

Über α -Cyanpyridin

von

Dr. Hans Meyer.

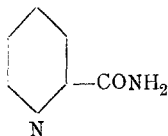
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Vor einigen Monaten habe ich über ein Verfahren berichtet,¹ welches die bequeme Darstellung von Säurechloriden der Pyridinreihe ermöglicht. Es wurde schon in derselben Studie die Absicht ausgesprochen, vermittelt dieser reactionsfähigen Körperclassen weitere, bisher unzugängliche Pyridinderivate aufzusuchen.

Den ersten Schritt in dieser Richtung bilden Versuche, die Nitrile des Pyridins zu gewinnen; ein Theil der in dieser Richtung erzielten Resultate soll im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Darstellung von Picolinsäureamid.



Das Picolinsäureamid wurde zuerst von mir² durch Erhitzen von Picolinsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak in Einschmelzröhren dargestellt. Später hat Engler an Stelle des alkoholischen wässrigen Ammoniak verwendet.³

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

² Monatshefte für Chemie, 15, 172 (1894).

³ B., 27, 1786 (1894).

Viel bequemer und mit weit besserer Ausbeute an reinem Amid lässt sich die Substanz aus Picolinsäurechlorid erhalten. Das Chlorid wird ohne besondere Kühlung in überschüssiges, concentrirtes, wässriges Ammoniak eingetragen und, sobald Lösung eingetreten ist, die ammoniakalische Flüssigkeit wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, nach dessen Verjagung das Picolinsäureamid sofort vollkommen rein als rasch erstarrende Krystallmasse erhalten wird. Zieht man es vor, vom Ester der Picolinsäure auszugehen, so ist es durchaus nicht nothwendig, denselben zu isolieren. Man leitet Salzsäuregas in die siedende Lösung von einem Theile Picolinsäure in vier Theilen absolutem Äthylalkohol, bis der zuerst ausfallende Niederschlag ($\text{HCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$) sich wieder gelöst hat, dampft im Kohlen säurestrom auf das halbe Volumen ein und lässt erkalten. Die Lösung, welche den Picolinsäureester in Form seines Chlorhydrates enthält, wird nun direct in kalt gehaltenes, concentrirtes, wässriges Ammoniak eingetragen, in verschlossener Flasche unter wiederholtem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, hierauf zur Lösung von ausgeschiedenem Salmiak mit Wasser verdünnt und, wie oben angegeben, mit Chloroform extrahiert.¹

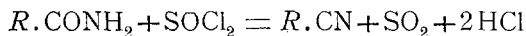
Überführung von Picolinsäureamid in α -Cyanpyridin.

Die Umwandlung von Säureamiden in die correspondierenden Nitrile mittels Thionylchlorid ist bereits Michaëlis und Siebert² beim Acetamid, Propionamid, Benz- und *m*-Nitrobenzamid gelungen. Auch in der Pyridinreihe versagt dieses treffliche Reagens nicht, nur sind leider die Ausbeuten nicht

¹ Auch was die präparative Darstellung der Picolinsäure selbst, sowie auch aller anderen im Wege über die Kupfersalze zu isolierenden Pyridincarbonensäuren anbelangt, lässt sich durch einen einfachen Kunstgriff eine sehr wesentliche Vereinfachung erzielen. Das betreffende Kupfersalz wird nämlich in Salzsäure gelöst und in diese saure Lösung zur Zersetzung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Fügt man noch ein wenig Bleicarbonat zu, so fällt das Schwefelkupfer sehr rasch und vollständig nieder, und das vollkommen farblose Filtrat liefert nach dem Concentriren die betreffende Pyridincarbonensäure in Form des Chlorhydrats, welches zu den meisten Umwandlungen der Säure als Ausgangsmaterial dienen kann.

² Annalen, 274, 312 (1893).

besonders befriedigend, da die Reaction nicht ausschließlich nach der Gleichung



verläuft. Nimmt man die Operation in der l. c. beschriebenen Weise im offenen Kölbchen vor, so ist der Reactionsverlauf infolge der Unlöslichkeit des primär entstehenden salzsauren Picolinsäureamids in Thionylchlorid ein sehr träger; es entsteht ein grüner Farbstoff und viel Harz, und die Ausbeuten an Nitril sind sehr gering. Bessere Resultate wurden beim Arbeiten im Einschmelzrohre erhalten, indem beim Erhitzen des Säureamids mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge von SOCl_2 auf 90 bis 100° die zuerst gebildete, feste, grüne Masse bald in Lösung gieng und bereits nach einigen Stunden alles Säureamid umgewandelt war. Der bei der Reaction infolge der Bildung von gasförmiger Salzsäure und schwefliger Säure entwickelte starke Druck macht beim Arbeiten große Vorsicht nothwendig, auch erscheint Materialverlust durch Springen einzelner Röhren nicht zu vermeiden. Es soll daher noch weiter versucht werden, durch Variation der Versuchsbedingungen einen glatteren Reactionsverlauf auch bei Anwendung offener Gefäße zu erzwingen.

Der dunkel gefärbte, zähflüssige Inhalt der erhitzten Röhren wurde durch Absaugen von überschüssigem Thionylchlorid befreit, mit kaltem Wasser aufgenommen und von wenig unlöslichem Harze getrennt. Nun wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fractioniert, wobei fast alles bei 200 bis 220° übergeht. Am Schlusse der Destillation zeigen sich im Kolbenhalse und in der Kühlröhre geringe Mengen von Krystallen.¹ Das farblose Destillat wird nunmehr mit der dreifachen Menge wasserfreien Äthers versetzt und umgerührt. Dadurch werden noch geringe Mengen der oben erwähnten Krystalle abgeschieden. Man filtrirt, verjagt den Äther und destillirt nochmals. Die Flüssigkeit siedet jetzt constant bei 212 bis 215° (uncorr.) und besitzt einen angenehmen, sehr intensiven Geruch, der an Benzaldehyd

¹ Schmelzpunkt 188° .

und Cumarin erinnert. Die Substanz bleibt selbst im Kältemische lange Zeit flüssig. Durch langsames Verdunsten lassen einer ätherischen Lösung wurden indes einmal Krystalle erhalten, und nun gelang es, durch Impfen den ganzen Vorrath an der Substanz zum Erstarren zu bringen.

Der Körper stellt — wie durch die weiter unten gegebenen analytischen Daten erhärtet wurde — das erwartete α -Cyanpyridin dar. Dasselbe krystallisiert aus wenig Äther in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 26° , siedet unzersetzt bei 212 bis 215° und ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Des angenehmen Geruches dieses Nitrils ist schon Erwähnung gethan worden. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht löslich, sie besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, liefert indes noch ein Platin- und ein Golddoppelsalz.

Chloroplatinat des α -Cyanpyridins. Dasselbe scheidet sich nach kurzer Zeit in Form orangerother Kryställchen aus, wenn die Lösung des Cyanpyridins in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt wird. Ziemlich schwer löslich in Wasser, zeigt die Substanz keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Das Salz wurde aus verdünnter HCl umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet.

0.272 g gaben nach dem Glühen 0.084 g Platin.

In 100 Theilen:




Berechnet für		Gefunden
Pt.	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{CN.HCl} \end{array} \right)_3 \text{PtCl}_4$	31.6
	31.5	

Aurat des α -Cyanpyridins. Vermischt man die salzsaure Lösung des Nitrils mit Goldchloridlösung, so fällt sofort ein hellgelber Krystallbrei aus, welcher aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde. Glänzende citronengelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure. Die Substanz schmilzt unzersetzt, nach vorhergehendem Sintern, bei 190° . Zur Analyse wurde bei 100° im Trockenkasten

getrocknet, wobei die Krystalle matt wurden und annähernd die einem Molecüle Wasser entsprechende Gewichtsabnahme erfuhren.

0·187 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen beim Glühen 0·0828 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
		
	CN·HCl·AuCl ₃	
Au		
	44·3	44·3
		Gefunden

Bei dieser Gelegenheit wurden auch zu Vergleichszwecken die Golddoppelsalze der Picolinsäure, des Picolinsäureamids und des α -Aminopyridins dargestellt.

Das Goldsalz der Picolinsäure bildet glänzende, strohgelbe Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser; es schmilzt bei 200° und zersetzt sich bei 204° unter stürmischer Gasentwicklung.

Das Goldsalz des Picolinsäureamids sintert bei circa 215°, schmilzt aber erst bei sehr viel höherer Temperatur. Es bildet ein schwerlösliches hellgelbes Krystallpulver.

Das α -Amidopyridin endlich bildet ein schwerlösliches Goldsalz, das aus starker Salzsäure in langen, granatrothen, glänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 231° schmelzen.

Verseifung des α -Cyanpyridins.

Erhitzt man α -Cyanpyridin mit concentrirter Salzsäure zwei Stunden lang im Einschmelzrohre auf 120°, so ist nach dem Erkalten im Rohre die Ausscheidung einer großen Menge farbloser Krystallnadeln (*A*) zu constatieren, von welchen abgesaugt wurde. Die salzsaure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, die zurückbleibende Krystallmasse in Wasser gelöst, mit Kaliumacetat versetzt und auf 70° erwärmt. Zusatz von Kupferacetatlösung bewirkte alsbald die Ausscheidung der charakteristischen blauvioletten Krystalle des picolinsäuren Kupfers. Die in der salzsauren Flüssigkeit schwerlöslichen Krystalle *A* erwiesen sich als reiner Salmiak.

Der glatte Verlauf der Verseifung wurde durch eine quantitative Bestimmung des nach der Gleichung:



zu erwartenden Ammoniaks constatirt.

0.352 g krystallisiertes Cyanpyridin wurden mit überschüssiger Salzsäure im Einschmelzrohre verseift, das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen und nach dem Versetzen mit überschüssiger Kalilauge das Ammoniak abdestillirt, in gemessener Schwefelsäure aufgefangen und mit Methylorange als Indicator titirt.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	16.4	16.5

Die Darstellung auch der übrigen Cyanpyridine auf dem angegebenen Wege ist in Angriff genommen; durch Reduction der Cyangruppe dürften sich dieselben in die primären Basen und weiterhin in Pyridinalkohole etc. verwandeln lassen. Das Studium der entsprechenden Reactionen behalte ich mir vor.