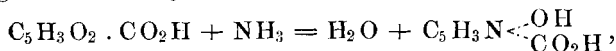


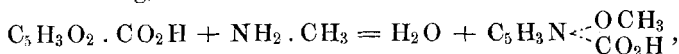
524. H. von Pechmann: Ueber die Cumalinsäure.
Synthese von Pyridinderivaten. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.
(Eingegangen am 25. October*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

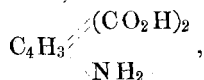
In der vorstehenden Mittheilung wurde gezeigt, dass die Cumalinsäure in Form ihrer Aether durch die Einwirkung von Ammoniak mit Leichtigkeit in 1-4-Oxynicotinsäure,



durch die Einwirkung von primären Basen aber in die sauren Aether dieser Verbindung,

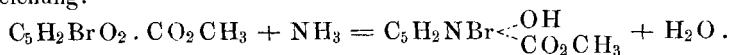


verwandelt werden kann. Es wurde ferner nachgewiesen, dass bei diesen Reaktionen die intermediäre Bildung von in einzelnen Fällen leicht fassbaren Additionsprodukten stattfindet, welche als die Derivate einer zweibasischen Amidosäure, der Cumalaminsäure,



aufgefasst werden müssen und durch Wasserabspaltung glatt in Oxy-
pyridincarbonensäuren übergehen.

In viel höherem Grade als die Aether der Cumalinsäure besitzen die Aether der Bromcumalinsäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{BrO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche leicht durch Einwirkung von Brom auf die Cumalinsäure gewonnen werden kann, die Neigung, sich mit Ammoniak und primären Basen zu Pyridinderivaten zu verbinden, indem dieselben direkt, ohne dass das Auftreten von Zwischenprodukten beobachtet wurde, in die Aether einer Bromoxy-
pyridincarbonensäure übergehen im Sinne der Gleichung:



Die Stellung des Bromatoms in dieser Säure, welche als Brom-1-4-Oxynicotinsäure angesprochen werden muss, ist unbekannt.

Bromcumalinsäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{BrO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Zur Darstellung dieser Säure erwärmt man eine mit etwas Jod versetzte Mischung von 10 Theilen fein gepulverter Cumalinsäure, 30 Theilen Eisessig und 12 Theilen Brom auf dem Wasserbade bis nach plötzlich eintretender, reichlicher Bromwasserstoffentwicklung das

*) Siehe Seite 2380.

Brom verschwindet, was in der Regel nach 10—15 Minuten der Fall ist. Aus dem Reaktionsprodukt scheidet sich nach längerem Stehen die neue Verbindung in harten Krystallkrusten ab, welche abgesaugt, mit Eisessig abgespült und auf einer Thonplatte getrocknet werden. Die Substanz ist schon in diesem Zustande für die weitere Verwendung tauglich. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man zuerst aus Aether, dann in nicht zu grossen Quantitäten sehr vorsichtig aus 80—90° heissem Wasser um, und erhält auf diese Weise farblose, glänzende Nadeln vom Habitus der Benzoësäure.

	Ber. für $C_6H_3BrO_4$	Gefunden
C	32.9	33.05 pCt.
H	1.4	1.4 »
Br	36.5	36.4 »

Schmelzpunkt 176°. Die Säure ist in kleinen Portionen fast unzersetzt destillirbar. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. In kaltem Wasser ist sie nahezu unlöslich, ziemlich leicht in heissem; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Verbindung von äusserst stechendem Geruch. Gegen Alkalien verhält sie sich wie die Cumalinsäure, indem sie dadurch in eine andere, gelbe Salze bildende Säure umgewandelt wird; beim Kochen liefert sie ein noch nicht weiter untersuchtes Zersetzungsprodukt. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische oder alkoholische Lösung der Säure fällt ein farbloses, krystallinisches Salz aus, welches in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber, essigsäurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul krystallinische Niederschläge giebt; bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniak wird es verharzt. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Säure sehr beständig. Der Austausch des Broms gegen andere Atomgruppen ist nicht gelungen.

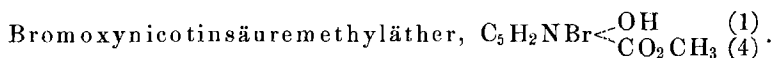
Bromcumalinsäuremethylether, $C_5H_3BrO_2 \cdot CO_2CH_3$.

Sättigt man eine Lösung der gebromten Säure in der doppelten Menge Holzgeist in der Hitze mit Salzsäuregas, so scheidet sich der gebildete Aether nach einiger Zeit in farblosen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist entstehen derbe, prismatische Nadeln, welche bei 134° schmelzen und unzersetzt destilliren.

	Ber. für $C_6H_7BrO_4$	Gefunden
C	36.1	36.1 pCt.
H	2.2	2.3 »
Br	34.3	34.1 »

Der Aether ist nicht in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol und Benzol löslich. In Alkalien und kohlen-sauren Alkalien

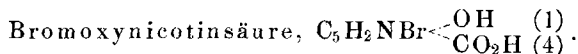
unlöslich, geht er bei längerer Berührung damit in Lösung unter Bildung einer neuen Säure, deren Salze gelb gefärbt sind.



Trägt man den fein gepulverten Aether der Bromcumalinsäure allmählich in 2 Theile concentrirten Ammoniaks ein, so entsteht eine schwach gefärbte Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit obige Verbindung in Form einer aus farblosen Nadeln bestehenden, kompakten Krystallmasse abscheidet. Ein kleiner Theil dieses Aethers wird durch überschüssiges Ammoniak weiter verseift und kann durch Säuren aus der Mutterlauge abgeschieden werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol bildet er asbestartig glänzende, biegsame Nadeln, welche bei 221—222^o schmelzen.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₇ H ₆ NBrO ₃	I.	II.
C	36.2	36.2	— pCt.
H	2.6	2.5	— »
N	6.0	6.2	6.5 »
Br	34.5	34.1	— »

Der Aether ist unlöslich in kalten Lösungsmitteln, in der Hitze wird er von Wasser, Alkohol und Eisessig aufgenommen. Während ihm basische Eigenschaften abgehen, verhält er sich wie ein Phenol, indem er aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt, aus der Lösung in Ammoniak schon beim Kochen unverändert abgeschieden wird. Das Brom kann durch alkoholisches Kali nicht entfernt werden.



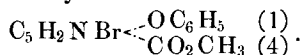
Versetzt man eine alkalische Lösung des eben beschriebenen Aethers mit starker Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines basischen Salzes, welches nach einiger Zeit freiwillig wieder in Lösung geht; durch Ansäuern fällt die gebromte Säure in Form feiner Nadelchen aus. Schneller gelingt die Verseifung durch Kochen mit Natronlauge.

Die Säure ist dimorph. Aus ihrer Lösung in heissem Wasser krystallisirt sie bei schnellem Abkühlen in langen, dünnen Nadeln, die beim Kochen mit einer zu ihrer Lösung ungenügenden Menge Wasser in stark lichtbrechende, rhombische Täfelchen übergehen; in dieser Form gewinnt man die Verbindung auch bei langsamem Erkalten ihrer wässrigen Lösung.

Ber. für $C_6 H_4 N Br O_3$	Gefunden
C 33.0	33.4 pCt.
H 1.8	2.3 »
N 6.5	6.2 »
Br 36.7	36.8 »

Schmelzpunkt 296°. Die Säure ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in Aether, Alkohol, Eisessig. Ihre wässrige Lösung giebt beim Kochen mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag.

Bromphenoxy nicotinsäuremethyläther,



Versetzt man nach einer früheren Mittheilung Cumalinsäuremethyläther in alkoholischer Lösung mit Anilin, so scheiden sich nach einigen Augenblicken reichliche Mengen gelber Nadeln ab, welche durch Addition von Anilin an den Cumalinsäureäther entstanden sind. Dieselben sind als der saure Aether der Cumalanilidsäure zu betrachten und gehen durch Austritt von Wasser und gleichzeitiger Verseifung in Phenoxynicotinsäure über. Die Einwirkung von Anilin auf Bromcumalinsäureäther verläuft unter denselben äusseren Erscheinungen, in dem nach kurzer Zeit in farblosen Nadeln ausfallenden Körper liegt aber nicht eine dem oben genannten Additionsprodukt entsprechende Verbindung, sondern bereits der die Elemente eines Moleküles Wasser weniger enthaltende Bromphenoxy nicotinsäureäther, als welcher er nach Analogie mit den sauren Aethern der Oxynicotinsäure angesehen werden muss, vor. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die neue Verbindung in weissen, stark glänzenden Nadeln, die bei 183.5° schmelzen und unzersetzt destilliren.

Ber. für $C_{13} H_{10} N Br O_3$	Gefunden
C 50.6	50.4 pCt.
H 3.2	3.8 »
N 4.5	4.7 »
Br 26.0	25.8 »

Der Aether ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser und besitzt einen eigenthümlichen, an faules Obst erinnernden, lange haftenden Geruch. Er ist unlöslich in Säuren und Alkalien. Durch Erwärmen mit Natronlauge und Alkohol wird er leicht zu Bromphenoxy nicotinsäure verseift.