

Die Analysen des Esters geben, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, nicht ganz scharf für die Formel eines Acetyl-äthoxy-methyl- γ -valerolactons stimmende Werthe.

0.1515 g Sbst.: 0.3335 g CO_2 , 0.1261 g H_2O . — 0.2021 g Sbst.: 0.4414 g CO_2 , 0.1602 g H_2O . — 0.1990 g Sbst.: 0.4363 g CO_2 , 0.1585 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 60.03, 59.57, 59.80, » 9.24, 8.81, 8.85.

Das entsprechende aus Aethylacetessigester und Epichlorhydrin entstehende Product siedet seiner Hauptmenge nach bei 210° unter 25 mm Druck.

Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen stimmen annähernd mit den von der Theorie für das Acetyl-äthoxy-äthyl- γ -valerolacton geforderten überein.

0.2066 g Sbst.: 0.4684 g CO_2 , 0.1758 g H_2O . — 0.2413 g Sbst.: 0.5452 g CO_2 , 0.2028 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 61.68, H 8.41.
Gef. » 61.83, 61.62, » 9.45, 9.34.

305. Theodor Rapoport: 1. Ueber einige Pyrimidine und Kyanidine aus dem Paranitrobenzamidin.

2. Versuch zur Darstellung des Orthonitrobenzimidooäthers.

(Eingegangen am 15. Juni 1901.)

I.

In weiterer Ergänzung der von Pinner und seinen Mitarbeitern¹⁾ bereits so zahlreich dargestellten Pyrimidin- und Kyanidin-Verbindungen studirte ich die aus der Reaction zwischen Paranitrobenzamidin und einigen β -Ketonsäureestern resp. Essigsäureanhydrid entstehenden Körper.

Diese Verbindungen sind fast durchgängig gefärbt und besitzen in Folge der in ihnen enthaltenen Nitrogruppe — entgegen den ihnen entsprechenden, nicht nitrierten Verbindungen — keine basischen Eigenschaften mehr.

Bemerkenswerth ist, dass die durch Reduction der Nitroverbindungen entstehenden Amidokörper sowohl basische als saure Eigenschaften besitzen; daraus geht deutlich hervor, dass die Acidität der Pyrimidine die Basicität derselben überwiegt.

Zur Darstellung des Paranitrobenzamidins, das ich als Ausgangsmaterial verwendet habe, bediente ich mich des Paranitro-

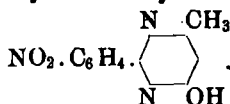
¹⁾ Pinner, Imidoäther.

benzaldehyds; dieser wurde nach Gabriel und Herzberg¹⁾ in das entsprechende Nitril verwandelt, letzteres nach Gradenwitz²⁾ zu dem Imidoäther und dieser dann zum Amidin verarbeitet.

Hr. Prof. Dr. Wülfing hatte die Freundlichkeit, das salzsaure Paranitrobenzamidin krystallographisch zu untersuchen und erhielt dabei folgende Resultate:

Nach dem Habitus und dem optischen Verhalten, soweit sich dies an den intacten Krystallen beobachten liess, gehört der Körper zum rhombischen System. Er zeigt ein Prisma mit einem Winkel $110:110$ von etwa 119° und ein Brachydoma $011:011$ von etwa 113° . Spaltbarkeit wurde nicht untersucht.

μ -Paranitrophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin,



Lässt man ein Gemisch von salzsaurem Paranitrobenzamidin, Acetessigester und 10-proc. Natronlauge in äquivalenter Menge mehrere Tage stehen, so krystallisirt das Pyrimidin allmählich in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Nach 8—14 Tagen wird mit Essigsäure angesäuert, filtrirt und aus Essigsäure umkrystallisirt. Feine Nadeln, die äusserst schwer in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, leicht in Alkalien, Säuren und Pyridin sich lösen und bei 296° schmelzen. Ausbeute = 60 pCt. der theoretischen.

0.2012 g Sbst.: 0.4190 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 29.5 ccm N (19° , 768 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 57.14, H 3.90, N 18.18.

Gef. » 56.79, » 4.35, » 18.25.

Das Silbersalz $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$ ist ein aus dem Ammoniumsalz leicht darstellbarer weisser Niederschlag.

0.1320 g Sbst.: 0.0431 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 31.95. Gef. Ag 32.65.

Durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure wurde aus der Nitroverbindung das μ -Paraamidophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, dargestellt, welches aus der sauren entzinnnten Lösung durch festes Natriumcarbonat als gelblicher, krystallinischer Niederschlag ausfällt und aus stark verdünntem Alkohol in mikroskopischen, farblosen Prismen krystallisirt. Es ist in Wasser, Aether, Aceton, Benzol schwer, in Säuren, Alkalien, Alkohol und Pyridin leicht löslich und schmilzt bei 233° . Ausbeute = 75 pCt. der Theorie.

0.1384 g Sbst.: 25.2 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber. N 20.89. Gef. N 20.83.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2000 [1883]; 14, 2236 [1881].

²⁾ Gradenwitz, Dissertation, Würzburg 1896.

Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{11}ON_3.HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert in prächtigen, gelben, das Licht stark brechenden Prismen, die sich schwer in Wasser und kalter Salzsäure, leicht in heisser Salzsäure lösen und bei 250° zersetzt werden.

0.1548 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

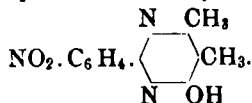
$(C_{11}H_{11}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.97. Gef. Pt 23.70.

Das Silbersalz $C_{11}H_{10}ON_3Ag$ entsteht durch Versetzen einer heissen alkoholischen Lösung des Pyrimidins mit Silbernitrat und wenig Ammoniak als weisser Niederschlag, der sich schon durch Waschen mit heissem Wasser zu zersetzen scheint. Es ist in Ammoniak leicht löslich.

0.1350 g Sbst.: 0.0480 g Ag.

$C_{11}H_{10}ON_3Ag$. Ber. Ag 35.06. Gef. Ag 35.55.

μ -Paranitrophenyl-1.2-dimethyl-3-oxypyrimidin,



aus Methylacetessigester und Paranitrobenzamidin zu erhalten, krystallisiert aus Essigsäure in feinen, langen, farblosen Nadeln, die schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in Alkalien und Säuren löslich sind und bei 305° noch fest bleiben.

0.1540 g Sbst.: 0.3293 g CO_2 , 0.0679 g H_2O . — 0.1426 g Sbst.: 22.5 ccm N (23° , 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 58.31, » 4.89, » 17.54.

Die daraus erhältliche Amidoverbindung μ -Paraamidophenyl-1.2-dimethyl-3-oxypyrimidin, $C_{12}H_{13}ON_3$, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen, glänzenden Blättchen, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol sich lösen und bei 287° unter Zersetzung schmelzen.

0.1324 g Sbst.: 23.24 ccm N (24° , 764 mm).

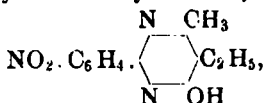
$C_{12}H_{13}ON_3$. Ber. N 19.58. Gef. N 19.79.

Das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{13}ON_3.HCl)_2PtCl_4$ bildet gelbe, stark glänzende Prismen, die schwer in Wasser und kalter Salzsäure, leicht in heisser Salzsäure löslich sind.

0.1264 g Sbst.: 0.0290 g Pt.

$(C_{12}H_{13}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.18. Gef. Pt 22.94.

μ -Paranitrophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin,



mittels Aethylacetessigester dargestellt, krystallisiert aus 50—60-proc. Essigsäure in gelblichen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die schwer

in Essigsäure, nicht in Wasser, leicht dagegen in Eisessig, Mineralsäuren und Alkalien löslich sind und bei 292° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute = 60 pCt. der theoretischen.

0.1213 g Sbst.: 0.2662 g CO_2 , 0.0591 g H_2O . — 0.1440 g Sbst.: 20.1 ccm N (21° , 770 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 60.23, H 5.02, N 16.22.

Gef. » 59.85, » 5.41, » 16.11.

Die Amidoverbindung μ -Paraamidophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bräunlichen, kleinen Prismen, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Säuren und Alkalien sich lösen und bei 246° unter Zersetzung schmelzen.

0.1862 g Sbst.: 21.00 ccm N (20° , 776 mm).

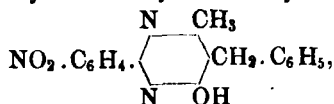
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. N 18.33. Gef. N 18.02.

Das Platindoppelsalz $(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ bildet mikroskopische, gelbe, glänzende Prismen, die leicht in concentrirter heisser Salzsäure sich lösen und bei 275° sich zu zersetzen beginnen.

0.1268 g Sbst.: 0.0282 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 22.42. Gef. Pt 22.24.

μ -Paranitrophenyl-1-methyl-2-benzyl-3-oxypyrimidin,



bildet sich bei 14-tägigem Stehen einer Mischung von salzsaurem Paranitrobenzamidin, Benzylacetessigester und 10 pCt. Natronlauge in äquivalentem Mengenverhältniss nur zum Theil und wird am besten durch Erwärmen der Mischung auf 50 — 60° während einiger Stunden erzeugt. Man fällt durch Ansäuern der alkalisch reagirenden Lösung mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus 60 pCt. Essigsäure um. Lange, feine, gelbliche Nadeln, die leicht in Alkohol, Eisessig, Mineralsäuren und Alkalien sich lösen und bei 264° schmelzen.

0.1421 g Sbst.: 0.3483 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1404 g Sbst.: 16.1 ccm N (24° , 765 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.

Gef. » 66.85, » 5.00, » 12.98.

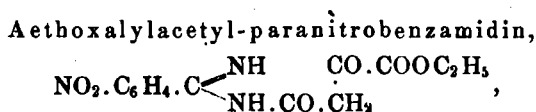
Einwirkung von Oxalessigester auf Paranitrobenzamidin.

Die Wechselwirkung zwischen Paranitrobenzamidin und Oxal-essigester verläuft ungefähr ebenso wie die zwischen letzterem und Benzamidin, die von Pinner in seinem Buche über Imidoäther beschrieben ist.

Lässt man in äquivalenten Mengen ein Gemisch von salzaurem Paranitrobenzamidin, Natronlauge und Oxalessigester zusammenstehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkles Oel ab, das sich allmählich mit Krystallen durchsetzt und schliesslich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Nach zwei Tagen wird abfiltrirt und das Filtrat wiederum stehen gelassen; aus demselben krystallisiren nach einiger Zeit schöne gelbe Prismen der später zu besprechenden Verbindung des Amidins mit 2 Mol. Oxalessigester.

Der Krystallkuchen besteht aus einem Gemisch von Aethoxalylacetylparanitrobenzamidin mit Paranitrophenyloxypyrimidincarbonsäureparanitrobenzamidid, welches durch Wasser leicht in seine Bestandtheile getrennt werden kann.

Bei der Reaction ist ein Ueberschuss von Natronlauge zu vermeiden, sonst entsteht das leicht lösliche Salz der Carbonsäure.

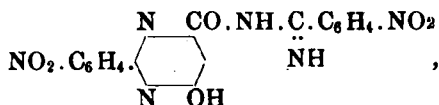


bleibt beim Auskochen des Krystallkuchens mit Wasser in kleinen, braunen Prismen zurück, die bei 205° unter heftiger Zersetzung schmelzen und kaum in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Alkalien und Pyridin löslich sind.

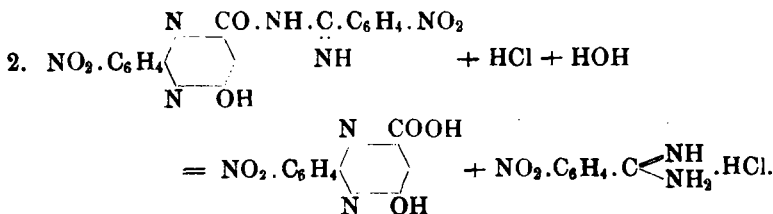
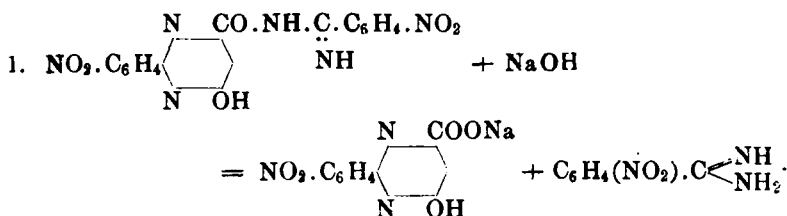
0.1202 g Sbst.: 0.2281 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₃H₁₃O₆N₃. Ber. C 50.81, H 4.23, N 13.68.
Gef. » 50.62, » 4.67, » 13.87.

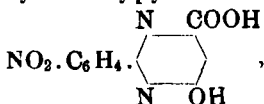
Das μ-Paranitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäureparanitrobenzamidid,



geht beim Kochen des Rohproductes mit Wasser in Lösung und scheidet sich aus derselben beim Erkalten als dunkles Oel ab, das sehr schwer erstarrt und nicht gereinigt werden konnte. Dass aber die Verbindung entsteht, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass aus der wässrigen Lösung Natronlauge Paranitrobenzamidin, Salzsäure dagegen Paranitrophenyloxypyrimidincarbonsäure ausfällt, demnach die Verbindung durch die beiden Reagentien in ihre Componenten gespalten wird.



μ -Paranitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure,



entsteht, wenn man den bei der Einwirkung von Oxaleessigester auf Paranitrobenzamidin entstehenden Krystallkuchen oder die in demselben enthaltenen Verbindungen ca. 24 Stunden in Natronlauge gelöst stehen lässt und dann mit Salzsäure ansäuert. Der so erhaltene voluminöse, schmierige Niederschlag giebt aus Eisessig umkrystallisirt mikroskopische Krystalle, die kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol sich lösen und zwischen 261—262° unter Zersetzung schmelzen.

0.1142 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 772 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.68.

Die Verbindung besitzt rein saure Eigenschaften; sie ist in verdünnten Mineralsäuren nicht löslich; mit Basen giebt sie zwei Reihen von Salzen, je nachdem nur der Carboxylwasserstoff oder gleichzeitig auch der Hydroxylwasserstoff durch Metall ausgetauscht wird. Sie ist demnach den aromatischen Oxyssäuren an die Seite zu stellen.

Das Ammoniumsalz giebt mit fast allen Schwermetallen Niederschläge, welche durch Essigsäure nicht zersetzbar sind.

Basisches Baryumsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3\text{Ba}$, entsteht als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Chlorbarium zu einer ammoniakalischen Sözung der Säure. Das Salz zieht beim Liegen an der Luft Kohlensäure an und ist in heissem Wasser leicht löslich.

0.2006 g Sbst.: 0.1182 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3\text{Ba}$. Ber. Ba 34.59. Gef. Ba 34.64.

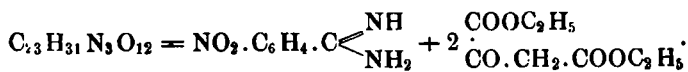
Neutrales Baryumsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3)_2\text{Ba}$, erhält man beim Waschen des basischen Salzes mit verdünnter Essigsäure, wobei ein

Theil in Lösung geht. Der Rückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.2113 g Sbst.: 0.0760 g Ba SO₄.

(C₁₁H₆N₃O₅)₂Ba. Ber. Ba 20.85. Gef. Ba 21.15.

Die oben erwähnten gelben Prismen, welche sich bei der Reaction allmählich abscheiden, sind eine Verbindung von 2 Mol. Oxal-essigester und 1 Mol. Paranitrobenzamidin von der Zusammensetzung



Die Verbindung krystallisirt aus Benzol bei langsamem Verdunsten in kleinen Prismen, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich lösen und bei 128° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

0.1277 g Sbst.: 0.2366 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1247 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 751 mm). — 0.1222 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 766 mm).

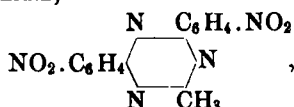
C₂₃H₃₁O₁₂N₃. Ber. C 51.01, H 5.73, N 7.76.

Gef. » 50.53, » 6.11, » 7.82, 7.73.

Auf Zusatz von Alkalien scheidet sie sofort Paranitrobenzamidin ab und das Filtrat enthält nach dem Erwärmen (Zerstören des Oxal-essigesters) reichlich Oxalsäure.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Paranitrobenzamidin.

Kocht man freies Paranitrobenzamidin mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, oder kocht man, nachdem man die äquivalente Menge Natriumacetat hinzugesetzt hat, salzsaures Paranitrobenzamidin mit soviel Essigsäureanhydrid, dass ein dicker Brei entsteht, so erhält man das Bisparanitrophenyl-Methylkyanidin,



und als Nebenproduct in ziemlich beträchtlichen Mengen Acetylparanitrobenzamid.

Zur Isolirung der beiden Körper wird im ersten Falle die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, damit das überschüssige Essigsäureanhydrid in Essigäther verwandelt wird, verdampft und der Rückstand mit Wasser gefällt, die ausgeschiedene Krystallmasse mit Alkohol, worin das Acetylparanitrobenzamid löslich ist, gekocht, filtrirt und das zurückgebliebene Kyanidin aus Eisessig umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Acetylparanitrobenzamid in langen, flachen Nadeln aus. Im zweiten Falle setzt man zu der erkalteten Masse Wasser hinzu, saugt nach 24 Stunden den Niederschlag ab und verfährt dann weiter wie oben angegeben.

Die Reaction verläuft in derselben Weise, wie beim Benzamidin¹⁾.

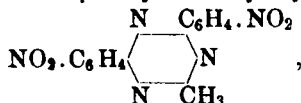
Das Acetylparanitrobenzamid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bildet flache Nadeln, die schwer in Säuren, Benzol, Chloroform, leicht in Natronlauge, Alkohol und Aceton sich lösen und bei 221° schmelzn.

0.1092 g Sbst.: 0.2070 g CO_2 , 0.0400 g H_2O . — 0.1372 g Sbst.: 16.2 ccm N (18° , 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.

Gef. » 51.69, » 4.00, » 13.46.

Bisparanitrophenyl-Methylkyanidin,



bildet gelbe, flache Nadeln, die äusserst schwer in Alkohol, Benzol und Wasser, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig löslich sind und bei 280° schmelzen.

0.1303 g Sbst.: 0.2705 g CO_2 , 0.0430 g H_2O . — 0.1234 g Sbst.: 22 ccm N (17° , 754 mm).

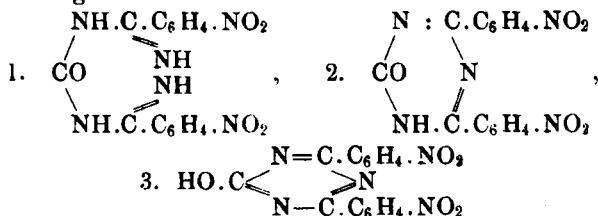
$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_5$. Ber. C 56.97, H 3.26, N 20.77.

Gef. » 56.62, » 3.66, » 20.52.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Paranitrobenzamidin.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Paranitrobenzamidin mit je 4 Mol. Natronlauge und fügt dann $\frac{1}{2}$ Mol. (in Toluol gelöstes) Chlorkohlenoxyd in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln hinzu, so scheidet sich unter Erwärmen eine gelbe, mit dem Toluol eine weiche Masse bildende Substanz ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit 50-procentigem Alkohol zur Befreiung von Toluol gewaschen und mit Alkohol, worin sich ein Theil des Niederschlages löst, gekocht; hiernach wird filtrirt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Nadeln des Bisparanitrophenyl-oxykyanidins. Das Filtrat wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit und der Rückstand ebenfalls aus Eisessig umkrystallisirt, wobei man schön ausgebildete, viereckige, flache, gelbe Prismen des Bisparanitrobenzamidinharnstoffs bekommt.

Die Reaction verläuft in der Weise, dass zuerst ein Harnstoff entsteht, der unter Ammoniakabspaltung und Umlagerung in das Kyanidin übergeht:



¹⁾ Pinner, Imidoäther.

Diparanitrobenzamidinharnstoff, $C_{15}H_{12}N_6O_5$,

bildet gelbe, viereckige, gut ausgebildete, flache Blättchen, die leicht in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Benzol, Aceton, Aether und Ligroin sich lösen und bei 284° unter Zersetzung schmelzen, wobei unter Ammoniakabspaltung sich das Oxykyanidin bildet, dessen Schmelzpunkt oberhalb 305° liegt.

0.1213 g Sbst.: 0.2241 g CO_2 , 0.0400 g H_2O . — 0.1440 g Sbst.: 30 ccm N (22° , 770 mm).

$C_{15}H_{12}N_6O_5$. Ber. C 50.56, H 3.37, N 23.59.

Gef. » 50.39, » 3.66, » 23.91.

Hr. Prof. Dr. Wülfing hatte die Freundlichkeit, den Diparanitrobenzamidinharnstoff krystallographisch zu untersuchen und erhielt dabei folgende Resultate:

Krystallsystem: Tetragonal.

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \text{ OP; } 0 = \{111\} \text{ P.}$$

Die Krystalle bilden gelb gefärbte, nach der Basis entwickelte Blättchen von etwa $\frac{1}{4}$ mm Dicke und 2–4 mm Breite. Diese Blättchen sind meistens flach schüsselförmig gekrümmt und tragen an den Rändern sehr schmale Pyramidenflächen, von denen einige zu Messungen geeignet waren.

	Beob.	Grenzwerthe	Anz. der Mess.	Berechnet
$0:0 = 111:1\bar{1}\bar{1}$	$60^{\circ}58'$	$60^{\circ}54' - 61^{\circ}5'$	8	—
$0:0 = 111:1\bar{1}\bar{1}$	$75^{\circ}10'$	$75^{\circ}6' - 75^{\circ}13'$	4	$75^{\circ}5'$

Optisch einachsig mit leichter Störung des einachsigen Bildes an den Rändern der Blättchen.

Charakter der Doppelbrechung positiv.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Bisparanitrophenyl-Oxykyanidin, $C_{15}H_9N_5O_5$,

bildet gelbe Nadeln, die fast unlöslich in Alkohol, Wasser, Aether, Aceton, Benzol, Ligroin, leicht dagegen in Pyridin und verdünnter Natronlauge löslich sind und bei 305° noch nicht schmelzen. Aus concentrirter Natronlauge krystallisirt das Natriumsalz des Oxykyanidins aus.

0.1120 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 , 0.0303 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 20.6 ccm N (16° , 755 mm).

$C_{15}H_9N_5O_5$. Ber. C 53.09, H 2.65, N 20.64.

Gef. » 52.69, » 3.00, » 20.25.

II.

Versuch zur Darstellung des Orthonitrobenzimidäthers.

In seinen Untersuchungen über Imidoäther giebt Pinner¹⁾ an, dass diejenigen aromatischen Nitrile, bei welchen ein zum Cyan in

¹⁾ Pinner, Imidoäther.

Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom des Kernes statt des Wasserstoffs eine Seitenkette enthält, keine Imidoäther geben. So konnten Orthotolunitril, die Cyanide des *m*- und *p*-Xylols, α -Cyan-naphtalin, *o*-Nitro-*p*-cyantoluol und das *o*-Amido-*p*-cyantoluol in die entsprechenden Imidoäther nicht übergeführt werden. Ich habe nun versucht, aus dem Orthonitrobenzonitril den entsprechenden Imidoäther zu gewinnen und bin zu diesem Zwecke vom *o*-Nitrilanilin ausgegangen, das ich nach der Sandmeyer'schen Methode¹⁾ mit einer kleinen Modification von Müller²⁾ in das Nitril verwandelte.

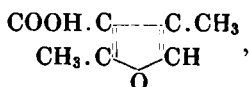
5 g des Nitrils werden in 50 g wasserfreiem Benzol gelöst, 2 g absoluten Alkohols hinzugefügt und 2 g getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Gut verkorkt wurde die Flüssigkeit acht Tage stehen gelassen, es zeigte sich jedoch keine Krystallausscheidung. In einer flachen Schale liess ich nun das Gemisch über Natron und Schwefelsäure stehen; nach dem Verdunsten des Benzols, Alkohols und der Salzsäure blieb ein gelber Körper zurück, der den Schmp. 109° zeigte, also das unveränderte Nitril war. Noch zweimal wurde der Versuch wiederholt, jedoch mit demselben Misserfolg.

Vorstehende Untersuchung ist unter Leitung des Hrn. Geh. Reg.-Rathes Prof. Dr. Pinner ausgeführt worden.

306. Franz Feist: Ueberführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure.

(Eingeg. am 13. Juni 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor acht Jahren³⁾ gelang es mir, die Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) nach zwei Richtungen hin abzubauen. Während die freie Säure mit Brom und Wasser in der Kälte unter Kohlensäureverlust in ein, der Pyrotritisäure isomeres, Furfuranderivat — nämlich 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure,



übergeht, deren Constitution vor einiger Zeit eingehend begründet wurde⁴⁾, wird der Isodehydracetsäureäthylester durch Brom zunächst in ein Monobromderivat verwandelt, welches beim Kochen mit

¹⁾ Diese Berichte 18, 1493 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 28, 151 [1895].

³⁾ Diese Berichte 26, 759 [1893].

⁴⁾ Feist und Molz, diese Berichte 32, 1766 [1899]; B. Widmer, Inaug.-Dissert. Zürich (Leemann) 1901.