

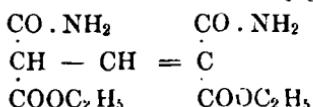
bestimmbar. Der direct ermittelte Gehalt an Benzylacetat, Benzylalkohol und der wesentlichen riechenden Principien, sowie der indirect festgestellte Linalylacetatgehalt ist dagegen als im Wesentlichen der Wirklichkeit entsprechend zu betrachten.

Leipzig, 15. März 1899. Chem. Laboratorium von Heine & Co.

107. M. Guthzeit: Ueber das Ammoniumsalz des 2,6-Dioxydnicotinsäureesters.

(Eingegangen am 14. März.)

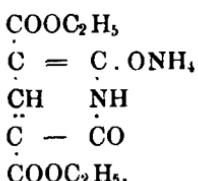
Gelegentlich einer Abhandlung über Pyridinderivate aus Cyanessigester beschreibt G. Errera¹⁾ eine Verbindung, welche beim Kochen der weingeistigen Lösung von α, γ -Dicyanglutaconsäureester entstand und als symmetrisches Diamid des Dicarboxyglutaconsäureesters:



aufgefasst wurde.

Diese Mittheilung interessirte mich in hohem Grade insofern, als hier die Isolirung eines Glutaconsäurederivates gelungen wäre, die nach bisherigen Beobachtungen nicht durchführbar erschien, weil überall da, wo man die Bildung derartiger Amide erwarten sollte, an ihrer Stelle Pyridinabkömmlinge²⁾ oder Producte³⁾ der gespaltenen Propenkette gewonnen wurden.

Ein in Folge dessen aufsteigender Zweifel an der Zulässigkeit der aufgestellten Constitutionsformel hat sich denn auch als berechtigt erwiesen, und es ist auf Grund der nachstehend beschriebenen Versuche das fragliche Product als Ammoniumsalz des 2,6-Dioxydnicotinsäure- bzw. des α -Oxy- α' -Ketodihydropyridin- $\Delta^{3,5}$ -dicarbonsäure-Esters zu betrachten:



¹⁾ Diese Berichte 31, 1241.

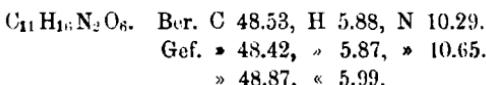
²⁾ Ruhemann und Morrell, J. of the Chem. Soc. 1891, 743 und 1893, 874; Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chem. 262, 104; Guthzeit, diese Berichte 26, 2795; Guthzeit und Laska, Journ. prakt. Chem. 58, 419.

³⁾ Ruhemann und Morrell, loc. cit. 1891, 1893 u. 1892, 791. Guthzeit und Haussmann, Ann. d. Chem. 285, 61 und 97.

Folgende Beweisgründe konnten aufgefunden werden.

Löst man 5 g Dioxydnicotinsäureester¹⁾ (Sdp. 199°) in 400 ccm absolutem Alkohol und leitet trocknes Ammoniakgas ein, so scheiden sich sofort voluminöse weisse Flocken ab. Als sich nach etwa einviertelstündiger Behandlung deren Menge nicht weiter zu vermehren schien, wurde abgesaugt, der Filterinhalt nochmals mit Alkohol kurze Zeit ausgekocht, worauf er eine seidenglänzende, rein weisse, asbestartige Masse bildete.

Die Ausbeute an diesem Product betrug 4.5 g, und die Analyse ergab Werthe, welche stimmtten für



Hier nach hat der Dioxynicotinsäureester ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6$) einfach 1 Mol. NH_3 aufgenommen und da seine Einbasicität schon durch die früher beobachtete Bildung einer Natriunverbindung²⁾ ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}(\text{Na})$) bewiesen wurde, ist hier die Entstehung eines analogen Ammoniumsalzes naheliegend.

Die genaue Vergleichung dieses Products mit dem von G. Errera beschriebenen Diamid lässt über die Identität beider keinen Zweifel, und alle Reactionen stimmen scharf mit der Auffassung als Ammoniumsalz überein.

1. Beide Verbindungen verkohlen beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.
2. Schon mit einprozentiger Natronlauge geschüttelt geben beide Substanzen deutlichen Ammoniakgeruch.

3. Je 0.548 g, mit 40 ccm normal-Salzsäure übergossen und unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen, lieferten den freien, bei 199 – 200° glatt schmelzenden Dioxydnicotinsäureester. Das sorgfältig gesammelte Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, bis keine Salzsäure mehr entwich, nach Aufnehmen in Wasser von einer braunen Ausscheidung abfiltrirt und nun mit Silbernitrat gefällt. Die erhaltenen Chlormengen entsprachen in einem Falle 6.31 pCt. NH_3 , in dem anderen 6.22 pCt. NH_3 . Ber. bei Austritt von 1 Mol NH_3 aus $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$: 6.25 pCt. NH_3 .

4. Die Löslichkeit beider Substanzen in Wasser von 20° betrug nahezu übereinstimmend 0.1 pCt.

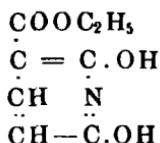
5. Concentrirtre Schwefelsäure löst beide Proben leicht auf, und Eingessen in Wasser scheidet wieder den Dioxydnicotinsäureester ab.

6. Endlich konnten die Angaben Errera's bezüglich des Verhaltens seines Productes gegen 1.5-prozentige Natronlauge und nachfolgende Behandlung mit Essigsäure bei meinem Präparat durchaus

¹⁾ Guthzeit, diese Berichte 26, 2801.

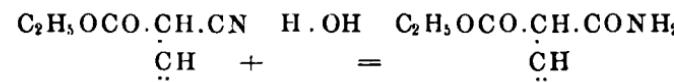
²⁾ Guthzeit, loc. cit.

bestätigt werden. Es resultierte eine natriumhaltige Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure löste und schliesslich unter Kohlensäureentwickelung zu dem bei 179° schmelzenden, von Errera als 2,6-Dioxypyridin-3-carbonsäureester:

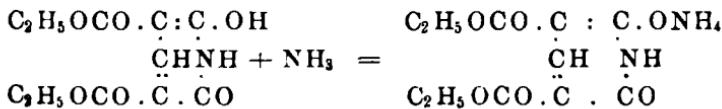


aufgefassten Körper führte.

Auf Grund der vorstehenden Auseinandersetzungen wird man den Reactionsverlauf beim Kochen einer weingeistigen Lösung des Dicyanglutaconsäureesters in folgendem Sinne deuten müssen:



dieses nicht fassbare Product verändert sich gleich weiter zu



Anhangsweise sehe ich mich noch zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Herr Errera theilte mir brieflich mit, dass ibn zur Auffassung einer Diamidverbindung besonders die Eigenschaft des hier besprochenen Products geführt habe, unverändert aus heisser concentrirter Essigäure auszufallen und auch bei Gegenwart dieser Säure mittels Ammoniumacetat zu entstehen.

In der That für ein Ammoniumsalz vorliegender Art ein auffälliges Verhalten.

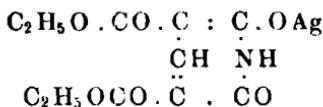
Daraufhin habe ich mich ebenfalls davon überzeugt, dass auch mein Präparat aus kochender 50-prozentiger Essigsäure nahezu ohne Zersetzung umgelöst werden kann.

Angeregt durch diese Beobachtung, machte ich auch den Versuch, das entsprechende Silbersalz direct aus in starker Essigsäure gelöstem Silberacetat und freiem Ester (Schmp. 199°) darzustellen. Mischt man die berechneten Mengen beider Ingredienzen heiß zusammen, so scheidet sich sehr bald aus der klaren Flüssigkeit ein seideglänzendes, fast weisses Salz aus, welches den erwarteten Metallgehalt hatte:

$C_{11}H_{13}O_6N \cdot Ag$. Ber. Ag. 29.84.

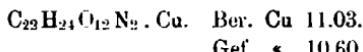
Gef. » 29,65.

Die Beständigkeit dieser Verbindung scheint mir hervorhebenswerte als Argument für die folgende Constitutionsformel:



gegenüber der noch möglichen α - α' -Dioxybindungsweise.

Ferner sei noch erwähnt, dass es auch gelang, auf gleichem Wege, aber bei Einwirkung in der Kälte, ein bellgelbes Kupfersalz zu erhalten:



Leipzig. Chem. Universitätslaboratorium I.

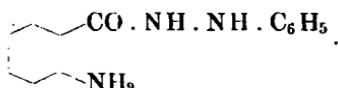
**108. A. König und Arnold Reissert:
Synthese von Indazolen und Phentriazinen.**

(Eingegangen am 16. März.)

In der Absicht, ein in der Seitenkette nitrirtes Diphenylpyrazolon-derivat zu gewinnen, haben wir den von Bischoff und Rach¹⁾ dargestellten Di-o-nitrobenzoylmalonsäureester auf Phenylhydrazin zur Einwirkung gebracht. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Reaction unerwarteter Weise zu einer Spaltung des Malonesterderivats und zur Bildung des bisher noch nicht dargestellten
o-Nitrobenzoylphenylhydrazins, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, führt. Etwa noch entstandene andere Producte wurden nicht isolirt.

Da der unseren Versuchen zu Grunde liegende Plan somit nicht zur Ausführung gelangen konnte, haben wir das Nitrobenzoylphenylhydrazin sowie einige ähnlich gebaute Verbindungen zum Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen gewählt.

Durch Reduction des *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazins, welches für die folgenden Versuche aus *o*-Nitrobenzoylchlorid und Phenylhydrazin gewonnen wurde, entsteht das *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin,



Diese Verbindung ist bereits bekannt, sie wurde von E. v. Meyer und Bellmann²⁾ aus Isatosäure und Phenylhydrazin gewonnen;

¹⁾ Bischoff und Rach, diese Berichte 17, 2789.

²⁾ Meyer u. Bellmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 20.