

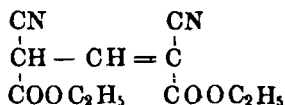
## 210. G. Errera: Ueber Pyridinderivate aus Cyanessigester.

(Eingegangen am 5. Mai.)

In einer im Novemberhefte der *Gazetta chimica italiana* 1897 veröffentlichten Abhandlung habe ich eine Reihe von Substanzen beschrieben, die ich damals als Derivate der Glutaconsäure auffasste. In einer späteren Mittheilung, die ich vor Kurzem an die Redaction der *Gazetta chimica* einsandte, erkannte ich an, dass einige dieser Verbindungen eine abweichende Structurformel besitzen und als Pyridinderivate aufzufassen sind.

Die in den Proceedings of the Chemical Society und im Auszug in dem Chemischen Centralblatt veröffentlichten Arbeiten von Ruhemann über denselben Gegenstand veranlassen mich, in diesen Berichten eine kurze Mittheilung meiner Versuche erscheinen zu lassen.

$\alpha, \gamma$ -Dicyanlutaconsäureester,



23 g Natrium werden in einem geräumigen, mit Rückflaskühler verbundenen Kolben in 500 g absolutem Alkohol gelöst, zu der abgekühlten Lösung ein Gemisch von 56.5 g Cyanessigsäureester und 30 g Chloroform zugesetzt. Da in der Kälte die Einwirkung nur sehr langsam vor sich geht, erhitzt man auf dem Wasserbad; das Gemisch beginnt sich roth zu färben, alsbald tritt eine sehr heftige Reaction ein, wobei sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge Kochsalz und anderer, in Alkohol schwer löslicher Natriumverbindungen abscheidet. Nachdem die Masse etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt worden ist, fügt man  $\frac{1}{2}$  L Alkohol hinzu, lässt erkalten und filtrirt. Aus der stark concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten eine gelb gefärbte Natriumverbindung, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Ausbeute etwa 25 g.

Die aus Wasser krystallisirte Verbindung enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche sie bei  $100^\circ$  verliert.

$\text{NaC}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.25, Na 7.82, N 9.52.

Gef. » 12.07, » 7.67, » 9.47.

Der Natriumdicyanlutaconsäureester bildet hellgelbe, glänzende Nadeln, die in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, beim Erhitzen leicht löslich sind und bei etwa  $265^\circ$  schmelzen.

Die Calciumverbindung krystallisirt aus Wasser in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln mit vier Molekülen Krystallwasser.

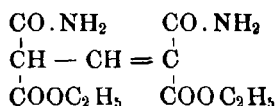
$(\text{NaC}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. CaO 6.87,  $\text{H}_2\text{O}$  12.37.  
Gef. » 6.78, » 12.20.

Beim Versetzen einer warmen wässrigen Lösung des Natriumdicyanglutaconsäureesters mit Salzsäure entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, der aus Benzol in glänzenden, goldgelben Blättern krystallisirt und sich als reiner Dicyanglutaconsäureester erwies.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 55.93, H 5.08, N 11.86.  
Gef. » 55.52, » 5.59, » 11.59.

Der Dicyanglutaconsäureester schmilzt bei 178—179°, ist in Benzol auch beim Kochen wenig, in Alkohol leicht löslich, aber in Berührung mit diesem Lösungsmittel zersetzlich.

Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters,



In der That, die gelben Nadeln, die sich aus einer alkoholischen Lösung des Esters beim Erkalten abscheiden, liefern bei der Analyse 1—2 pCt. Kohlenstoff zu wenig, und beim Kochen mit Weingeist verwandeln sie sich in eine neue Substanz, die aus der kochenden Flüssigkeit in Gestalt eines flockigen weissen Niederschlages krystallisirt.

Die neue Verbindung, von der intensiv gelb gefärbten Mutterlauge befreit und mit Alkohol gewaschen, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ . Ber. C 48.53, H 5.88, N 10.29.  
Gef. » 48.45, » 6.02, » 10.37.

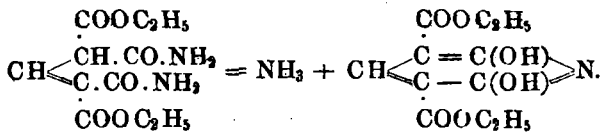
und ist aus Dicyanglutaconsäureester durch Addition von zwei Molekülen Wasser entstanden.

Sie ist als das symmetrische Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters aufzufassen, ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, oder sehr schwer löslich, krystallisirt in weissen Nadelchen oder Blättchen und verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Verhalten des Amids gegen Schwefelsäure und Natronlauge. Löst man das Amid in concentrirter Schwefelsäure auf, so entwickeln sich merkliche Wärmemengen, Ammoniak wird abgespalten und aus der Lösung kann durch Wasser eine Verbindung gefällt werden, die mit dem 2.6-Dioxydinicotinsäureester von Guthzeit<sup>1)</sup> identificirt wurde. Krystalle aus Wasser, Alkohol oder Benzol; Schmp. 199°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2801.

$C_{11}H_{13}NO_6$ . Ber. C 51.76, H 5.10, N 5.49.  
Gef. » 51.92, » 5.26, » 5.39.



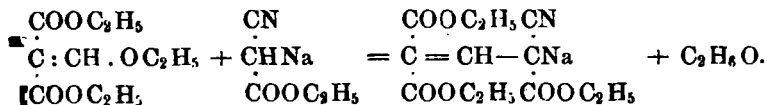
Das Natriumsalz, aus dem Ester mit der berechneten Menge Natronlauge dargestellt, krystallisirt aus Wasser mit zwei Molekülen Krystallwasser, die es bei  $130^\circ$  verliert.

$C_{11}H_{12}NO_6Na + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  11.50, Na 7.35, N 4.47.  
Gef. » 11.55, » 7.29, » 4.39.

Dasselbe Salz entsteht direct aus dem Amid, wenn man die Verbindung mit einem Molekül Natriumhydrat in wässriger Lösung bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt. Nach Guthzeit enthält das Natriumsalz bei  $110-120^\circ$  getrocknet  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser.

Diese Mononatriumverbindung wird aus den wässrigen, kalt gesättigten Lösungen unverändert durch Natronlauge gefällt; dieses Verhalten steht in besserem Einklange mit der Oxyketo-, als mit der Dioxy-Formel des Esters.

Darstellung des Dioxydinicotinsäureesters aus dem Condensationsproducte des Aethoxymethylenmalonsäureesters mit dem Cyanessigester. — Molekulare Mengen von alkoholischem Natriumcyanessigester und Aethoxymethylenmalonsäureester, nach Claisen's <sup>1)</sup> Angaben dargestellt, werden gemischt; die Natriumverbindung löst sich bald, und die Flüssigkeit färbt sich unter beträchtlicher Erwärmung dunkelroth. Einige Stunden wird die Mischung stehen gelassen, nachher der Alkohol im Wasserbade ziemlich vollständig abgetrieben. Der Rückstand, ein rother Syrup, löst sich leicht in Wasser, und aus der Lösung wird durch Salzsäure eine ölige Verbindung gefällt, welche nicht analysirt wurde, aber ohne Zweifel nach folgender Gleichung entstanden ist.

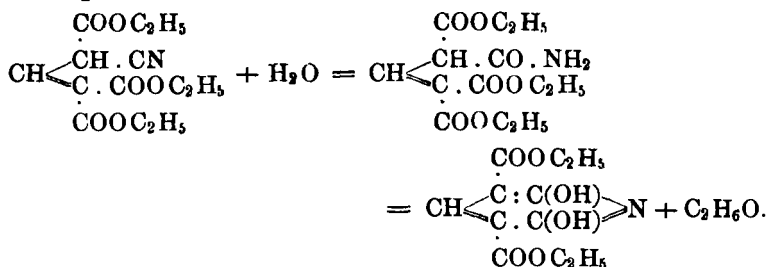


Die Verbindung, der nach ihrer Bildung der Name Cyancarboxylglutaconsäureester zukommt, ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, sehr schwer in Wasser löslich.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 297, 75.

Sie wurde in alkoholhaltigem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag bildete, dessen Menge beim Erkalten bis zur Bildung eines dicken Breies zunahm. Aus dem mit alkoholhaltigem Wasser gewaschenen, in warmem Wasser aufgenommenen und mit Salzsäure in Ueberschuss zersetzten Salz wurde eine Substanz erhalten, die, aus Weingeist umkrystallisirt, die sämtlichen Eigenschaften des Dioxydinicotinsäureesters zeigte.

Ihre Entstehung aus dem vorigen Condensationsproducte durch Wasseraddition und Alkoholabspaltung findet nach der folgenden Gleichung statt:



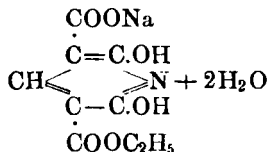
#### Dioxydinicotinsäuremonoäthylester.

Kocht man den Dioxydinicotinsäureester oder das Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters mit zwei Moleküle Natriumhydrat enthaltendem Wasser, so erfolgt klare Lösung, und die stark eingeeengte Flüssigkeit gerinnt beim Erkalten zu einer gelblichen Masse. Dieselbe wurde mit Essigsäure zersetzt, und die hierbei ausfallende krystallinische Verbindung sofort mit der Pumpe filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_6\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.63, Na 8.07, N 4.91.

Gef. » 12.65, » 8.37, • 4.90.

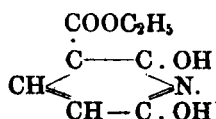
Die neue Verbindung, der nach ihrer Entstehung und Zusammensetzung die Formel



zukommt, ist das Mononatriumsalz des Dioxydinicotinsäuremonoäthylesters; die geronnene Masse die Dinatriumverbindung, aus welcher Essigsäure oder Salzsäure nur ein Natriumatom herausnehmen.

Das Mononatriumsalz ist in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, beim Erhitzen leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Die trockne Substanz ist beständig; die feuchte zersetzt sich nach und nach unter Blaufärbung, leichter wenn sie nicht völlig rein ist.

## 2, 6 - Dioxypyridin - 3 - carbonsäureester ,



Das vorige Salz löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure; aus der Lösung wird durch Wasser eine krystallinische Verbindung gefällt, die nicht näher untersucht wurde und in welcher die zugehörige freie Säure ohne Zweifel vorliegt. Die Säure verliert schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure; der Niederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der neue Körper, der seiner Entstehung nach als 2,6-Dioxypyridin-3-carbonsäureester aufzufassen ist, löst sich wenig in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol; aus Benzol scheiden sich harte prismatische Krystalle ab, aus Alkohol farblose Nadeln, die bei 179° unter Gasentwicklung und Rothfärbung schmelzen. Die trockne Substanz gab folgende Analysenzahlen.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$ . Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.  
Gef. » 53.00, » 5.03, » 7.72.

Das Natriumsalz, welches aus einer warmen, wässrig-alkoholischen Lösung durch Natronlauge gefällt wird, ist ein schwer lösliches, farbloses, krystallinisches Pulver. Die Substanz ist wasserfrei und wurde für die Analyse bei 140° getrocknet, wobei sie aber kaum an Gewicht verlor.

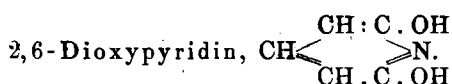
$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$ . Ber. Na 11.22. Gef. Na 11.29.

Eine Acetylverbindung, die nicht krystallisirt erhalten und daher nicht näher untersucht wurde, entsteht beim Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid und beim Vertreiben des überschüssigen Anhydrids durch Erwärmen auf 150—160°.

Bromdioxypyridincarbonsäureester,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrNO}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Aus einer lauwarmen wässrigen Lösung des Dioxypyridincarbonsäureesters schlägt Bromwasser eine weisse Substanz nieder, welche sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Natriumbisulfid fällt aus dieser Lösung unter Entfärbung das Bromsubstitutionsproduct, das man aus Weingeist umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die, im Capillarrohr auf ca. 200° erhitzt, schwarz zu werden beginnen und sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzen.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrNO}_4$ . Ber. Br 30.53, N 5.34.  
Gef. » 30.47, » 5.68.

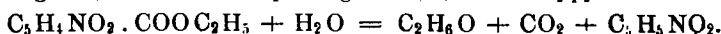


Dasselbe entsteht beim Kochen des Dioxyppyridincarbonsäureesters mit einem Ueberschuss (3 Mol.) von Natriumhydrat, in Wasser gelöst. Die, schwer lösliche Natriumverbindung des Esters, welche anfangs sich abscheidet, geht nach und nach in Lösung; und die stark eingeeengte, erkaltete und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, wobei sich ein schwach grau gefärbter Niederschlag abscheidet; 2 g aus 4 g des Esters.

Das sehr leicht zersetzliche Product wird vorsichtig aus Wasser umkrystallisirt; man erhält so gelbliche kleine Krystalle, welche ungefähr bei 195° schmelzen. Die Analyse des lufttrocknen Präparates ergab:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ . Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.  
Gef. » 53.93, » 4.77, » 12.72.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel eines aus dem Ester unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung entstandenen Dioxyppyridins überein:



Das 2,6-Dioxyppyridin, identisch mit jenem von Ruhemann direct aus Dioxydinicotinsäureester beim Kochen mit concentrirter Salzsäure dargestellten, löst sich leicht in heissem, bedeutend schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Benzol, Ligroin, Chloroform. Sehr leicht löst es sich in Alkalien mit gelber Farbe, und in Säuren farblos. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich sehr schnell, schon in der Kälte, unter Abscheidung eines grünlichen, in Säuren unlöslichen Pulvers, das aber von Alkalien und Ammoniak mit grünbläulicher Färbung aufgenommen wird. Dieselbe Färbung entsteht, wenn man Filtrirpapier mit der Lösung des Dioxyppyridins befeuchtet und an der Luft trocknen lässt; die Haut wird braun gefärbt. Die wässrige Lösung reducirt Silbersalze und giebt mit Eisenchlorid eine violettbraune Färbung, nachher eine braune Fällung.

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in überschüssiger verdünnter Salzsäure in schönen, farblosen, durchsichtigen Nadeln ab, wobei ein Theil der Base in das gelbe Oxydationsproduct übergeht. Die Nadeln verlieren, der Luft ausgesetzt, ihren Glanz und schmelzen bei etwa 193° mit Gasentwicklung. Die Chlorbestimmung der im Exsiccator über Natriumhydrat getrockneten Substanz ergab:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 24.07. Gef. Cl 24.51.

Messina. Universitätslaboratorium, Mai 1898.