

Bestimmung minimalster Mengen Fuselöls neben Aethern und ätherischen Oelen zulässt, und dass die Methode bei Abwesenheit von Fuselöl auch Schlüsse auf die Vorlaufmenge zu ziehen gestattet. Den Gebrauch des Capillarimeters empfehle ich zur Controle, oder auch dann, wenn es sich um eine grosse Anzahl von Untersuchungen handelt, da eine Steighöhenbeobachtung 1 bis 2 Minuten, eine Tropfenbeobachtung aber 4 bis 5 Minuten Zeit kostet. Doch, wie bereits erwähnt, erfordert der richtige Gebrauch des Capillarimeters mehr Uebung als derjenige des Stalagmometers. Ich selbst wende meist die vereinfachte stalagmometrische Methode an ohne voraufgehende Abscheidung durch Salz, und glaube, dass diese Methode bei einiger Uebung jedem ausreichend genaue Resultate ergiebt.

Die Stalagmometer (D. R. P. No. 39442) sind gleich wie die Capillarimeter nur zu beziehen durch C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn a. Rhein, in dessen eigener Glasbläserei die Apparate in den richtigen dimensionalen Verhältnissen sowie adjustirt auf das Vorzüglichste angefertigt werden.

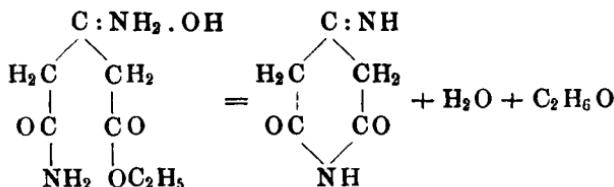
Hannover, den 1. Juni 1887.

551. H. v. Pechmann: Zur Constitution des Glutazins.

[Aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde als Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$, eine Substanz beschrieben, welche aus β -Oxymidoglutaminsäureäther durch Austritt von Wasser und Alkohol entsteht und als das Phloramin der Pyridinreihe charakterisiert werden konnte. Obwohl die Entstehungsweise des Körpers, welche durch die Gleichung



veranschaulicht wurde, am nächsten dazu führt, denselben als Imid

¹⁾ H. N. Stokes und H. v. Pechmann, diese Berichte XIX, 2694.

der Imidoglutarsäure, als ein Imidodiketopiperidin aufzufassen; obwohl diese Anschauung auch in einigen Eigenschaften des Glutazins und seiner Monacetylverbindung, namentlich in der Beobachtung, dass beide Verbindungen nur Salze mit einem Metallatom bilden, eine Stütze findet, so erschien eine weitere Prüfung der angeführten Formel um so nothwendiger, als einerseits directe Beweise für die Natur der Seitenketten noch nicht vorliegen und andererseits die bei Oxypyridinen und dem Phlorglucin beobachteten Umlagerungen ähnliche Vorgänge auch hier in den Bereich der Wahrscheinlichkeit treten lassen.

Vor Allem sollte festgestellt werden, ob die stickstoffhaltige Seitenkette des Glutazins die Form einer Amido- oder einer Imidgruppe besitze. Zu diesem Zwecke untersuchte ich das Verhalten von Glutazin gegen salpetrige Säure.

Nitroderivate des Glutazins. Leitet man salpetrige Säure in eine wässerige, durch Einstellen in Wasser kühl gehaltene Lösung von Glutazin, welche zweckmässig mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert wird, so wird das Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbiert; gleichzeitig bewirkt jede Blase die Abscheidung eines rothgelben Körpers, welcher indess nach kurzer Zeit wieder in Lösung geht. Setzt man das Einleiten lange genug fort und überlässt die schliesslich klar gewordene, gelbe Flüssigkeit sich selbst, so erhält man gelbe Blättchen oder Nadeln, welche in der Regel ein Gemenge verschiedener Producte darstellen, aus dem sich durch wiederholtes Umkristallisiren zwei homogene Substanzen abscheiden lassen. Dieselben können keine Diazoverbindungen sein, da sie sich mit Salzsäure kochen lassen, ohne Stickstoff abzugeben; auch erscheinen sie nicht als Zersetzungsp producte von solchen, weil ihre Bildung ohne Stickstoffentwicklung stattfindet; ebensowenig lassen sie sich als Nitrosokörper auffassen, da sie weder die Liebermann'sche Reaction, noch beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin geben. Sie werden demnach als Nitroderivate des Glutazin anzusprechen sein.

Nitroglutazin, $C_5H_6(NO_2)_2N_2O_2$, orangegelbe Blättchen aus Wasser, zersetzen sich zwischen 170° und 180° , ohne zu schmelzen.

Berechnet	Gefunden
N 24.5	24.6 pCt.

Dinitroglutazin, $C_5H_4(NO_2)_2N_2O_2$, gelbe Blättchen aus Wasser, zersetzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Berechnet	Gefunden
N 26.3	25.9 pCt.

Beide Körper gaben mit Essigsäure und Zinkstaub farblose Lösungen, welche sich an der Luft roth färben. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak, und es entstehen schwerlösliche Alkalosalze, welche in verfilzten, schwefelgelben Nadeln krystallisiren, beim

Erhitzen explodiren und sich wahrscheinlich von Nitroderivaten des Trioxypyridins ableiten.

Diese Beobachtungen führen zu dem Schlusse, dass im Glutazin eine Amidogruppe nicht angenommen werden kann. Derselbe wird durch folgende Ergebnisse bestätigt. Zu anderen Producten, zu *Nitroaminen des Glutazins*, gelangt man nämlich, wenn man statt gasförmiger salpetriger Säure ein salpetrigsaures Salz auf schwach saure Glutazinlösungen einwirken lässt.

Nitronitrosamin, $C_5H_4(NO_2)(NO)N_2O_2$. 1 Theil Glutazin wurde in der zur Aufnahme gerade erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, 1 Theil Natriumnitrit dazu gegeben und durch Zusatz von Wasser auf 30 Gewichtstheile gebracht. Giesst man dieses Gemenge auf einmal in eine Mischung von 5 Theilen Eisessig und 30 Theilen Wasser, so erstarrt das Ganze in kürzester Zeit zu einem orangegegelben Magma, welches nach einigen Augenblicken durch Grau in ein mattes Rothviolett übergeht. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen erhält man ebenso gefärbte Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren nicht entfärbten lassen. Dieselben enthalten Krystallwasser und besitzen bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_3NaN_4O_5$.

Berechnet	Gefunden
C 27.0	27.25 pCt.
H 1.4	1.9 >
Na 10.4	9.9 >

Die Lösung dieses Salzes giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meist gelbe, schwerlösliche, krystallische Niederschläge; am schönsten ist das Magnesiumsalz; mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung. Säuren fallen grüngelbe Nadeln. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird salpetrige Säure abgespalten und natürlich giebt die Verbindung auch die Liebermann'sche Reaction.

Dinitronitrosamin, $C_5H_3(NO_2)_2(NO)N_2O_2$. Wird das oben beschriebene Natriumsalz in essigsaurer Lösung unter Zusatz von überschüssigem Natriumnitrit erwärmt, so scheidet sich langsam ein schweres, meist zinnoberroth gefärbtes Krystallpulver ab, welches die Zusammensetzung $C_5H_2NaN_5O_7$ besitzt.

Berechnet	Gefunden
N 26.2	26.3 pCt.
Na 8.7	8.7 >

Das Salz ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Seine Lösung giebt mit anderen Metallsalzen unlösliche gelbe Niederschläge. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium, so fällt das neutrale Kalksalz krystallinisch aus.

Ber. für $C_5Ca_3N_5O_7$	Gefunden
N 23.1	22.7 pCt.
Ca 19.9	30.5 >

Das rothe Natriumsalz entwickelt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren salpetrige Säure. Beide Verbindungen gaben mit Zink und Essigsäure dieselbe Reaction wie die oben angeführten Nitroderivate.

Aus den geschilderten Beobachtungen geht zur Genüge hervor, dass die zuletzt beschriebenen Substanzen Nitrosamine sind, und dass im Glutazin demnach keine Amido-, wohl aber eine durch salpetrige Säure angreifbare Imidogruppe angenommen werden muss. Da Versuche mit dem Succinimid ergeben haben, dass eine zwischen zwei mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatomen befindliche Imidogruppe sich völlig indifferent gegen salpetrige Säure verhält, so kann die zum Nitrosamin führende Imidgruppe des Glutazins sich nicht im Pyridinring, sondern nur in der Seitenkette befinden. Da die angestellten Versuche lediglich die Erforschung der Natur der stickstoffhaltigen Seitenkette des Glutazins bezweckten, so wurde von einer eingehenderen Untersuchung der beschriebenen Producte Umgang genommen.

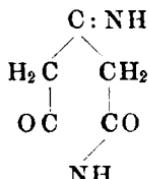
Glutazin und Benzoylchlorid.

Glutazin wurde 2—3 Stunden auf dem Wasserbad mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt. Das braune Reactionsproduct wurde mit Wasser und Soda gewaschen und mehrmals aus kochender Essigsäure umkristallisiert. Das so gewonnene, aus glänzenden, etwas bräunlichen Blättchen bestehende Krystallpulver ist Dibenzoylglutazin, wie aus einer Stickstoffbestimmung hervorgeht.

Berechnet für C ₅ H ₄ N ₂ (C ₇ H ₅ O) ₂ O ₂	Gefunden
N 8.4	8.2 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; sie ist ferner unlöslich in Alkalien. Schmp. 215—216°.

Im Glutazin sind demnach nur zwei durch Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome vorhanden; da diese zweifellos Imidwasserstoffe sind, so folgt daraus die Abwesenheit von Hydroxylgruppen. Das Verhalten des Glutazins findet daher in der Formel



den besten Ausdruck. In diesem Sinne dürften auch die diese Berichte XIX, 2717 gegebenen Formeln eine Abänderung erfahren müssen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. M. Philip unterstützt worden, wofür ich demselben bestens danke.