

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; verhältnismässig 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.

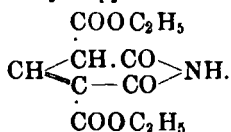
(Eingegangen am 1. October 1901).

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 Aethoxycumalindicarbonsäureester hat Guthzeit drei Verbindungen

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

erhalten, welche er als Imide des Dicarboxylglutaconsäureesters oder als Ketoderivate von Tetrahydropyridinen betrachtet. Z. B.:

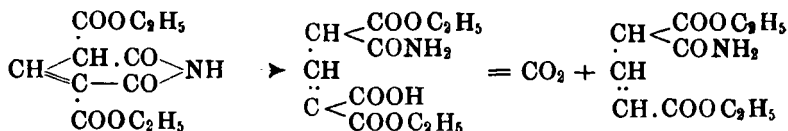


Die merkwürdigste, bei diesen Körpern beobachtete Erscheinung ist, dass sie sich beim Schmelzen oder andauernden Erhitzen in alkoholischer Lösung in Isomere umlagern, die, abweichend von den vorigen Formen, durch Eisenchlorid roth gefärbt werden. Die Umlagerung würde, um die Worte des Verfassers zu gebrauchen, »durch die Wanderung eines Wasserstoffatoms im Sinne der beiden Atomgruppen :CH.CO. \rightarrow :C:C(OH). \leftarrow stattfinden. »Es ist demnach gelungen (setzt Verf. hinzu), die beiden Formen von Körpern, bei welchen man nur ein tautomeres Verhalten erwarten sollte, als wohlcharakterisirte chemische Individuen, d. h. als wirkliche Isomere, zu gewinnen.«

Durch diese Auffassung lassen sich freilich viele Eigenschaften und Umwandlungen solcher Verbindungen ungezwungen erklären; dennoch kann man, meiner Ansicht nach, zwei schwerwiegende Einwände gegen sie vorbringen.

Zunächst, wenn in den meisten Desmotropiefällen die isomeren Formen in beiden Richtungen in einander leicht verwandelbar sind (vielleicht mit der einzigen Ausnahme der beiden Modificationen des Dibenzoylmethans¹⁾, deren Studium freilich sich nicht als endgültig abgeschlossen betrachten lässt), ist es überraschend, dass, während die sogenannten Imide sich sehr leicht in Ketoxydihydropyridine umwandeln, das Gegentheil nicht geschieht. Es ist bisher nicht gelungen, die stabile Oxyform in die labile Ketoform umzulagern, oder aus den Ketoxydihydropyridinen Abkömmlinge der isomeren Form zu erhalten.

Die zweite Schwierigkeit liegt in dem Verhalten des Monoimids gegen verdünnte Alkalilauge in der Kälte. Durch Anwendung einer nur $\frac{1}{2}$ -procentigen Alkalilauge entstand eine gelbe Lösung, aus welcher, nach dem Uebersäuern, sich unter Kohlensäureentwicklung ein Oel absetzte. Den Vorgang denkt sich der Verfasser als nach folgendem Schema verlaufend:



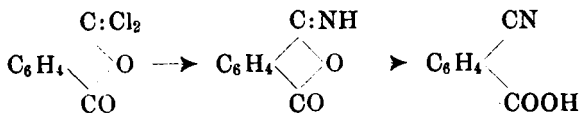
¹⁾ Johannes Wislicenus, Ann. d. Chem. 308, 219 [1899].

»Ueberraschend«, setzt er hinzu, »ist die bisherige Beobachtung, dass dem Oel nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O_5N$ zukommt, sondern ein um ein Molekül Wasser ärmeres Product vorzuliegen scheint. Die Constitution desselben könnte dann $COOC_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH:CH \cdot COOC_2H_5$ sein«. Wenn nun, was sehr wahrscheinlich ist, jenes Oel der Cyanglutaconsäureester ist, so wäre die Bildung einer Cyangruppe unter vorliegenden Reactionsbedingungen ein analogiöser Vorgang, gleichgültig, ob man sich die Cyangruppe aus dem Imid oder aus der zwischenliegenden Verbindung entstanden denkt.

In einer Untersuchung über die Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester bin ich auf Substanzen gestossen, welche den von Guthzeit dargestellten sehr ähnlich sind und den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden. Eine Verbindung vom Schmp. 70° ähnelt durch ihre Eigenschaften derjenigen, welche Guthzeit als Imid des Dicarboxylglutaconsäureesters betrachtet; durch Kochen mit absolutem Alkohol lagert sie sich ebenfalls zu einem Isomeren von durchaus anderem chemischen Charakter um, das bei 137° schmilzt und, seiner Constitution nach, als der $\alpha\alpha'$ -Dioxypyridintricarbonsäureester zu betrachten ist. Um die Analogie noch weiter zu treiben: es ist mir auch in diesem Falle nicht gelungen, die Substanz vom Schmp. 137° in die vom Schmp. 70° wieder umzulagern, und es bietet dieselben schon angedeuteten Schwierigkeiten, diese Erscheinung als einen Desmotropiefall zu betrachten.

Die Schwierigkeiten verschwinden aber, wenn man den labilen Guthzeit'schen Verbindungen etwas abweichende Strukturformeln zutheilt, wenn man sie als Isoimide oder Hydrocumalin-, nicht als Imide oder Hydropyridin-Abkömmlinge auffasst. Ferner gestattet diese Auffassung, die vorliegenden Erscheinungen mit denen in Zusammenhang zu bringen, welche Hoogewerff und van Dorp in ihren wichtigen Untersuchungen über die Isoimide ¹⁾ beobachtet haben.

Die Bildung von Orthocyanbenzoësäure aus Ammoniak und Phtalylchlorid erklären die holländischen Chemiker durch die Annahme, dass zuerst ein labiles Zwischenproduct, das Phtalisoimid, entsteht, und dieses sich in Orthocyanbenzoësäure umlagert.

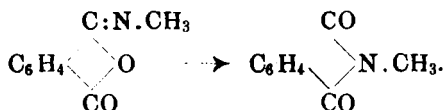


Die Isoimide sind sehr unbeständige Verbindungen; dennoch ist es den Verfassern geglückt, das α -Camphersäureisoimid in Gestalt

¹⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 11, 84 [1892]; 12, 12 [1893]; 13, 93 [1894]; 14, 252 [1895].

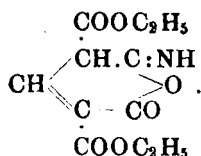
des krystallinischen Chloraurats abzuscheiden und zu analysiren. Das Isoimid ist von dem gewöhnlichen Camphersäureimid durchaus verschieden, und sein Chlorhydrat verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak oder Kali in der Kälte versetzt, in die isomere Cyanlauronsäure. Das gleiche Verhalten zeigen das β -Camphersäureisoimid und die beiden α - und β -Hemipinsäureisoimide.

Beständiger als die Isoimide und in krystallinischer Form leicht zu erhalten, sind ihre Alkylderivate, welche sich durch Erhitzen in die gewöhnlichen symmetrischen Imide umlagern. Z. B.:



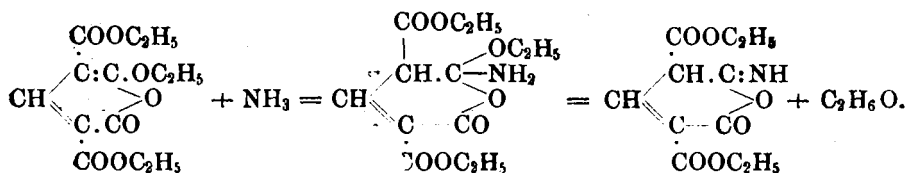
Somit ist die grosse Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten der Hoogewerff- und van Dorp'schen Isoimide mit den von Guthzeit und von mir dargestellten labilen Verbindungen nicht zu leugnen. In beiden Fällen erleidet der Ring bei einfachem Stehenlassen mit Kali dieselbe Art von Spaltung, unter Bildung einer Cyan- und einer Carboxyl-Gruppe (die Kohlensäurespaltung ist ein secundärer, manchmal fehlender Vorgang); in beiden Fällen findet durch Erhitzen eine Umlagerung statt, welche sich nicht umkehren lässt.

Wenn für die Hoogewerff- und van Dorp'schen Isoimide die Isomerisation in der Umwandlung eines Sauerstoff enthaltenden in einen Stickstoff enthaltenden Ring besteht, ist man berechtigt, dasselbe für die in Frage stehenden Verbindungen anzunehmen, und ihnen Strukturformeln vom Typus der folgenden zu ertheilen:

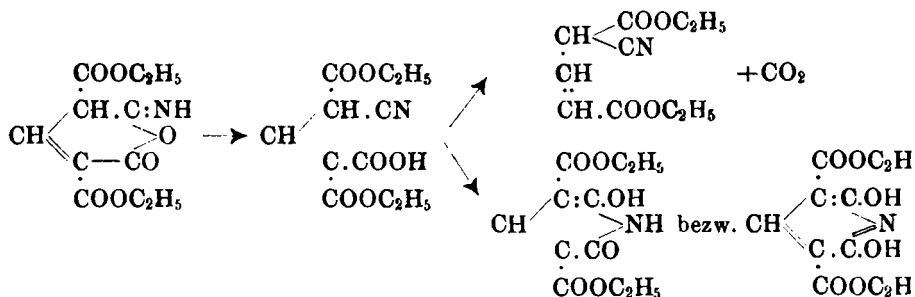


Nach dieser Atomgruppierung sind die Körper als Isoimido- oder Dihydrocumalin-Derivate zu betrachten.

Das für die Einwirkung der Basen auf das Cumalinderivat von Guthzeit vorgeschlagene Reactionsschema ist nun durch das folgende einfachere zu ersetzen:



Sowohl die Einwirkung der Alkalien auf die Isoimide, als die Isomerisation durch die Wärme sind so zu deuten, dass sich der Hydrocumalinring spaltet, und die entstehende offene Kette sich entweder weiter umsetzt, oder, um den Pyridin- bzw. Hydropyridin-Ring zu bilden, wieder schliesst¹⁾:



Ist meine Deutung die richtige, so sind die in der vorliegenden Mittheilung erörterten Umlagerungen aus den Desmotropieerscheinungen zu streichen.

Messina, August 1901. Universitätslaboratorium.

547. G. Errera und F. Perciabosco: Wirkung der Halogene, sowie des Bromcyanessigesters auf Natriumcyanessigester.

(Eingegangen am 1. October 1901.)

In einer in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung (33, 2976 [1900]), haben wir schon gezeigt, dass unter den zahlreichen Verbindungen, die durch Einwirkung von Brom, Jod oder Monobromcyanessigester in ätherischer Lösung auf Natriumcyanessigester entstehen, der Dicyanbernsteinsäureester, welcher sich, gemäss den Angaben von Jocelyn Field Thorpe und W. J. Young²⁾, bilden sollte, nicht zu finden ist.

Neue, nach den von den Verfassern angegebenen Vorschriften ausgeführte Versuche haben uns sämmtlich zu demselben Resultat

¹⁾ Man vergleiche darüber die Umwandlungen der Orthocyanbenzoesäure und des Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrids in Phtalimid (Allendorff, diese Berichte 24, 2346 [1891]), des Opianoximsäureanhydrids in Hemipinimid (Liebermann, diese Berichte 19, 2923 [1886]), der Cyanlauronsäure in Campherimid, und der beiden Cyandimethoxybenzoesäuren in Hemipinimid (H. und van D., loco citato).

²⁾ Journ. chem. soc. 77, 930 [1900].