

53. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1902 sollen an folgenden Tagen stattfinden:

im Januar . . .	am 6. und 20.
› Februar . . .	› 10. › 24.
› März . . .	› 10. › 24.
› April . . .	› 14. › 28.
› Mai . . .	› 12. › 26.
› Juni . . .	› 9. › 23.
› Juli . . .	› 14. › 28.
› October . . .	› 13. › 27.
› November . . .	› 10. › 24.
› December . . .	› 8. —

54. Der Vorstand nimmt zur Kenntniss, dass Hr. Clemens Winkler, Freiberg i. S., sich zur Uebernahme des Ehrenpräsidiums des »Organisations-Comités für den in Berlin abzuhaltenden V. Internationalen Congress für angewandte Chemie« bereit erklärt hat, und dass das Organisations-Comité auf Grund der eingezogenen Erkundigungen sich dafür entschlossen hat, diesen Congress nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, im Jahre 1902, sondern erst im Jahre 1903 stattfinden zu lassen.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

545. G. Errera: Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. IV: Synthese des α, β' -Lutidins.

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Gemäss den (in meinen vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ mitgetheilten Ergebnissen bildet sich bei der Einwirkung von Aethoxymethylenverbindungen auf andere Körper als diejenigen, von denen sie herkommen (z. B. bei der Einwirkung von Aethoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbonsäureester u. s. w.) entweder ein Gemisch der beiden einfachen Methenylderivate oder ein cyclisches Condensationsproduct. Ich habe in früheren Arbeiten²⁾ die Vermuthung ausge-

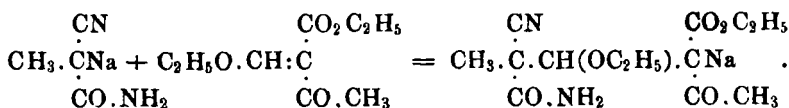
¹⁾ Diese Berichte 32, 2776, 2792 (1899); 33, 2969 (1900).

²⁾ Diese Berichte 32, 2777 (1899).

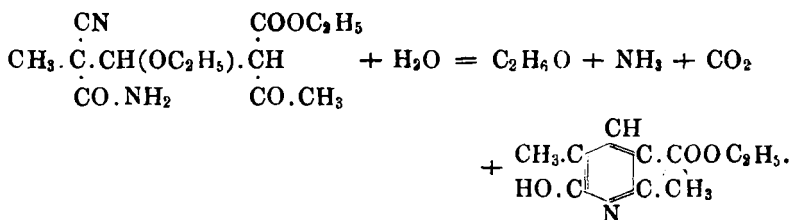
sprochen, dass je 2 Moleküle der gemischten Verbindungen auf einander einwirken und zwei der einfachen daraus entstehen.

Von dem eingenommenen Standpunkte aus interessirte mich die Frage, wie die Reaction in dem Falle verlaufen würde, dass nur eine einfache Methenylverbindung entstehen kann, wenn nämlich ein Monoalkylderivat eines Körpers vom Typus des Acetessigesters auf eine Aethoxymethylenverbindung einwirkt. Ich habe deshalb die Condensation von Aethoxymethylenacetessigester mit Methylcyanacetamid untersucht.

Die Condensation verläuft hier anders als in früheren Fällen. An Stelle der Abspaltung von Alkohol und der Bildung der gemischten Methenylverbindung findet nur eine einfache Addition der beiden Componenten statt, wahrscheinlich nach dem Schema:



Es wollte mir auf keine Weise gelingen, die dem Additionsproducte¹⁾ entsprechende Methenylverbindung zu erhalten. Durch vorsichtiges Versetzen des erhaltenen Körpers mit Natriumhydrat lässt sich die Carboxäthylgruppe verseifen und so die entsprechende Säure darstellen; beim Kochen mit Salzsäure bildet sich unter Ringschluss der α' -Oxy- α , β' -dimethylpyridin- β -carbonsäureester unter Abspaltung von Alkohol, Ammoniak und Kohlensäure:



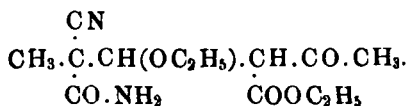
Durch Erhitzen des Esters oder der entsprechenden Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhält man das α' -Oxy- α , β' -lutidin. Dieses kann man durch Destilliren über Zinkstaub zum α , β' -Lutidin reduciren.

¹⁾ Die vorübergehende Bildung eines derartigen Additionsproducts findet möglicherweise auch bei den anderen Methenylverbindungen statt. Warum es sich im vorliegenden Falle durchaus stabil verhält, während es in den anderen Fällen Alkohol verliert und sich in die Methenylverbindung umwandelt, darüber wage ich keine Meinung auszusprechen.

Durch dieselbe Methode wird man voraussichtlich die entsprechenden α -Methyl- β -alkylpyridine darstellen können, wenn man an Stelle des Methylcyanacetamids andere Alkylcyanacetamide verwendet.

Experimenteller Theil.

Hexan-2-on-4-äthoxyl-5-cyan-5-carbonamid-3-carbonsäureäthylester,



Die Darstellung des reinen Methylcyanacetamids wird durch den Umstand erschwert, dass, auch wenn man mit äquimolekularen Mengen von Cyanacetamid, Natriumäthylat und Methyljodid arbeitet, neben der gewünschten Verbindung eine beträchtliche Menge Dimethylcyanacetamid entsteht, während eine entsprechende Menge Cyanacetamid unverändert zurückbleibt. Um die lästige Trennung der drei in Wasser sehr leicht löslichen Substanzen zu umgehen, ergab sich, nach einer sehr grossen Reihe von Vorversuchen, als die beste Darstellungsmethode der in der Ueberschrift genannten Verbindung die folgende.

Eine bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlte Lösung von 42 g (1 Molekül) Cyanacetamid in ca. 600 g absolutem Alkohol wurde mit 11.5 g (1 Atom) Natrium, ebenfalls in Alkohol gelöst, und sofort mit 80 g (1 Molekül = 71 g) Methyljodid versetzt. Unter freiwilliger Erwärmung verschwand die Natriumverbindung des Amids; die klar gewordene Flüssigkeit wurde alsdann eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erhitzen wurde die grössere Menge des Alkohols über freiem Feuer abdestillirt und dem abgekühlten Rückstand 8.6 g ($\frac{3}{4}$ Atom) Natrium, in Alkohol gelöst, zugesetzt¹⁾. Der breiartigen Masse wurden dann 70 g Aethoxymethylenacetessigester ($\frac{3}{4}$ Molekül) hinzugefügt, wobei sie sich bedeutend erhitzte und roth färbte, indem der ursprüngliche Niederschlag verschwand und sich ein neuer pulverartiger bildete. Nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt und der mit Alkohol gut gewaschene Niederschlag in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Die so gewonnene Substanz, deren Gewicht 18 g betrug, krystallisirte aus Weingeist in glänzenden, bei 208° schmelzenden Blättchen

¹⁾ Die verwendete Natriummenge ist geringer als die theoretische, um dem gebildeten Dimethylcyanacetamid, welches sich offenbar an der Reaction nicht theilnimmt, Rechnung zu tragen.

und wurde mit dem α' -Oxy- β' -cyan- α -picolin- β -carbonsäure-ester¹⁾ identificirt.

0.2516 g Sbst.: 29.1 ccm N (12°, 754 mm corr.)

$C_{10}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.64.

Seine Entstehung verdankt er dem unangegriffenen Cyanacetamid, das sich mit dem Aethoxymethylenacetessigester vereinigt hat.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit dem Waschalkohol gemengt, mit Salzsäure schwach angesäuert und, ohne dass vom Kochsalz getrennt wurde, stark eingeengt. Nach dem Erkalten schied sich eine krystallinische Substanz (A) ab, welche, auf dem Filter gesammelt und mit Wasser von dem Kochsalz befreit, nach dem Trocknen 12 g wog.

Die weingeistigen Mutterlaugen wurden mit Wasser verdünnt, stark mit Salzsäure angesäuert und im offenen Gefäss gekocht. Nach einiger Zeit begann schon in der siedenden Flüssigkeit, sich eine Substanz in krystallinischen Blättchen abzuschneiden. Ihre Menge nahm beim Erkalten zu, sodass ein dicker Brei entstand. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und die Mutterlauge nochmals zum Sieden erhitzt, wobei sich eine weitere Menge der krystallinischen Substanz abschied. Durch dieses nöthigenfalls noch öfter zu wiederholende Verfahren wurden 16 g des Rohproductes (B) gewonnen.

Die mit (A) bezeichnete Substanz besteht grösstentheils aus dem Additionsproduct des Methylcyanacetamids und des Aethoxymethylenacetessigesters, mit wenig (B) gemengt. Das beste Reinigungsverfahren ist Kochen des Rohproducts mit Benzol, in welchem es fast unlöslich ist, während (B) und die anderen Verunreinigungen sich leicht lösen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder heissem Alkohol lässt sich der Rückstand gut reinigen; aus dem ersteren Lösungsmittel setzt er sich beim Erkalten in flachen, biegsamen, glänzenden Nadeln ab, aus dem anderen in kurzen, harten Nadeln. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

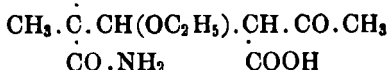
0.2464 g Sbst.: 0.4958 g CO_2 , 0.1578 g H_2O . — 0.2848 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 757 mm corr.). — 0.2834 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 760.1 mm corr.).

$C_{13}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 54.93, H 7.04, N 9.86.

Gef. » 54.88, » 7.12, » 9.85, 9.82.

In kaltem Wasser ist der Hexan-2-on-4-äthoxyl-5-cyan-5-carbonamid-3-carbonsäureester schwer, in heissem mässig, in Weingeist leicht löslich, in Benzol beinahe unlöslich. Er schmilzt bei 202—203°, wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; seine Natriumverbindung wird von Wasser und Alkohol sehr leicht aufgenommen.

¹⁾ Errera, Diese Berichte 33, 2969 [1900].

Hexan-2-on-4-äthoxyl-5-cyan-5-carbonamid-3-carbonsäure,
CN

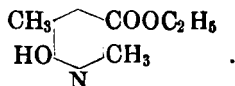
Wird der Ester mit der in Wasser gelösten äquimolekularen Menge Natriumhydrat gekocht, so entsteht beim Versetzen der passend concentrirten Flüssigkeit mit Salzsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält harte, undurchsichtige, weisse Kryställchen, welche bei etwa 256° mit lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen, die zur Formel der dem Ester entsprechenden Säure führen.

0.2376 g Sbst.: 0.4519 g CO₂, 0.1444 g H₂O. — 0.2617 g Sbst.: 25.4 ccm N (25°, 758.9 mm corr.).

C₁₁H₁₆O₅N₂. Ber. C 51.56, H 6.25, N 10.94.
Gef. » 51.87, » 6.75, » 10.89.

Die Säure ist auch in kochendem Alkohol kaum löslich, leichter in Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten sehr langsam abscheidet; sie giebt die v. Baeyer'sche Permanganatreaction nicht und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung und auch beim Erhitzen bis auf 170° bleibt sie unverändert, eine für einen Acetessigsäureabkömmling sehr auffallende Beständigkeit (man vergleiche übrigens die Diacetbernsteinsäure). Nur beim Schmelzen zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung.

Uebrigens ist die genannte Säure nicht das einzige Verseifungsproduct. Während des Kochens des Esters mit Natron bemerkt man Ammoniakgeruch, und die Mutterlaugen der Säure werden durch Eisenchlorid sehr lebhaft roth gefärbt.

 α' -Oxy- α , β' -dimethylpyridin- β -carbonsäureester,

Der Hexanonäthoxylcyanocarbonamidcarbonsäureester erleidet, mit wässriger Salzsäure gekocht, die schon in der Einleitung beschriebene Umwandlung und giebt durch cyclische Condensation den α' -Oxy- α , β' -lutidin- β -carbonsäureester. Die noch siedende Lösung gerinnt zu einer Masse langer verfilzter Nadeln, manchmal aus dem reinen Pyridinderivate bestehend, öfter aus seinem Gemenge mit dem ursprünglichen Ester. Von gleicher Art ist das mit (B) in der Hauptdarstellung bezeichnete Product. Die mit Wasser gewaschene Masse

wird nach dem Trocknen aus Alkohol, oder besser aus Benzol, in welchem nur das Pyridinderivat merklich löslich ist, umkrystallisiert.

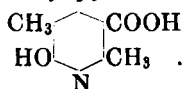
0.2383 g Sbst.: 0.5360 g CO₂, 0.1496 g H₂O. — 0.2568 g Sbst.: 16.4 ccm N (11°, 761.4 mm corr.).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.

Gef. » 61.34, » 6.98, » 7.63.

Der Oxylutidincarbonsäureester scheidet sich aus Alkohol in zarten ungefärbten Nadeln, die bei 216—217° schmelzen, ab. Er ist in Wasser wenig, in Weingeist und Benzol spärlich löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird durch Basen leicht zersetzt. Gegen Säuren ist er aber sehr widerstandsfähig und in kochender concentrirter Salzsäure leicht löslich: aus dieser Lösung wird er unzersetzt durch Wasser gefällt.

α'-Oxy-*α,β'*-dimethylpyridin-*β*-carbonsäure,

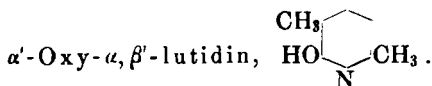


Zur Gewinnung der Säure kocht man einige Minuten eine wässrig-alkalische Lösung des entsprechenden Esters. Mit Salzsäure fällt ein fast farbloser, in Wasser und Weingeist kaum löslicher Niederschlag aus, welcher aber aus viel siedender concentrirter Essigsäure in Gestalt feiner Nadeln krystallisiert. In einer Capillarröhre langsam erhitzt, bleibt die Säure bis 200° ziemlich unverändert, färbt sich dann grau und zersetzt sich schliesslich unter Bräunung und Zusammensintern; rasch erhitzt, schmilzt sie bei etwa 300—305° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.2021 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.2429 g Sbst.: 17.6 ccm N (14°, 761.4 mm corr.).

C₈H₉O₃N. Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 57.54, » 5.64, » 8.55.



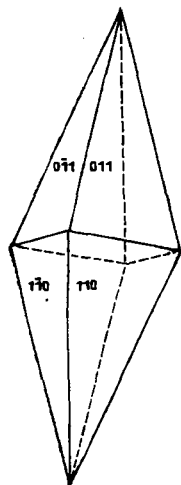
Die Base wird leicht und in theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man die *α'*-Oxy-*α,β'*-lutidin-*β*-carbonsäure, resp. ihren Ester, mit Salzsäure (d 1.1) einige Stunden im Einschmelzrohr auf etwa 150° erhitzt. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft. Der Rückstand, das Chlorhydrat des Oxylutidins, wird sodann in absolutem Alkohol gelöst und mit der theoretischen Menge Natrium, ebenfalls in äthylalkoholischer Lösung, versetzt, wobei sich das entstandene Kochsalz vollständig abscheidet. Die abfiltrirte Lösung wird

zur Trockne eingedampft und die zurückgebliebene Base durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Hat man etwas überschüssiges Natrium hinzugefügt, so bemerkt man aus der alkoholischen Lösung die langsame Abscheidung von krystallinischen Blättchen der Natriumverbindung des Oxytutidins. Die lufttrockne Substanz enthält ein halbes Molekül Krystallwasser, welches sie sehr leicht verliert.

0.2547 g Sbst.: 0.0173 g H₂O (80°). — 0.2163 g Sbst.: 0.5043 g CO₂, 0.1533 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 18.1 ccm N (16°, 765.1 mm corr.).

C₇H₉ON + 1/2 H₂O. Ber. H₂O 6.82, C 63.64, H 7.58, N 10.61.
Gef. » 6.79, » 63.59, » 7.87, » 10.71.

Die Krystallmessung hat Hr. Prof. La Valle übernommen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.



Krystallsystem: Monoklin.

a:b:c = 1.54 256:1:1.43 626

$\beta = 46^\circ 52' 57''$

Formen und Combinationen.

{110} {011}

Winkel	Grenzwerte	Mittelwerthe
011:110	31° 19'	31° 19'
011: $\bar{1}10$	76° 49'—76° 51'	76° 50'
110: $\bar{1}10$	83° 8'—83° 17'	83° 13'.

Das α' -Oxy- α , β' -lutidin schmilzt bei 138—139°, ist leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol löslich; in seinen Lösungen wird durch Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung hervorgerufen. Das Chlorhydrat ist eine krystallinische, zerfliessliche, auch in Alkohol sehr leicht lösliche Masse. In der Base ist der Hydroxylwasserstoff durch Kalium oder Natrium ersetzbar; die entstehenden Verbindungen lösen sich leicht in Wasser, schwer dagegen in concentrirten alkalischen Laugen. Daher wird eine Lösung der Base in einer kleinen Menge verdünnter Kalilauge wieder gefällt, wenn man einen Ueberschuss concentrirter Lauge hinzugiebt. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus wasserhaltigem Weingeist ohne Zersetzung in glänzenden, an der Luft beständigen Blättchen, deren Gewicht beim Erhitzen im Trockenschrank bei etwa 100° zuerst rasch abnimmt, indem das Krystallwasser entweicht, darauf unter Kohlensäure-Absorption langsam zunimmt.

Die Kohlensäure-Absorption lässt sich durch Trocknen des Salzes bei 100° in einem Wasserstoffstrom leicht vermeiden; man bemerkt dann, dass die Wassertropfen, welche sich in den kalten Theilen des Rohrs verdichten, beim Verdampfen einen weissen Rückstand lassen,

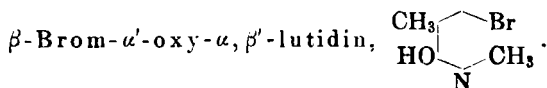
in welchem die freie Base erkannt wurde. Es scheint, als ob die Kaliumverbindung bei der Temperatur, bei welcher sie Wasser verliert, durch Letzteres hydrolysiert werde. Die analytische Bestimmung des Wasserverlustes und des Kaliums ergab folgende Zahlen:

0.1980 g Sbst.: 0.0616 g H₂O (100°). — 0.2543 g Sbst.: 0.0863 g K₂SO₄.

C₇H₈ONK. 5½ H₂O. Ber. 4½ H₂O 31.15, K 15.00.

Gef. » 31.11, » 15.21;

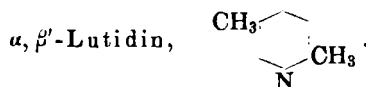
und für die hydrolytische Zersetzung die Gleichung



Aus einer wässrigen, kalten Lösung des Oxylutidins schlägt Bromwasser eine weisse Substanz nieder, welche aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Ihres Aussehens ungeachtet, bilden Letztere nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von schwankender Zusammensetzung und höherem Halogengehalt als das Monobromderivat verlangt. Arbeitet man aber in Essigsäurelösung, indem man die Base in concentrirter Säure löst, mit Brom versetzt, die Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt und die durch Wasser gefällte, weisse, pulverige Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, so entsteht das reine Monobromderivat in glänzenden, verfilzten, seidene Nadeln, die bei 218—219° schmelzen. Die Structur ergibt sich aus den bekannten Substitutionsregeln im Pyridinkern.

0.2186 g Sbst.: 0.2023 g AgBr.

C₇H₈ONBr. Ber. Br 39.60. Gef. Br 39.38.



Die Reduction des Oxylutidins gelingt durch Destillation mit Zinkstaub. Man erhitzt die Oxybase, mit der 10-fachen Menge Zinkstaub innig gemischt, im Wasserstoffstrome. Hierbei destillirt ein flüchtiges, bräunliches Oel, welches sich in der im vorgelegten Absorptionsapparat befindlichen Salzsäure fast vollständig löst. Geringe Mengen einer zugleich entstandenen unlöslichen Substanz werden durch Filtriren entfernt, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle möglichst entfärbt, mit Kalilauge versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Ein in kaltem Wasser lösliches Oel geht sehr rasch, dagegen eine kleine Menge einer festen Substanz sehr langsam über; Letztere bleibt im Wasser suspendirt und wurde nicht weiter untersucht. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Wasserdampf nochmals destillirt und das erste Destillat, welches die Base theilweise gelöst

enthält, mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade stark eingedampft, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether mehrmals extrahirt.

Die ätherische Lösung wurde über Kali getrocknet, der Aether alsdann abgedampft und der Rückstand destillirt; hierbei ging fast die ganze Menge zwischen 155—163° über. Die sehr geringe Substanzmenge, welche mir zur Verfügung stand, gestattete mir eine weitere Reinigung nicht. Die Analyse scheint zu zeigen, dass der Substanz noch Spuren von Aether anhafteten.

0.2164 g Sbst.: 0.6186 g CO₂, 0.1689 g H₂O. — 0.2123 g Sbst.: 23.6 ccm N (19°, 755.9 mm corr.).

C₇H₉N. Ber. C 78.50, H 8.41, N 13.08.

Gef. » 77.96, » 8.67, » 12.73.

Der Siedepunkt wurde genauer nach dem Siwoloboff'schen Verfahren bestimmt, indem die Bestimmung, um die letzten Aetherspuren zu entfernen, mit derselben Flüssigkeitsmenge mehrmals wiederholt wurde. Endlich stellte sich das Thermometer auf 159—160° scharf ein, und diese Temperatur darf man als Siedepunkt des αβ'-Lutidins betrachten.

Das αβ'-Lutidin besitzt den charakteristischen durchdringenden Geruch der Pyridinbasen, ist in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar, löst sich in kaltem Wasser leicht, scheidet sich aber schon durch ganz gelindes Erwärmen unter starker Trübung theilweise ab.

Das Chlorhydrat ist krystallinisch und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Das Pikrat fällt aus wässrigen Lösungen der Base durch Zusetzen von Pikrinsäure als krystallinischer, auch in Alkohol schwer löslicher Niederschlag aus. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich in gelben, flachen Nadelchen ab, welche bei 165.5° schmelzen.

0.1446 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 760.5 mm corr.).

C₁₃H₁₂O₇N₄. Ber. N 16.67. Gef. N 16.54.

Mit Quecksilberchlorid giebt eine Salzsäurelösung der Base zwei Verbindungen, die, ihrer Zusammensetzung nach, den zwei Doppelsalzen, welche Auerbach¹⁾ aus Aldehydcollidin darstellte, genau entsprechen. In der That besetzen im Aldehydcollidin die Methyl- und die Aethyl-Gruppe dieselben Orte wie die beiden Methylgruppen in der von mir dargestellten Base.

Versetzt man eine neutrale wässrige Lösung des Chlorhydrats mit einer concentrirten, warmen Sublimatlösung, so entsteht ein öliges, nach sehr kurzer Zeit krystallinisch werdender Niederschlag. Decantirt

¹⁾ Diese Berichte 25, 3485 [1892].

man die eben erst erkaltete Flüssigkeit, so fällt, wenn man nicht zu viel Quecksilberchlorid gebraucht hat, ein neuer krystallinischer Niederschlag aus, dessen Aussehen durchaus verschieden ist. In Salzsäure sind beide Doppelsalze sehr leicht löslich, was bei ihrer Darstellung zu beachten ist; verhältnissmässig geringe Mengen freier Salzsäure genügen, um eine Fällung vollständig zu verhindern. In kaltem Wasser sind sie nur wenig, in warmem mässig löslich, und aus diesem Lösungsmittel können sie umkrystallisirt werden.

Das erste Doppelsalz entspricht der Zusammensetzung $C_7H_{10}NCl \cdot 6 HgCl_2$; es bildet kleine, harte, glänzende Prismen, die bei 197° schmelzen. Die lufttrockne Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

0.5974 g Subst.: 0.4692 g HgS.

$C_7H_{10}NCl \cdot 6 HgCl_2$. Ber. Hg 67.89. Gef. Hg 67.72.

Das zweite Doppelsalz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $2 C_7H_{10}NCl \cdot 5 HgCl_2$ ausgedrückt wird, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln. Die Quecksilberbestimmung der lufttrocknen Substanz ergab:

0.4474 g Subst.: 0.3158 g HgS.

$2 C_7H_{10}NCl \cdot 5 HgCl_2$. Ber. Hg 60.94. Gef. Hg 60.86.

Die zweite Substanz wandelt sich in die erste um, wenn man sie in einer warmen Sublimatlösung löst und auskrystallisiren lässt.

Messina, August 1901. Universitätslaboratorium.

546. G. Errera: Zur Desmotropiefrage in der Pyridinreihe.

(Eingegangen am 1. October 1901).

Eines der bemerkenswerthesten Beispiele der Tautomerie (Pseudomerie) wird von den Oxypyridinen geliefert, welche bekanntlich nicht immer als Hydroxylverbindungen, sondern auch in Ketoform als Pyridone reagiren. Bis auf einige, von Guthzeit in seinen interessanten Abhandlungen über die Abkömmlinge des Cumalins¹⁾ beschriebene Verbindungen, welche in zwei desmotropen Formen auftreten, kommen die freien Oxyverbindungen nur in einer einzigen Form vor.

Durch Einwirkung von Ammoniak, Aethylamin oder Anilin auf Aethoxylcumalindicarbonsäureester hat Guthzeit drei Verbindungen

¹⁾ Diese Berichte 26, 2795 [1893]. — Ann. d. Chem. 285, 35 [1895].