilösung entstand bei kräftigem Durchschütteln nach kurzer Zeit eine gelbe Flüssigkeit, während allerdings ein kleiner Antheil dabei fast immer ungelöst blieb. Nach dem Uebersäuern des Filtrates trat Entfärbung ein und neben einer geringen Menge weisser Flocken setzte sich, unter andauernder, schwacher Kohlensäureentwicklung, ein schweres, gelbliches Oel ab. Durch viel Aether liessen sich diese Ausscheidungen der sauren Flüssigkeit entziehen und durch Behandlung des Verdunstungsrückstandes mit kaltem Benzol gelang es, das Oel von ungelöst bleibenden feinen Nadelchen zu trennen. Diese letzteren zeigten den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials 199°. Ebenso ergab die Untersuchung der in der Lauge ungelöst bleibenden Menge, dass dieselbe aus einem schwer löslichen Alkalisalz bestehe, welches beim Behandeln mit Säure auch das Präparat (Schmp. 199°) zurückbildet.

Das als Hauptproduct gewonnene, äusserst dickflüssige, hellgelbe Oel war stickstoffhaltig, hatte nur schwach saure Eigenschaften, wurde von Natriumcarbonat nicht gelöst, wohl aber von verdünnter Alkalilösung und beim Ansäuern der gelben Flüssigkeit anscheinend wieder unverändert abgeschieden. Charakteristisch ist sein auffallend bitterer Geschmack. Alle Versuche, über die Natur des Oeles sichere Aufklärung zu gewinnen, führten bisher nicht zum Ziele, was im Hinweis auf die nachstehenden Auseinandersetzungen ziemlich verständlich erscheint. Bei Wiederholung des Versuches mit einheitlichem Ausgangsmaterial werden hoffentlich bald brauchbarere Resultate zu erhalten sein.

Bessere Ergebnisse für die Ergründung der Constitution des Productes, Schmp. 199°, als die grosse Anzahl, unter stets gewechselten Bedingungen angestellter Verseifungsversuche, auf die ich hier nicht weiter eingehen will, lieferte das Studium der folgenden Reactionen.

Zunächst gab das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid den sicheren Anhalt, dass die neue Verbindung in nächster Beziehung zu den aus dem Aethoxycumalindicarbonsäureester früher dargestellten Pyridinderivaten: der Estersäure (Schmp. 159—160°) und der aus ihr leicht zu erhaltenden Aethoxyloxydinicotinsäure (Schmp. 182°) stehen musste.

Unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen (Ann. d. Chem. 262, 128), d. h. durch mehrstündiges Erhitzen des Productes, Schmp. 199°, mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 240—250°, gelingt es, in guter Ausbeute, den in schön ausgebildeten monoklinen Prismen krystallisirenden und bei 75—76° schmelzenden  $\alpha$ -Dichlordinicotinsäureester:



zu gewinnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}\cdot\text{O}_4$ .

Procente: Cl 24.31.

Gef. » » 24.65.

Ferner konnte durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung des Productes, Schmp. 199°, hergestellt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Substanz mit Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr einige Stunden auf 120—130°. Die klare Flüssigkeit wird alsdann im Vacuumexsiccator zur Trockne eingedunstet, und nach mehrmaligem Umlösen des Rückstandes in kaltem Benzol erhält man eine strahlig-krystallinische Masse, welche bei 69 bis 70° schmilzt.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Gef. Procente: C 53.22, 52.73, H 5.01, 4.88.

Da sich aus der Formel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$  bei Eintritt von einer Acetylgruppe, also für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}\cdot(\text{COCH}_3)$ , die Procente berechnen: C 52.52, H 5.07, N 4.71 und bei Bildung einer Diacetylverbindung aus  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}\cdot(\text{COCH}_3)_2$  die Procente: C 53.09, H 5.01, N 4.13, so war das Analysenresultat nicht ausschlaggebend, welcher der beiden gleich möglichen Körper entstanden sei.

Es gelang aber, die Entscheidung darüber in der Weise zu treffen, dass eine gewogene Menge der acetylrten Verbindung im Wasser-

dampfstrom so lange erhitzt wurde, bis kein saures Filtrat mehr überging, und man dann durch Filtration mit  $\frac{n}{10}$  Natronlauge (Indicator: Phenolphthaleïn) die vorhandene Menge Essigsäure bestimmte. Das Resultat sprach mit aller Entschiedenheit für das Vorliegen eines diacetylierten Productes, denn aus der zur Zersetzung angewandten Substanzmenge berechneten sich für Monoverbindung = 34.10 ccm  $\frac{n}{10}$  NaOH, für Diverbindung = 59.75 ccm  $\frac{n}{10}$  NaOH, während gebraucht wurden zur Neutralisation = 63.50 ccm  $\frac{n}{10}$  NaOH.

Ob zwei Hydroxylgruppen oder ob ein durch Acetyl ersetzbares, am Stickstoff lagerndes Wasserstoffatom vorhanden sei, musste natürlich zunächst unentschieden bleiben. Doch spricht der Umstand, dass es nicht gelang, bei niedrigerer Einwirkungstemperatur des Essigsäureanhydrids eine Monacetylverbindung darzustellen, für ein gleichwerthiges Verhalten der beiden ersetzbaren Wasserstoffatome und damit auch für die erstere Annahme.

Wichtige Andeutungen für die Aufklärung des Präparates, Schmp. 199°, und die weiter einzuschlagende Untersuchungsrichtung gab endlich sein

Verhalten gegen Natriumcarbonatlösung in der Hitze.

Eine kalte Lösung war anscheinend ohne jede Wirkung.

Stellte man sich aber eine heisse wässrige Lösung des Körpers in der Weise her, dass man denselben, möglichst fein zerrieben, in kochendes Wasser unter kräftigem Umschütteln und Zusatz von etwas Alkohol eintrug, filtrirte alsdann in eine heisse Natriumcarbonatlösung, so entstand sehr bald bei zunehmender Abkühlung eine grossflockige, aber feinnadelig-krystallinische Ausscheidung. Dieselbe erwies sich als eine schwer lösliche Natriumverbindung. Zur Reinigung wurde sie mit absolutem Alkohol ausgekocht, worin sie ganz unlöslich war. Auf dem Platinblech verglühte sie unter einem eigenthümlich starken Aufblähen und Hinterlassung von Asche. Durch Behandeln mit Säure konnte daraus wieder das Präparat, Schmp. 199°, zurückgewonnen werden.

Dieses Natriumsalz war aber nicht das einzige Product dieser Reaction, denn im gelben Filtrat der nach dem Erkalten abgesaugten Natriumverbindung entstand durch Uebersäuern stets eine mehr oder weniger grosse Abscheidung des anscheinend gleichen, bitter schmeckenden Oeles, welches vorher durch kalte Alkalilauge erhalten war.

Bald konnte die Beobachtung gemacht werden, dass je länger, behufs Lösung der Substanz Schmp. 199°, dieselbe mit Wasser ge-

kocht wurde, desto mehr von der schwer löslichen Natriumverbindung und um so weniger Oel im angesäuerten Filtrat entstanden war.

Die Analyse des in feinen verfilzten Nadelchen krystallisirenden Salzes liess keinen Zweifel über seine Zusammensetzung.

Nach dem Trocknen bei 110—120° lag eine Mononatriumverbindung der Formel  $C_{11}H_{12}O_6N(Na) + \frac{1}{2} \text{ aq. vor.}$

Analyse: Ber. Procente: C 46.15, H 4.69, Na 8.04.

Gef. » » 45.84, » 4.52, » 8.01, 8.09.

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, denn bei 20° waren in 100 g wässriger Lösung nur enthalten 0.093 g. Aus kochendem Wasser lässt es sich unverändert umkrystallisiren und bildet bei langsamer Ausscheidung hübsche, grosse, federartige Krystallaggregate. Mit den meisten Salzlösungen werden Fällungen erhalten.

Als auffallendste Erscheinung bei diesen eben geschilderten Reactionsverhältnissen war auch hier wieder, wie vorher bei der Einwirkung von kalter verdünnter Natronlauge, die Entstehung wechselnder Mengen von Oel und schwer löslicher Natriumverbindung zu beobachten.

Welche Ursachen lagen diesem merkwürdigen Verhalten einer durch die Analyse als einheitlich zusammengesetzt erkannten Substanz zu Grunde?

Zur Beantwortung dieser Frage trug nun schliesslich die folgende Wahrnehmung wesentlich bei. Durch genaue Vergleichung der durch Zersetzung mit Säuren aus dem schwer löslichen Natriumsalz erhaltenen Verbindung stellte sich deren Nichtidentität mit dem ursprünglichen ihm nur gleich zusammengesetzten Producte  $C_{11}H_{13}O_6N$  heraus.

Folgende Unterschiede konnten ermittelt werden. Beide Präparate schmolzen zwar bei 199° zu einer rothen Flüssigkeit, allein das aus der Natriumverbindung erhaltene färbte sich während des Erhitzens nur allmählich gelb und nicht wie das ursprüngliche Darstellungsproduct gegen 180° zunehmend roth. Ausserdem fand das Schmelzen der ersteren Substanz entschieden schärfer und unmittelbarer statt. Endlich erwies sich dieselbe viel leichter löslich in kaltem Alkohol und in anderen Krystallisationsmitteln.

Nach Feststellung dieser Thatsachen lag es nahe, an eine durch die Wärme bedingte intramoleculare Veränderung des ersten Einwirkungsproductes zu denken, in welchem Falle dasselbe allerdings auch schon bis zu einem gewissen Betrage aus einem Gemisch von zwei Isomeren bestehen konnte, da es aus einer kochenden Lösung von Aceton und Alkohol umkrystallisirt war.

Diese Annahme wurde nun experimentell geprüft, d. h. die Reindarstellung des einen Isomeren versucht unter Vermeidung jeder Erwärmung.

In der That konnte diese Absicht erreicht werden und durch ein sorgfältiges Studium der Eigenschaften dieses so dargestellten Productes nun auch volle Klarheit in die weiteren Vorgänge gebracht werden.

Lässt man die Einwirkung zwischen Aethoxycumalindicarbonsäureester und trockenem Ammoniakgas sich zunächst gerade so vollziehen, wie oben beschrieben, krystallisirt dann aber das trockene Rohproduct nur aus viel kaltem reinem Aceton um, so scheidet sich aus dem Filtrat eine blendend weisse, grossflockige Masse ab.

Ihre Zusammensetzung nach der Formel:  $C_{11}H_{13}O_6N$  bestätigte die Analyse.

Ber. Procente: C 51.76, H 5.09, N 5.49.  
Gef. » » 51.65, » 5.00, » 5.64.

Der Schmelzpunkt, in der üblichen Weise bestimmt, lag bei  $199^{\circ}$ , unter zunehmender Rothfärbung von ca.  $180^{\circ}$  an. Als aber zur Vermeidung der längeren Wärmeeinwirkung und der dadurch ermöglichten allmählichen Veränderung der Substanz der Versuch so angestellt wurde, dass man die Capillare mit der Schmelzprobe in das vorgeheizte Schwefelsäurebad hineinschob und nun beobachtete, ergab sich ein anderes Resultat.

War die Schwefelsäure auf  $180^{\circ}$  vorgewärmt, so trat sofort Schmelzung, aber fast augenblicklich wieder Festwerden zu einer röthlichen Masse ein, die nun erst gegen  $199^{\circ}$  zu einer rothen Flüssigkeit schmolz. Tauchte man bei etwa  $170^{\circ}$  ein, so war kein Schmelzen zu beobachten, sondern die Substanz nahm nur allmählich Rothfärbung an und zerfloss erst wieder bei  $199^{\circ}$ .

Durch mehrmalige Wiederholung dieser Versuche konnte schliesslich festgestellt werden, dass zwischen  $178$ — $179^{\circ}$  das erste Zusammenfliessen stattfindet, worauf aber fast momentan wieder Festwerden und dann wieder bei  $199^{\circ}$  das zweite bleibende Schmelzen eintritt.

Diese Beobachtung erwies klar, dass die Wärme eine intramoleculare Veränderung bei dem in der Kälte dargestellten Product zu bewirken im Stande sei. Intramolecular konnte dieselbe nur sein (abgesehen von Gründen polymerer Natur), da auch das heiss umkrystallisirte Präparat scharf auf die Formel  $C_{11}H_{13}O_6N$  stimmte. Die vollständige Umwandlung des kalt hergestellten Isomeren in das andere liess sich, wie nach den gemachten Erfahrungen zu erwarten war, auch auf nassem Wege durch Kochen seiner Lösung in einem indifferenten Mittel ausführen.

Gleich hier will ich einschalten, dass es mir gelang, im Eisenchlorid ein vorzügliches Reagens zu finden, welches mit Sicherheit und grosser Empfindlichkeit anzeigt, ob dem erst entstandenen, bei  $179^{\circ}$  schmelzenden Körper schon etwas Umwandlungsproduct beigemischt ist oder nicht, denn nur im ersteren Falle entsteht in seiner

alkoholisch wässrigen Mischung eine dunkelviolethrothe Färbung, im anderen dagegen nur eine rein gelbe.

Nach den bisherigen Erfahrungen vollzieht sich am leichtesten die Umlagerung des kalt bereiteten Productes in heisser, absolut-alkoholischer Lösung. Schon einviertelstündiges Erhitzen genügt, um mit Eisenchlorid Rothfärbung zu erhalten. Zur gründlichen Durchführung des Umwandlungsprocesses wurde die etwa einprocentige alkoholische Lösung der Substanz stets zwei Stunden gekocht.

Die nach dem Erkalten klar bleibende, farblose Lösung wurde nun zum Auskrystallisiren bis etwa auf ein Viertel ihres Volumens abgedampft, wobei sie sich bisweilen schwach röthlich färbte, und schied sich alsdann das neue Product in einem Filz feiner, glänzender Nadelchen ab.

Der Uebersichtlichkeit wegen wird nachstehend eine tabellarische Zusammenstellung der wesentlichsten Merkmale gegeben, durch welche sich die beiden Isomeren der Formel  $C_{11}H_{13}O_6N$  charakterisiren und von einander unterscheiden.

I. Kalt hergestelltes Product	II. Durch die Wärme umgewandeltes Product
1. Art der Abscheidung.	
Aus kaltem Aceton: Aeusserst zarte, blendend weisse, glaswollähnliche Masse.	Aus kaltem Aceton: In concentrisch angeordneten, kurzen Krystallprismen.
2. Schmelzpunkte.	
Unter den oben angegebenen Bestimmungsverhältnissen: Bei 178—179° sofort unter schwacher Röthung wieder fest werdend und nun bei 199° schmelzend.	Unter vorheriger Gelbfärbung der Probe scharf bei 199°.
3. Färbung mit Eisenchlorid in alkoholisch-wässriger Mischung.	
Reingelb.	Tief rothviolet.
4. Lösungsverhältnisse bei Zimmertemperatur (22° C.).	
a) In Aceton:	
1 Theil in 175 Theile.	1 Theil in ca. 73 Theile.
b) In Alkohol (absolutem):	
1 Theil in 410 Theile.	1 Theil in 50 Theile.
c) In Aether:	
1 Theil in 2200 Theile.	1 Theil in 42 Theile.
d) In Benzol:	
1 Theil in 3200 Theile.	1 Theil in 185 Theile.
e) in Eisessig:	
1 Theil in 277 Theile.	1 Theil in 26 Theile.



I. Kalt hergestelltes Product	II. Durch die Wärme umgewandeltes Product
<p>5. Verhalten gegen kalte ca. 0.5procentige Natronlauge. Löslich zur gelben Flüssigkeit, beim Ansäuern: Kohlensäure und ein Oel (?) gebend.</p>	<p>Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes, <math>C_{11}H_{12}O_6N(Na)</math>, bei dessen Zersetzung durch Säuren das ursprüngliche Product zurückgebend.</p>
<p>6. Verhalten gegen heisse (ca. 5procentige) Natriumcarbonatlösung. Theilweise Umlagerung in das Isomere und Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes. Theilweise gelbe Lösung, wie bei 5.</p>	<p>Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes.</p>
<p>7. Moleculargewichtsbestimmung.</p>	
<p>Wegen der Schwerlöslichkeit des Productes in Eisessig und in Benzol nicht gut ausführbar.</p>	<p>Nach der Gefrierpunktmethode in Eisessiglösung gefunden 259. Für <math>C_{11}H_{13}O_6N</math> berechnet = 255.</p>
<p>8. Verhalten gegen Alkalien in der Hitze.</p>	
<p>Beim Eintragen in eine kochende Lösung sofort Bildung einer gelben Flüssigkeit und sehr bald Entweichen von Ammoniak.</p>	<p>Braucht zur Lösung etwas längere Zeit und die Bildung von Ammoniak ist nur in Spuren zu bemerken.</p>

Die Reingewinnung von Endproducten ist in beiden Fällen noch nicht gelungen.

Im Hinblick auf das durchaus verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gegenüber der Einwirkung von kalter Natronlauge und von heisser Natriumcarbonatlösung erklären sich nun leicht die merkwürdig wechselnden Ausbeuten an schwer löslichem Natriumsalz und Oel, welche bei der Behandlung des aus heisser Alkohol-Acetonlösung umkrystallisirten Ausgangsproductes erhalten wurden.

Zum weiteren Studium der Constitutionsverhältnisse der beiden Isomeren bildete nun naturgemäss die leicht darzustellende Natriumverbindung das bequemste Material.

Bei Verwendung von reinem Umwandlungsproduct zu seiner Gewinnung waren die Ausbeuten nahezu theoretische.

Es wurde dann zunächst versucht, das Natriumsalz mit Silbernitrat umzusetzen, was sich ebenfalls leicht ausführen liess.

Die Herstellung der Silberverbindung geschah am zweckmässigsten so, dass eine ca. einprocentige kochende wässrige Lösung des Natriumsalzes in eine concentrirte Silbernitratlösung hineinflütrt wurde. Es schied sich sofort ein äusserst voluminöser, weisser Niederschlag ab. Das scharf abgesaugte, zuerst im Exsiccator und dann bei 110—120° getrocknete Salz, welches sehr licht- und wärmebeständig war, ergab bei der Analyse für die Formel  $C_{11}H_{12}O_6N \cdot (Ag)$  gut stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 36.46, H 3.32, Ag 29.83.

Gef. » » 36.58, » 3.50, » 29.97, 29.70.

Zur weiteren Charakterisirung des Umwandlungsproductes, Schmp. 199°, schien es angezeigt, aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodäthyl die Darstellung der Aethylverbindung zu bewerkstelligen.

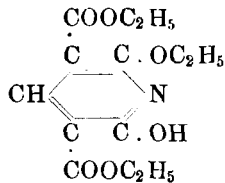
Auch diese Reaction vollzog sich bei Anwendung von trockenem Aether als Verdünnungsmittel und bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad durchaus glatt. Der aus dem ätherischen Filtrat hinterbleibende Verdunstungsrückstand wurde wiederholt mit kaltem Benzol behandelt und krystallisirte alsdann aus der Lösung eine farblose, glänzend-faserige Masse aus. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}O_6N \cdot (C_2H_5)$ .

Procente: C 55.12, H 6.00.

Gef. » » 55.02, » 5.95.

Dieser Ester schmolz bei 80—81° und erwies sich nicht nur seinem Schmelzpunkte nach, sondern auch durch Vergleichung seiner sonstigen Eigenschaften — worunter besonders erwähnenswerth seine leichte Verseifbarkeit zu einer bei 182° unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzende Säure — als identisch mit  $\alpha$ -Aethoxyl- $\alpha$ -oxynicotinsäureester. Diese Verbindung ist von mir, in Gemeinschaft mit O. Dressel<sup>1)</sup> auf verschiedene Weise dargestellt worden und kommt ihr unzweifelhaft die Constitution zu:



Bemerkenswerth ist, dass auch der auf dem vorbeschriebenen Wege gewonnene Ester, in Uebereinstimmung mit den früheren Präparaten, von Eisenchlorid rothviolett gefärbt wird.

Auf Grund der vorstehend mitgetheilten Ergebnisse darf man wohl die Frage nach der Constitution der beiden isomeren Hauptproducte als genügend aufgeklärt betrachten.

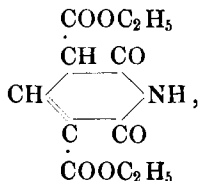
Bezüglich der Verseifungsverhältnisse ist es allerdings noch nicht gelungen, den wünschenswerth klaren Einblick zu erhalten. Ob das überhaupt möglich sein wird, ist nach den bisherigen Erfahrungen zweifelhaft, da hierbei stets der Oxydation stark zugängliche Körper zu entstehen scheinen. Weitere Versuche sollen noch in dieser

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 109, 111.

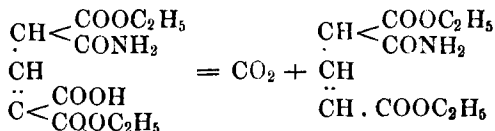
Richtung unternommen werden. Für die Beurtheilung der Constitutionsfrage werden sich aber voraussichtlich kaum neue Gesichtspunkte ergeben.

So stehe ich nicht an, das Product I, Schmp. 179<sup>o</sup>, welches unter Ausschluss jeder Erwärmung dargestellt wurde, als

Monimidodicarboxylglutaconsäureäthylester,



zu bezeichnen. Mit dieser Formel lassen sich die vorher beschriebenen Eigenschaften ungezwungen erklären: vor allem ihr Verhalten gegen Eisenchlorid (Gelbfärbung!) und ihre so leichte Zersetzbarkeit schon durch einhalbprocentige Alkalilauge in der Kälte. Die Bildung einer gelben Lösung durch Aufspaltung des Ringes wird leicht verständlich. Ebenso hat die Entwicklung von Kohlensäure aus der angesäuerten Flüssigkeit und die gleichzeitige Abscheidung eines Oeles nichts Auffälliges, wenn man sich den Vorgang nach folgender Gleichung verlaufend denkt:

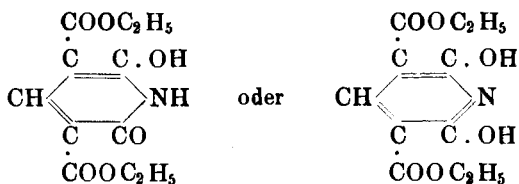


Ueberraschend ist die bisherige Beobachtung, dass dem Oel nicht die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$  zukommt, sondern ein um ein Molekül wasserärmeres Product vorzuliegen scheint. Die Constitution desselben könnte dann  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  sein. Die Sicherstellung dieses Körpers ist aber noch nicht gelungen. Bei der Behandlung des Oeles mit alkalischen Mitteln in der Hitze entwickelt sich zwar eine gewisse Menge Ammoniak, allein Glutaconsäure konnte noch nicht isolirt werden. Die Charakterisirung dieses öligen Productes ist ebenfalls eines der nächsten Ziele.

Ammoniak entweicht auch nach kurzem Kochen aus einer heiss bereiteten Lösung des Körpers (Schmp. 179<sup>o</sup>) in Alkalilauge, was ebenfalls mit der Imidformel in gutem Einklange steht.

Die interessanteste und für die Constitutionsformel wichtigste Eigenschaft ist aber ohne Zweifel die durch Wärmeeinfluss so leicht und glatt herbeigeführte Umbildung zu einem Isomeren von durchaus anderem chemischen Charakter.

Für die Constitution dieses Umwandlungsproductes (Schmp. 199<sup>o</sup>) kommen nach den vorher gegebenen Auseinandersetzungen nur die beiden Formeln:



in Frage.

Nach der ersten Atomgruppierung wäre der Körper zu benennen:

$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -ketodihydropyridin- $\Delta^{1.5}$ - $\beta$ . $\beta'$ -dicarbonsäure-  
äthylester

und nach der zweiten:

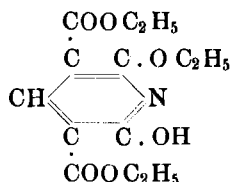
$\alpha\alpha'$ -Dioxy-pyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureäthylester  
oder  $\alpha\alpha'$ -Dioxydinicotinsäureäthylester.

Mit beiden Formeln kann man die an diesem Körper studirten Reactionen nahezu gleich gut vereinigen.

Die Bildung der schwer löslichen Mononatriumverbindung steht in besserem Einklange mit der ersteren; doch könnte man sich immerhin vorstellen, dass ihrer grossen Schwerlöslichkeit wegen der Eintritt des zweiten Natriumatomes schwierig gemacht würde.

Der Entstehung einer Diacetverbindung, sowie dem glatten Uebergange in  $\alpha\alpha'$ -Dichlordinicotinsäureester tragen beide Formeln beinahe gleichwerthig Rechnung.

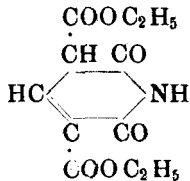
Ganz entschieden zu Gunsten der Dioxyform aber spricht die so glatte Ueberführung in den weiter äthylirten Ester, dessen Formel:



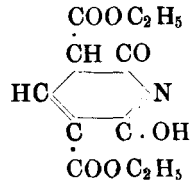
der Phenolreaction mit Eisenchlorid wegen, wohl kaum eine andere Deutung zulässt. Zur Erklärung dieser Umbildung aus der Ketonform müsste erst eine nochmalige Atomverschiebung der .NH.CO. in die .N:COH.-Gruppe angenommen werden. Es hat diese Auffassung allerdings gerade nichts Auffallendes, da tautomeres Verhalten bei vorliegender Atomgruppierung erfahrungsgemäss meistens vorhanden ist

So ist eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden oben aufgestellten Formeln nicht zu treffen.

Dem etwa noch möglichen Einwurfe, es seien die beiden Isomeren auf die nachstehenden zwei Formulierungen zurückzuführen:

Product I, Schmp. 179<sup>o</sup>

und

Product II, Schmp. 199<sup>o</sup>.

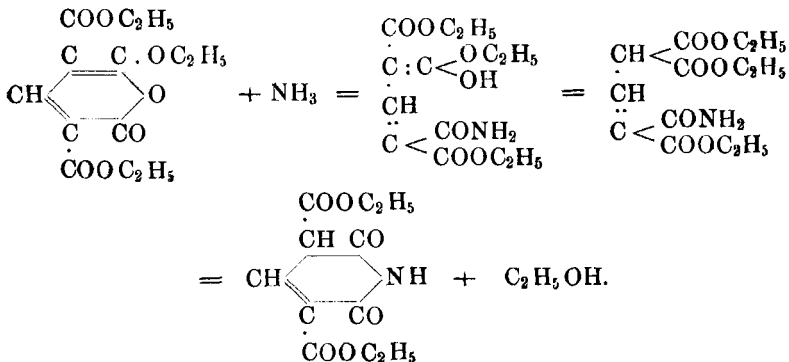
lässt sich leicht begegnen.

Erstens ist die Ueberführung der Mononatriumverbindung in den seiner Constitution nach bekannten Aethoxyoxydindicotinsäureester nur durch höchst unwahrscheinliche Atomverschiebungen zu erklären.

Zweitens aber spricht am kräftigsten dagegen beweisend die Thatsache, dass auch die Einwirkungen von Aethylamin und Anilin auf den Aethoxycumalindicarbonsäureester in ganz ähnlicher Weise zu je zwei isomeren Producten geführt haben, in welchen sicher die Aethyl- resp. die Phenylgruppe am Stickstoffatom angelagert ist. Hr. Haussmann und Hr. Band sind im hiesigen Laboratorium mit diesen Untersuchungen noch beschäftigt. Nach Abschluss dieser Arbeiten, durch welche sich jedenfalls noch weitere Gesichtspunkte zur Aufklärung der hier in Frage kommenden Bildungsvorgänge ergeben werden, und nach Ausfüllung der bei vorliegender Untersuchung oben angedeuteten Lücken soll später darüber zusammenfassend berichtet werden.

Aus eben diesen Gründen will ich daher hier auch nicht näher auf den Mechanismus des Reactionsverlaufes eingehen, welcher unter den beschriebenen Umständen zur Bildung des Dicarboxylglutaconsäureesterimids Veranlassung gab.

Man wird den Entstehungsvorgang allerdings kaum anders aufassen können, als nach dem folgenden Schema verlaufend:



Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Haussmann für die sichere und gewandte Ausführung der Analysen meinen besten Dank auszudrücken.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

Anmerkung: Erst nach Absendung vorliegender Abhandlung kommt es mir zur Kenntniss, dass L. Claisen (Ann. d. Chem. 277, 185) eine ganz ähnliche Art von Isomerie, wie die nachstehend beschriebene, beobachten konnte, und will ich nicht unterlassen, auf dieselbe hier hinzuweisen.

523. L. Gattermann und A. E. Lockhart:  
Ueber Thionaphten.

(Eingegangen am 28. November).

Wie sich vom Benzol durch Ersatz zweier benachbarter CH-Gruppen durch ein Schwefelatom das Thiophen ableitet, so könnten aus dem Naphtalin zwei Thiophenderivate entstehen, indem 1. beide Benzolringe und 2. nur einer derselben in den Thiophenring übergeht. Ein Körper von der ersteren Zusammensetzung ist bereits vor Jahren von P. Jacobson und A. Biedermann durch Destillation von Citronensäure resp. Tricarballysäure mit Schwefelphosphor erhalten und unter dem Namen »Thiophthen« beschrieben worden, während die von verschiedenen Seiten ausgeführten Versuche zur Darstellung eines halb der Benzol-, halb der Thiophenreihe angehörigen Naphtalins bislang ohne Erfolg gewesen sind. Dass ein solcher Körper existenzfähig ist, folgte aus der Synthese eines Oxyderivates desselben, des sogen. Oxythionaphtens, welches analog der Fittig-Erdmann'schen  $\alpha$ -Naphtolsynthese von V. Meyer durch Condensation von Thiophen-aldehyd mit Bernsteinsäure erhalten wurde.

Angeregt durch eine Synthese der entsprechenden Sauerstoffverbindung, des Cumarons, welche von Komppa ausgeführt ist, (vergl. diese Berichte 26, Ref. 677) versuchten wir, ob nicht auch das Thionaphten in ähnlicher Weise zu erhalten sei und gelangten wir auf diesem Wege in der That zum Ziele.

*o*-Amidochlorstyrol  $C_6H_4 \begin{matrix} CH:CHCl \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung nach der Methode von Leuckart unter Kühlung in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat in Form gelber Flocken abscheidet. Erwärmt man nun allmählich auf dem Wasserbade, so geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung in ein dunkles