

296. S. Ruhemann: Zur Kenntniss der Dihydroxypyridine.

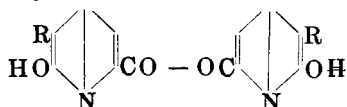
(Eingegangen am 15. Juni.)

In dem »Journal of the Chemical Society«¹⁾ habe ich einige Homologe des $\alpha\alpha'$ -Dihydroxypyridins beschrieben, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Substitutionsproducte des Glutaconsäureäthylesters in analoger Weise entstehen, wie das Amid der Dioxyisonicotinsäure (Citrazinamid) aus dem Aconitsäureester. Die Dihydroxypyridine enthalten die Hydroxylgruppen in derselben Stellung in dem Pyridinkern, wie das Resorcin in dem Benzolring. In der That ist das Verhalten jener Verbindungen demjenigen des Resorcins überraschend ähnlich.

Wie das letztere durch Phtalsäureanhydrid in das Fluorescein übergeführt wird, so entstehen unter dem Einflusse desselben Reagens aus den Dihydroxypyridinen die analogen Phtaleine, deren alkalische Lösungen eine rothe Farbe und blaugrüne Fluorescenz zeigen.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu den wässrigen oder salzsauren Lösungen der Pyridinverbindungen bilden sich in Wasser unlösliche gelbe Farbstoffe, welche aus Eisessig in zu Gruppen vereinigten Nadeln krystallisiren.

Aus der Analyse und dem Verhalten des aus dem Aethylhydroxypyridin sich bildenden Körpers wurde geschlossen, dass jene Verbindungen als Hydroxychinone von der Formel



anzusprechen sind.

Das Resorcin giebt zwar in wässriger Lösung eine dunkel-violette Färbung, allein gelöst in Salzsäure tritt eine solche Reaction nicht ein. Ob das Metallchlorid in ähnlicher Weise oxydirend auf das Benzolderivat, wie auf das des Pyridins einwirkt, werden Versuche lehren, welche im Gange sind.

Metadihydroxybenzol und seine Homologen werden in ammoniakalischen Lösungen leicht oxydirt. Resorcin geht, wie Malin²⁾ angiebt, mit Ammoniak eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2, \text{NH}_3$ ein, welche an der Luft zerfliesst und sich grün, alsdann indigoblau färbt. Wurster³⁾ erhielt denselben Farbstoff beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung des Resorcins mit Wasserstoffsuperoxyd und betrachtet denselben als identisch mit dem von Benedikt und Julius⁴⁾ und gleichzeitig von Traub und Hock⁵⁾ erhaltenen und von den letzteren Lakmoïd ge-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 259, 874.

²⁾ Ann. d. Chem. 138, 80.

³⁾ Diese Berichte 20, 2938.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 5, 534.

⁵⁾ Diese Berichte 17, 2615.

nannten Körper. Die Dihydroxypyridine zeigen dasselbe Verhalten. Unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft scheiden sich aus ihren ammoniakalischen Lösungen allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gleichzeitigem Erhitzen auf dem Wasserbade, blaue Farbstoffe ab; dieselben entstehen gleichfalls beim schwachen Erwärmen der Lösungen mit wenig Wasserstoffsuperoxyd. Diese Farbstoffe sind cantharidenglänzende Substanzen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol mit blauer Farbe lösen; von Eisessig werden sie mit roth-violetter Farbe aufgenommen und durch Ammoniak wieder gefällt. Diese Körper sind aller Wahrscheinlichkeit nach analog zusammengesetzt, wie das Lakmoïd und das Orceïn. Ich beabsichtige, dieselben näher zu untersuchen.

Brom wirkt wie auf Resorcin und seine Homologen, so auch auf die Dihydroxypyridine leicht substituierend ein. Es wurde nur das Methylidihydroxypyridin nach dieser Richtung hin näher studirt.

Dibrommethylidihydroxypyridin. Fügt man zu einer Lösung des Methylidihydroxypyridins in concentrirter Salzsäure Bromwasser, so entsteht ein Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Halogens in Lösung geht. Aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln ab, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Die im Vacuum getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse Werthe, welche der Formel $C_6H_5Br_2NO_2$ entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 25.44, H 1.77, N 4.95, Br 56.53.

Gef. » » 25.79, » 1.97, » 5.02, » 56.33.

Das Dibrommethylidihydroxypyridin löst sich in warmem Wasser und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus; ebenso wird dasselbe leicht von verdünnter Kalilauge aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkali tritt jedoch Zersetzung ein.

Was die Constitution des Bromkörpers betrifft, so wird man nicht

ansehen, sie durch die Formel
$$\begin{array}{c} \text{CBr} \\ \text{BrC} \diagup \quad \diagdown \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ (\text{HO})\text{C} \quad \text{N} \quad \text{C}(\text{OH}) \end{array}$$
 auszudrücken.

Es mag hier erwähnt werden, dass das Citrazinamid durch Einwirkung von Brom in ein Tribromderivat übergeführt wird, dessen

Constitution durch das Symbol
$$\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \text{BrC} \diagup \quad \diagdown \text{CBr}_2 \\ (\text{HO})\text{C} \quad \text{N} \quad \text{CO} \end{array}$$
 dargestellt wurde¹⁾.

¹⁾ Ruhemann, diese Berichte 20, 3369; 21, 1247.

Allein demselben könnte auch die Formel

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \cdot \text{CONHBr} \\
 \text{BrC} \quad \text{CBr} \\
 \text{(HO)C} \quad \text{C(OH)} \\
 \text{N}
 \end{array}
 \quad \text{zu-}$$

kommen.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, gedenke ich die Citrazinsäure zu bromiren. Ist die erstere Formel für das Citrazinamid die richtige, so wird man auch hier ein Tribromderivat, im anderen Falle ein Dibromsubstitutionsproduct erwarten.

Gonville & Cains College, Cambridge.

297. Alfred Werner. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

In einer im vorigen Jahre in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung über dasselbe Thema habe ich versucht, durch Einführung einer einheitlichen Nomenclatur, die in den Formeln der Benzhydroxamsäurederivate zum Ausdruck gelangenden Beziehungen, auch in der Benennung der Verbindungen möglichst genau wiederzugeben. Ich bezeichnete die Verbindungen, in denen unzweifelhaft eine Oximgruppe angenommen werden muss als Benzhydroximsäuren, zum Unterschied von denjenigen, deren Formel vor der Hand nicht eindeutig erscheint, da deren Eigenschaften sowohl mit der Formel

$$\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{N} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OR} \end{array}$$

als auch mit der Formel $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \end{array} \text{N} \cdot \text{OR}$ vereinbar sind.

Für die Benzhydroximsäuren wurde der Beweis erbracht, dass die von Lossen in jener Gruppe beobachteten sogenannten physikalischen Modificationen, auf geometrische Stickstoffisomerie zurückzuführen sind, dass jene Verbindungen geometrisch isomere Oxime darstellen.

Dieser Beitrag zur Chemie der Benzhydroxamsäurederivate wurde von Lossen kurz nachher besprochen¹⁾; seine Kritik zwingt mich, den in ihr vielleicht zum Ausdruck gelangenden Vorwurf, ich hätte mich unberechtigter Weise in das Arbeitsgebiet hineingedrängt, zurückzuweisen.

Die Arbeit wurde ausgeführt um die von Hantzsch und mir über die Natur der Isomeren Lossen's ausgesprochene Ansicht²⁾ zu

¹⁾ Diese Berichte 25, 433.

²⁾ Diese Berichte 22, 21.