

15. Otto Fischer: Notiz über Nikotinsäure aus Pyridin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

R. Laiblin¹⁾, der durch eine gründliche Untersuchung den sicheren Nachweis lieferte, dass die Nikotinsäure als eine Pyridinmonocarbonsäure betrachtet werden muss, versuchte auch eine Synthese dieser Säure durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Pyridin, ohne jedoch zum Ziele zu gelangen.

Auf dem Umwege durch die Pyridinsulfosäure und das Cyanpyridin gelang es mir jedoch, die Carboxylgruppe in das Pyridin einzuführen und dabei eine Pyridinmonocarbonsäure zu erhalten, die identisch ist mit Nikotinsäure.

Pyridinsulfosäure. Das Pyridin, welches im geraden Gegensatz zu Benzol reducirenden Agenzien gegenüber unbeständig ist und andererseits der Einführung elektronegativer Gruppen sehr grossen Widerstand entgegensetzt, lässt sich nur mit Hülfe von sehr hoher Temperatur sulfuriren. Hat doch Koenigs²⁾ bei der Ueberführung von Piperidin in Pyridin ersteres bei 300° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Selbst bei dieser Temperatur musste also Pyridin gegen Schwefelsäure noch beständig sein. Dies bestätigen auch meine Versuche. Man kann getrost Pyridin mit englischer Schwefelsäure 6—8 Stunden auf 300° erhitzen, ohne dass erhebliche Mengen in Sulfosäure übergeführt werden.

Kocht man dagegen die Base mit dem 3—4fachen Gewicht reiner concentrirter Schwefelsäure 30—40 Stunden lang, oder erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren tagelang auf 320—330°, so wird der grösste Theil des Pyridins in eine Sulfosäure übergeführt.

Das Barytsalz derselben, durch Neutralisation mit Barythydrat dargestellt, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die meist zu Würzchen vereinigt sind. Dasselbe ist in Wasser sehr leichtlöslich. Das Salz enthält im lufttrockenen Zustande 4 Moleküle Wasser, die sich durch Erhitzen auf 110° austreiben lassen.

Das getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ba	30.5	30.2 pCt.

Aus dem Barytsalz erhielt ich mit kohlenurem Natron das Natronsalz als kleine, undeutliche Würzchen, sehr leicht löslich in Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 163.

²⁾ Diese Berichte XII, 2341.

Cyanpyridin. Das bei 100° getrocknete Natronsalz wurde mit dem dritten Theil reinen Cyankaliums sorgfältig gemischt und aus einer Retorte im Sandbade destillirt. Es geht dabei zuerst Pyridin über, darauf ein helles Oel, welches meist bereits im Kühler erstarrt, zuletzt destillirt ein hochsiedendes gelbes Oel in geringer Menge. Kohlensaures Ammoniak sowie Cyanammonium bilden sich ebenfalls in geringer Quantität bei dieser Operation.

Das Destillat wurde mit Natronlauge versetzt und mit Aether erschöpft. Der Letztere hinterlässt beim Verdunsten einen Brei von Krystallen, die man durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit und zweckmässig aus Ligroïn umkrystallisirt. In dieser Weise werden schöne, aus zusammengehäuften Nadeln bestehende, weisse Krystallaggregate erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 48 — 49° beobachtet.

	Gefunden	Berechnet
C	69.4	69.2 pCt.
H	3.9	3.8 »
N	27.0	26.9 »

Das Cyanpyridin ist leichtlöslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., etwas schwerer in Ligroïn. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich. Besonders schön krystallisirt dasselbe aus Pyridin. Aus diesem Lösungsmittel werden zolllange, glänzende Prismen erhalten. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Platindoppelsalz bildet concentrisch gruppirte, wenig gelbgefärbte Nadeln, in Wasser ziemlich schwerlöslich.

Nikotinsäure. Das Cyanpyridin wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 110 — 120° leicht verseift. Nach dem Abdampfen der Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Krystallbrei von Salmiak und salzsaurer Nikotinsäure. Wasser scheidet farblose Körner der freien Säure ab. Der grösste Theil der Nikotinsäure bleibt jedoch in der Mutterlauge. Letztere wurde deshalb stark concentrirt und kalt mit etwas essigsaurem Natron versetzt, worauf sich nach mehrstündigem Stehen die Nikotinsäure fast vollständig abschied.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bei 100° getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	58.5	58.53 pCt.
H	4.2	4.06 »

Der Schmelzpunkt wurde bei 228° gefunden. Die Säure sublimirt unzersetzt. Das salzsaure Salz wurde in langen Nadeln erhalten. Bei einem Vergleich dieser so erhaltenen Säure mit aus Chinolin darge-

stellter Nikotinsäure ergab sich kein Unterschied in den Eigenschaften.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen, namentlich aber die Zersetzungen der Pyridinsulfosäure mit Alkalien und Ammoniak zu studiren.

16. K. E. Schulze: Phoron aus Glycerin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Als Produkte der Spaltpilzgährung des Glycerins hat Fitz¹⁾ neben Aethyl- und Butylalkohol namentlich Buttersäure, Capronsäure und äusserst geringe Mengen von normalem Propylalkohol gefunden; später isolirte Freund²⁾ aus dem Destillationsrückstand noch Trimethylenalkohol. Bei einer Wiederholung der Glyceringährung behufs Darstellung einer grösseren Menge Butylalkohols fand ich neben dem gewünschten Produkt noch einen nach der Formel $C_9H_{14}O$ zusammengesetzten Körper. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, waren kurz die folgenden: eine 3 procentige Glycerinlösung wurde durch eine Abwaschung von gutem Rasenheu in Gährung versetzt, die bei einer constanten Temperatur von 37—38° anscheinend völlig normal verlief. Als Nährstoffe dienten phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak und Kali. Die vergohrene Flüssigkeit blieb unabsichtlich während etwa 10 Wochen in gut verschlossenen Ballons stehn und wurde dann erst der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit kohlen-saurem Kalium versetzt, und die Alkoholschicht dann vorsichtig abgehoben, getrocknet und fraktionirt. Aus 3 kg Glycerin erhielt ich 250 g entwässerter Oelschicht, die mir bei der fraktionirten Destillation 5 g Aethylalkohol, 155 g Butylalkohol, 50 g an Zwischenfraktionen, 32 g einer constant bei 218° siedenden Flüssigkeit und endlich einen Rückstand von circa 5 g ergaben.

Die Analysen des bei 218° siedenden Körpers führten zu der Formel eines Phorons $C_9H_{14}O$.

1) 0.2248 g gaben	{	0.1747 g	C = 77.71 pCt. C.
		0.0232 g	H = 10.32 » H.
2) 0.2768 g »	{	0.2159 g	C = 77.99 » C.
		0.0282 g	H = 10.19 » H.
$C_9H_{14}O$ verlangt			78.02 pCt. C und 10.14 » H.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1348; X, 276, 2226; XI, 42, 1890; XII, 474; XIII, 36, 1309.

²⁾ Monatshefte f. Chem. 2, 636—641.