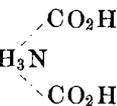


150. W. Königs und R. Geigy: Ueber einige Derivate
des Pyridins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. März.)

Oxypyridinmonocarbonsäure aus Oxychinolinsäure.

Durch Schmelzen von Chinolinsäure, C_5H_3N , mit Kali er-

hielten Königs und Körner¹⁾ eine Oxychinolinsäure; sie erkannten dieselbe verschieden von der Ammonchelidonsäure, welche nach Lieben und Haitinger²⁾ ebenfalls eine Oxypyridindicarbonsäure zu sein scheint.

Diese Verschiedenheit zeigt sich unter Anderm auch in dem Verhalten beider Säuren gegen Wasser bei höherer Temperatur. Während die Ammonchelidonsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 195^o in Kohlensäure und ein Oxypyridin zerfällt, spaltet die Oxychinolinsäure unter denselben Bedingungen nur ein Molekül Kohlensäure ab und geht in eine Oxypyridinmonocarbonsäure über.

Nach dem Erkalten der Röhren, welche sich unter Druck öffnen, findet sich die neue Säure in derben, bräunlich gefärbten Krystallen ausgeschieden, welche sich durch bedeutend geringere Löslichkeit in kochendem Wasser, sowie durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid von der ursprünglichen Säure unterscheiden. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten scheidet sich die Oxypyridinmonocarbonsäure in farblosen Krystallen aus, welche bei 301 bis 302^o unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen und welche mit Eisenchlorid nicht mehr die tiefrothe Färbung der Oxychinolinsäure zeigen, sondern nur mehr eine schwach gelbe Farbe annehmen.

Die Säure erwies sich krystallwasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5NO_3$
C	51.66	51.79 pCt.
H	3.72	3.59 »
N	10.6	10.1 »

Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Eine wässrige Lösung der schwer löslichen Säure wird durch Calcium-, Blei-, Kupferacetat und Silbernitrat nicht gefällt; eine Lösung des

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2152.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1259.

Natronsalzes erzeugt mit Kupfer-, Blei- und Silbersalzen sofort Niederschläge, mit Baryt- und Kalksalzen erst beim Erwärmen. Das Silbersalz ist amorph und in Wasser, auch beim Erwärmen, kaum löslich, die anderen Niederschläge lösen sich in heissem Wasser und krystallisiren beim Erkalten aus. Besonders schön ist das Bleisalz, das sich aus heissem Wasser in weissen krystallwasserhaltigen Nadeln ausscheidet; dasselbe verliert 2 Moleküle Krystallwasser beim Erwärmen auf 160° , ein weiteres halbes Molekül entweicht beim Erhitzen auf 180° ; einige Grade höher erleidet das Salz Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_4NO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$
Pb	40.74	41.20 pCt.

Ein Versuch, durch Kochen von Oxychinolinsäure mit Eisessig Kohlensäure abzuspalten in ähnlicher Weise, wie dies Hoogewerff und van Dorp bei der Chinolinsäure und anderen Polycarbonsäuren des Pyridins gelungen ist, um so zu einer Oxynicotinsäure zu gelangen, blieb ohne den gewünschten Erfolg.

Die aus der Oxychinolinsäure durch Erhitzen mit Wasser erhaltene Säure ist verschieden von den drei bisher dargestellten Oxypyridinmonocarbonsäuren, welche Ost¹⁾ und Bellmann²⁾ aus Romenaminsäure dargestellt und als Derivate der Picolinsäure erkannt haben.

α -Oxypyridin.

Durch Destillation des sauren oxychinolinsauren Silbersalzes, $C_5H_2(OH)\begin{matrix} \nearrow CO_2H \\ \cdot N \\ \searrow CO_2Ag \end{matrix}$, erhielten Königs und Körner (l. c.) eine schön krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 106° , welche sie als das der Oxychinolinsäure zu Grunde liegende Oxypyridin ansprachen; bei Wiederholung des Versuches mit etwas mehr Material, als damals zur Verfügung stand, fanden wir die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigt.

Die Destillation des Silbersalzes wurde im Kohlensäurestrom in einem Verbrennungsrohr ausgeführt, dessen eine Hälfte aus dem Ofen herausragte, nach unten gebogen und mit einer Vorlage in Verbindung war. Das in gelblichen Krystallen erstarrte Destillat wurde aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Nach einigem Stehen scheiden sich aus der erkalteten Lösung weisse, quadratisch gruppirte Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 106 bis 107° lag und sich auch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht änderte; die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

¹⁾ Journ. für pr. Ch. [2], 27, S. 289 und 291.

²⁾ Journ. für pr. Ch. [2], 29, S. 16.

	Gefunden	Ber. für C_5H_5NO
C	63.12	63.15 pCt.
H	5.31	5.26 »
N	14.86	14.73 »

Eine nach der Methode von P. Meyer im Bleibade ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab ebenfalls annähernde Uebereinstimmung mit der Formel C_5H_5NO .

Gefunden	Berechnet
2.80	3.28 pCt.

Das Verhalten des Oxyppyridins gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen ist schon früher (l. c.) angegeben worden. Eine wässrige Lösung des Oxyppyridins giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, beim Kochen trübt sich die Lösung. Silbernitrat erzeugt erst auf Zusatz von Ammoniak einen sehr schwer löslichen Niederschlag; derselbe löst sich in überschüssigem Ammoniak und krystallisirt beim Verjagen des Ammoniaks durch Kochen, schöner bei langsamem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure, aus.

Leitet man in die Lösung von Oxyppyridin in trockenem Aether Salzsäuregas, so scheiden sich weisse Nadelchen aus, die sich sehr schwer in Aether, mit Leichtigkeit aber in absolutem Alkohol lösen; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in weissen Nadeln ab. Eine concentrirte alkoholische Lösung dieses Salzes giebt mit alkoholischer Platinchloridlösung keinen Niederschlag.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des sehr leicht löslichen Oxyppyridins mit Bromwasser, so findet sofort Entfärbung statt und aus der mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasser versetzten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen voluminöse Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren derselben aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle werden lange weisse Nadeln erhalten, welche bei 206 bis 207° schmelzen und sich einige Grade höher zersetzen. Einer Brombestimmung zufolge stellen dieselben ein Dibromoxyppyridin dar:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_2Br_2NO$
Br	63.38	63.24 pCt.

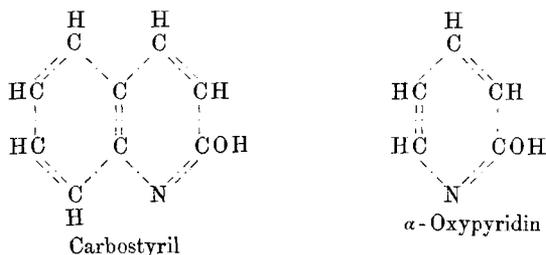
Dasselbe löst sich leicht in Sodalösung und wird durch Säuren wieder ausgefällt; es ist verschieden von dem Dibromoxyppyridin Hofmann's¹⁾, welches in glänzenden Schuppen krystallisirt und beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen. Lässt man die Mutterlauge des Dibromoxyppyridins längere Zeit mit überschüssigem Bromwasser stehen, so nimmt die Lösung auf Zusatz von kohlensaurem Natron eine inten-

¹⁾ Diese Berichte XII, 985.

sive Fluorescenz an und zwar erscheint die Lösung im durchfallenden Licht röthlichgelb, im auffallenden grün gefärbt; setzt man zu derselben Lösung anstatt Soda schweflige Säure, so scheiden sich beim Stehen an der Luft grünlichblaue und schliesslich schmutzibraune Flocken ab.

Das aus der Oxychinolinsäure erhaltene Oxyppyridin ist verschieden von dem Oxyppyridin, welches Ost¹⁾ kürzlich aus der Komenaminsäure, resp. der β -Oxypicolinsäure, dargestellt hat und welches er identisch erkannte mit dem von Lieben und Haitinger (l. c.) aus der Ammonchelidonsäure gewonnenen Produkte. Das letztere schmilzt bei 148°, giebt mit Eisenchlorid eine schwache Gelbfärbung und geht durch Einwirkung von Bromwasser in das Dibromoxyppyridin Hofmann's über.

Da die Bildungsweise unseres Oxyppyridins aus Chinolinsäure völlig analog ist der des Carbostyrils aus der Cinchoninsäure, so ist es wahrscheinlich, dass dasselbe eine ähnliche Constitution besitzt wie das Carbostyryl.



Lässt man diese Parallele mit dem Carbostyryl, dem inneren Anhydrid der *o*-Amidozimmtsäure, gelten, so kann man unser Oxyppyridin als das innere Anhydrid einer noch nicht bekannten ungesättigten fetten δ -Amidosäure betrachten. Bei Oxydation des Carbostyrils mit Chamaeleonlösung erhielten bekanntlich Friedländer und Ostermaier²⁾ nicht etwa α -Oxychinolinsäure, sondern Isatin und Oxalylanthranilsäure. Den gleichen Versuch in der Pyridinreihe anzustellen, fehlte es uns leider an Material.

Pyridindisulfosäure.

L. Hoffmann und Königs³⁾ haben kurz die Bildung einer Disulfosäure des Pyridins durch Erhitzen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure erwähnt. Den früheren Angaben über die Dar-

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie [2], 29, S. 65.

²⁾ Diese Berichte XV, 332.

³⁾ Diese Berichte XVI, 735.

stellung derselben und des gut krystallisirten leicht löslichen Barytsalzes fügen wir einige weitere über das Verhalten der Säure und ihrer Salze hinzu. Die Ausbeute an Barytsalz ist eine sehr reichliche. Das aus den letzten Mutterlaugen resultirende, stark braunroth gefärbte Salz reinigt man zweckmässig in der Weise, dass man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure und wenig Chromsäure kocht, den Ueberschuss an Chromsäure mit schwefliger Säure reducirt, dann einen Ueberschuss von kohlenurem Baryt hinzufügt und das Filtrat einengt.

Die freie Sulfosäure löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, schwer in Eisessig; sie krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung; man erhält sie in weissen Nadelchen, wenn man die Säure in kochender, 50 procentiger Essigsäure löst und dann Eisessig hinzufügt.

Von Salzen stellten wir ausser dem schon früher beschriebenen Barytsalz noch dar das Kalium-, Natrium- und Bleisalz, welche sämmtlich gut krystallisiren, und zwar das Natriumsalz mit 4 Molekülen Krystallwasser, das Bleisalz mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen; beide Salze geben ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf 200° ab.

			$\begin{array}{c} \diagup \text{SO}_3\text{Na} \\ \diagdown \end{array}$		
Gefunden	Ber. für	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	$\begin{array}{c} \diagdown \text{SO}_3\text{Na} \\ \diagup \end{array}$	+ 4 H ₂ O	
Na	16.17		16.25	pCt.	

Das Natronsalz verhält sich gegen Metallsalzlösungen wie das der Pyridinmonosulfosäure ¹⁾ und giebt nur mit Quecksilberoxyd-nitrat einen schwer löslichen Niederschlag, der aus kochendem Wasser krystallisirt.

Die Disulfosäure unterscheidet sich von der Monosulfosäure in ihrem Verhalten gegen Brom. Die letztere geht schon beim Eintropfen von Brom in eine kochende, wässrige Lösung in ein Dibrompyridin vom Schmelzpunkt 164° über, indem die Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure abgespalten wird. Unter denselben Bedingungen bildet sich zwar auch aus der Disulfosäure, resp. ihrem Barytsalz, Schwefelsäure, indessen erhielt man selbst bei mehrstündigem Erhitzen des Barytsalzes mit 3 Theilen Brom auf 160 — 180° nur sehr geringe Mengen einer aus Aether in langen Nadeln krystallisirenden, schwefelfreien, bromhaltigen Substanz, welche bei 160° schmolz und also ebenfalls jenes Dibrompyridin zu sein scheint.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das bei 200° getrocknete Barytsalz der Pyridindisulfosäure bei 130 — 150° kaum ein. Beim Erhitzen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1183.

desselben mit 3 Theilen Phosphorpentachlorid auf 200° findet die Bildung gechlorter Pyridine statt.

Der Inhalt der Röhren, welche sich ohne Druck öffnen, wurde in Eiswasser gegossen zur Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen, wobei starker Geruch nach schwefliger Säure auftrat.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging aus der stark sauren Flüssigkeit in reichlicher Menge ein Oel über, welches im Kühler zu prächtigen, farblosen Krystallen erstarrte; dieselben destilliren unzersetzt bei 180—200° und besitzen einen eigenthümlichen Geruch, sind schwefelfrei, schmelzen schon bei Handwärme und bestehen einer Chlorbestimmung zufolge aus einem Gemenge von Di- und Trichlorpyridin. Sie fangen schon bei 100° an zu sublimiren, sind schwer löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin.

Bringt man diese Krystalle mit Quecksilberchlorid¹⁾ oder Cadmiumchlorid in 50 pCt. alkoholischer Lösung zusammen, so entstehen schön krystallisirte Niederschläge; der mit Quecksilberchlorid erhaltene löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt aus 50 pCt. Alkohol in prächtigen, glänzenden Nadeln.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50% Alkohol wurde aus dem Gemenge ein in atlasglänzenden Blättern krystallisirender Körper erhalten, der bei 48° schmilzt und nahezu die Zusammensetzung eines Trichlorpyridins besass.

	Gefunden		Ber. für C ₅ H ₂ NCl ₃
	I.	II.	
C	33.08	—	32.88 pCt.
H	—	—	1.09 »
Cl	—	57.40	58.35 »

Das Trichlorpyridin besitzt kaum mehr basische Eigenschaften. Aus der Mutterlauge desselben wurde ein bei 66—67° schmelzender Körper erhalten, der in Nadeln krystallisirt, dessen Menge aber nicht mehr zu einer Analyse ausreichte.

¹⁾ Auch das Pyridin giebt selbst in stark verdünnter (z. B. $\frac{1}{1000}$) wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid eine krystallisirende, schwer lösliche Verbindung, welche sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten in langen, weissen Nadeln ausscheidet; ebenso entsteht bei derselben Verdünnung mit Cadmiumchlorid nach mehrstündigem Stehen eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser wie die Quecksilberchloridverbindung verhält. Auch mit Quecksilberjodid giebt Pyridin eine aus heissem Alkohol in schönen, weissen Nadelchen krystallisirende Verbindung. Sehr schwer löslich ist ferner der Niederschlag, den Phosphorwolframsäure in einer sauren Lösung von Pyridin hervorruft.

Versuche, das Pyridin durch Erhitzen mit Phosphor- und Antimonpentachlorid direkt zu chloriren, führten zu andern, ebenfalls kristallisirten Produkten, die noch nicht eingehender untersucht wurden.

Das Studium dieser Körper, sowie der Produkte, welche aus Pyridindisulfosäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Cyankalium und Alkalien bei höherer Temperatur entstehen, möchten wir uns vorbehalten.

151. Gotthold Prausnitz: Ueber das β -Lacton der Metanitrophenylmilchsäure.

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

(Eingegangen am 14. März.)

Nachdem es Einhorn¹⁾ gelungen war, durch Behandlung der Orthonitrophenylbrompropionsäure mit Sodalösung das β -Lacton der Orthonitrophenylmilchsäure zu isoliren, schien es von Interesse zu untersuchen, ob in der Reihe der aromatischen Substanzen die Existenz von nitrirten β -Lactonen abhängig sei von der Stellung der Nitrogruppen im Kern dieser Verbindungen. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Baeyer überliess es mir Hr. Einhorn, diese Frage an den Derivaten der Metanitrozimmtsäure zu prüfen und ich erlaube mir in Folgendem, die gefundenen Resultate mitzuthellen.

Metanitrophenyl- β -brompropionsäure.

Diese Substanz wurde durch Addition von Bromwasserstoff an die Metanitrozimmtsäure dargestellt; welche letztere sich nach der Perkin'schen Reaction durch Condensation des Metanitrobenzaldehyds mit Essigsäureanhydrid und trockenem essigsauren Natron leicht gewinnen lässt und schon von R. Schiff²⁾ und Tiemann u. Oppermann³⁾ erhalten worden ist. Bei meinen Darstellungen der Nitrozimmtsäure wandte ich auf 120 g Aldehyd 180 g Essigsäureanhydrid und 80 g trocknes Natriumacetat an und erhitzte die Substanzen in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 8 Stunden bei 170 bis 180° im Oelbade. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, von wenig gebildetem Harz abfiltrirt und die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt, der weisse Niederschlag colirt

1) Diese Berichte XIII, 2208.

2) Diese Berichte XI, 1782.

3) Diese Berichte XIII, 2060.