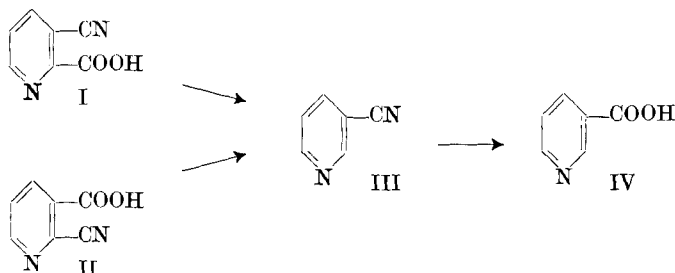


## 57. Über die Eigenschaften der Nitrile der Chinolinsäure

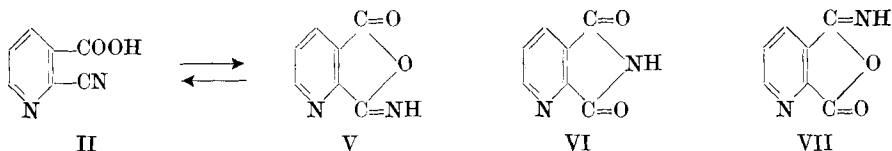
von S. Fallab und H. Erlenmeyer.

(20. I. 51.)

Bei vergleichenden Untersuchungen über die Eigenschaften strukturähnlicher Verbindungen kamen wir im Verlaufe von synthetischen Arbeiten in der Pyridinreihe zu dem unerwarteten Resultat, dass die Strukturformel I, die für die aus dem Chinolinsäuredichlorid gebildete Cyan-pyridincarbonsäure in der Literatur<sup>1)</sup> angegeben wird, nicht mit unseren experimentellen Befunden in Einklang zu bringen ist.



Die dadurch notwendig gewordenen und von uns durchgeführten Versuche ergaben, dass diese Unstimmigkeit mit der Tatsache in Zusammenhang steht, dass sowohl aus der 3-Cyan-pyridincarbonsäure-(2) (I) als auch aus der 2-Cyan-pyridincarbonsäure-(3) (II) bei der Decarboxylierung das Nicotinsäurenitril (III) gebildet wird, aus dem bei der Verseifung Nicotinsäure (IV) entsteht. Wir vermuten, dass sich die unerwartete Entstehung des Nicotinsäurenitrils durch eine Decarboxylierungsreaktion aus der 2-Cyan-pyridincarbonsäure-(3) (II) durch das Vorliegen einer tautomeren Form V erklärt, aus der sich leicht über das isomere Chinolinsäureimid (VI) die Verbindung VII bildet<sup>2)</sup>.



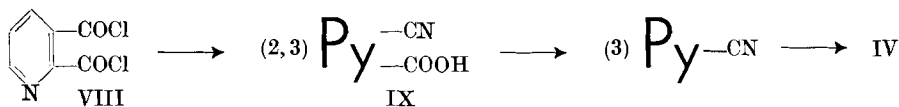
<sup>1)</sup> Scheiber & Knothe, Ber. **45**, 2256 (1912).

<sup>2)</sup> Über ähnliche Atomverschiebungen zwischen o-Substituenten in der Phthalsäurereihe siehe: Meyer & Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie II, S. 585; Scholl & Neuberger, M. **33**, 517 (1912).

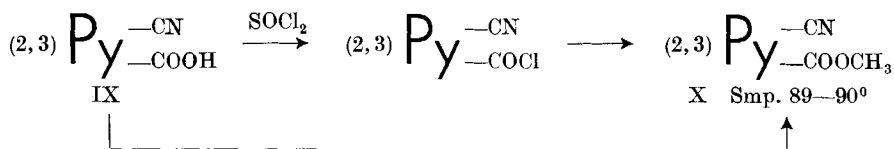
VII stellt die tautomere Form der 3-Cyan-pyridincarbonsäure-(2) (I) dar, die sich bei höherer Temperatur durch  $\text{CO}_2$ -Abgabe am leichtesten aus dem Gleichgewicht entfernt.

Im folgenden berichten wir über die in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuche.

Die erwähnte Cyan-pyridincarbonsäure haben *Scheiber & Knothe*<sup>1)</sup> aus Chinolinsäuredichlorid (VIII) mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung gewonnen. Die Säure IX fällt beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die alkalische Lösung in weissen Nadeln vom Smp.  $175\text{--}176^\circ$  aus. Auf Grund des Abbaus zur Nicotinsäure wurde der Verbindung die Struktur einer 3-Cyan-pyridincarbonsäure-(2) (I) zugeschrieben.



Die uns im Zusammenhang mit den ursprünglich geplanten Synthesen interessierende Überführung dieser Cyan-pyridincarbonsäure IX in ihr Säurechlorid liess sich nicht in präparativer Weise durchführen. Wir erhielten nur in kleinen Mengen ein aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $60\text{--}62^\circ$  kristallisierendes Präparat, das mit Methanol zu einem bei  $89\text{--}90^\circ$  schmelzenden Methylester umgesetzt werden konnte. Der gleiche Methylester X wurde andererseits durch direkte Methylierung der Säure IX mit Diazomethan gewonnen.



Von einem zweiten für unsere Arbeiten interessanten Ausgangsprodukt, dem Chinolinsäure- $\beta$ -monomethylester, gibt *A. Kirpal*<sup>2)</sup> an, dass es in geringer Ausbeute als Nebenprodukt bei der Alkoholyse des Chinolinsäureanhydrids mit Methanol gebildet wird.

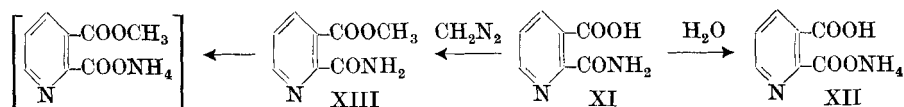
Wir versuchten bei unseren präparativen Arbeiten einen anderen Weg. Die leicht zugängliche  $\alpha$ -Chinolinaminsäure (XI) lässt sich schon durch Kochen mit Wasser in das saure Ammoniumsalz der Chinolinsäure (XII) überführen<sup>3)</sup>. Wir überprüften nun die entsprechende Reaktion mit dem Methylester der  $\alpha$ -Chinolinaminsäure (XIII), der aus der Säure XI mit Diazomethan zu erhalten war. Jedoch erwies sich bei diesem Derivat die partielle Verseifung der Carbonamidgruppe als nicht durchführbar. Es wurde entweder das Ausgangsmaterial

<sup>1)</sup> *Scheiber & Knothe*, Ber. **45**, 2256 (1912).

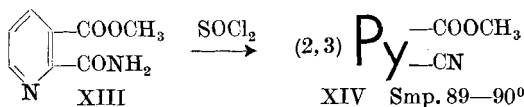
<sup>2)</sup> *A. Kirpal*, M. **27**, 364 (1906).

<sup>3)</sup> *A. Philips*, A. **288**, 255 (1896).

zurück erhalten oder unter stärkeren Verseifungsbedingungen Chinolinsäure gebildet.



Sehr überraschend war nun das Ergebnis einer anderen Reaktion, die wir mit diesem durch die Formel XIII wiederzugebenden Ester durchführten.



Durch Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  liess sich eine Entwässerung der Säureamidgruppe bewirken. Es resultierte ein Cyan-pyridincarbon-säure-methylester XIV, der nun überraschenderweise die gleichen Eigenschaften zeigte wie der aus der *Scheiber & Knothe*'schen Säure IX erhaltene Ester X vom Smp. 89—90°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate zeigte keine Depression. Sie stimmten auch in ihrem UV.-Absorptionsspektrum überein (Fig. 1).

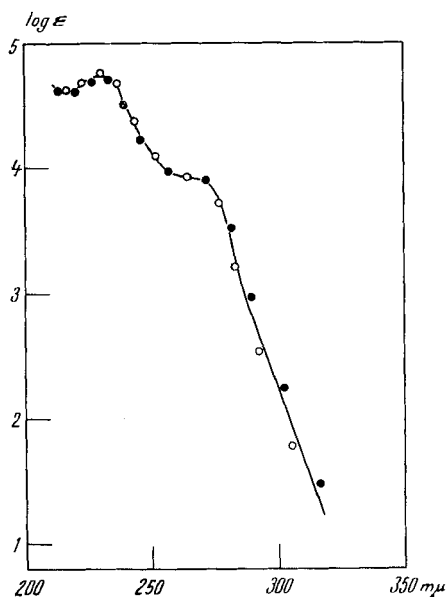


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektren in Äthanol.

○ Cyan-pyridincarbon-säure-methylester X    ● Cyan-pyridincarbon-säure-methylester XIV

Dieser unerwartete Befund lässt im Hinblick auf die in der Literatur über die Ausgangsstoffe angegebenen Strukturbeweise zwei Deutungen zu:

1. Die aus Chinolinsäure-dichlorid gewonnene Cyan-pyridincarbonensäure ist in Wirklichkeit 2-Cyan-pyridincarbonensäure-(3), und der von *Scheiber & Knothe*<sup>1)</sup> angegebene Konstitutionsbeweis ist falsch, oder die 2-Cyan-pyridincarbonensäure-(3) lagert sich bei der Decarboxylierung in 3-Cyanpyridin (= Nicotinsäurenitril) um.

2. Die von *Scheiber & Knothe*<sup>1)</sup> beschriebene Cyan-pyridincarbonensäure hat die angegebene Konstitution einer 3-Cyan-pyridincarbonensäure-(2), und die von uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung des bei 89–90° schmelzenden Methylesters XIV benutzte  $\alpha$ -Chinolinaminsäure (XI) hat die „reziproke“ Struktur, und es ist deren später zu erwähnender Konstitutionsbeweis falsch.

Für die Aufklärung dieser Widersprüche war es wichtig, die zu der angeführten Cyan-pyridincarbonensäure IX mit unbestimmter Verteilung der beiden Substituenten auf die 2- und 3-Stellung die isomere, d. h. in bezug auf die Stellung der Substituenten reziproke Cyan-pyridincarbonensäure herzustellen.

Mit der  $\alpha$ -Chinolinaminsäure (XI) als Bezugsverbindung lässt sich eine insofern gesicherte Synthese dieser isomeren Cyan-pyridincarbonensäure durchführen, als die zur Cyangruppe umgebildete Carboxylgruppe der Chinolinaminsäure verschieden ist von der Carboxylgruppe, die bei der Synthese des Methylesters XIV vom Smp. 89–90° zur Ausbildung der CN-Gruppe verwendet wird.

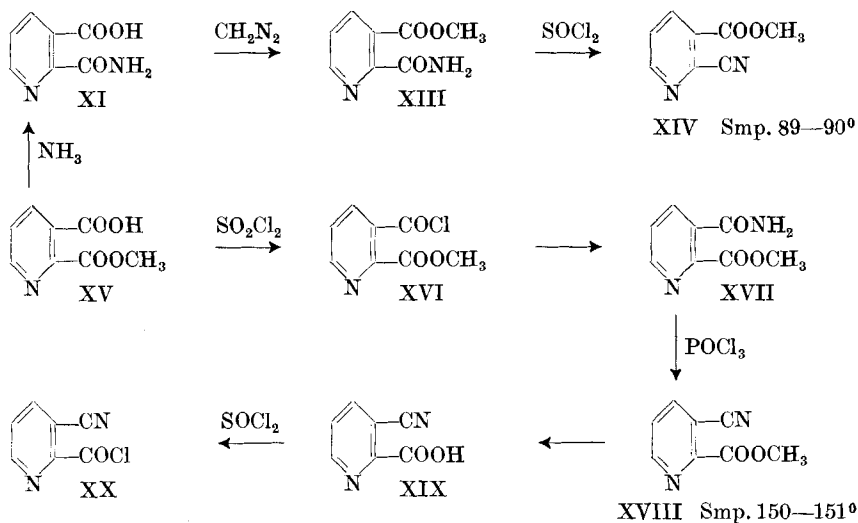
Ausgehend vom Chinolinsäure- $\alpha$ -monomethylester (XV) (die  $\alpha$ -Stellung der Estergruppe ist durch die Überführung in die  $\alpha$ -Chinolinaminsäure (XI) belegt)<sup>2)</sup> liess sich durch Umsetzung des Säurechlorids XVI<sup>3)</sup> in der Kälte mit gesättigter ätherischer  $\text{NH}_3$ -Lösung Pyridincarbonensäure-methylester-(2)-carbonamid-(3) (XVII) gewinnen. Entwässerung mit Phosphoroxychlorid führte zum gesuchten stellungsisomeren Cyan-pyridincarbonensäure-methylester XVIII vom Smp. 150–151°. Die Verseifung dieses Esters mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung lieferte eine Cyan-pyridincarbonensäure XIX vom Smp. 184°, die in ihren Reaktionen ein wesentlich anderes Verhalten zeigte als die nach *Scheiber & Knothe* dargestellte Säure IX. Mit Thionylchlorid lieferte sie spielend das Säurechlorid XX, das durch Umsetzung mit Methylalkohol in der Kälte wieder den ursprünglichen Methylester XVIII ergab.

<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> *A. Kirpal*, M. **20**, 767 (1899); **21**, 959 (1900), hatte längere Zeit in Unkenntnis der Umesterung des Chinolinsäure- $\alpha$ -monomethylesters bei der Decarboxylierung die beiden Halbestere der Chinolinsäure verwechselt und sich dann im Hinblick auf die von *A. Philips*, A. **288**, 255 (1896), beschriebene Überführung in  $\alpha$ -Chinolinaminsäure für die Struktur eines  $\alpha$ -Monomethylesters entschlossen.

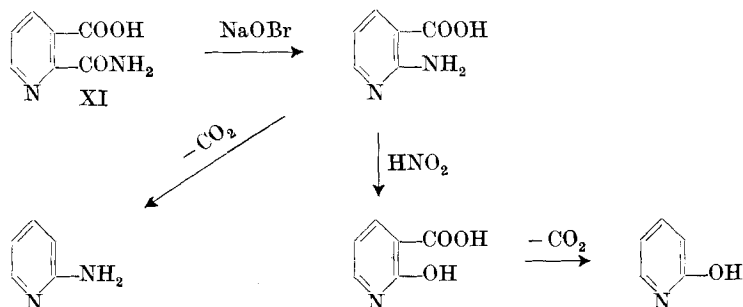
<sup>3)</sup> *H. Meyer*, M. **22**, 580 (1901).

Es war nun noch zu entscheiden, welchem von den beiden Isomeren, denen auf Grund älterer Literaturangaben die Struktur einer 3-Cyan-pyridincarbonsäure-(2) zugeschrieben wäre, diese Konstitution wirklich zukommt.



Der Konstitutionsbeweis des Isomeren IX von *Scheiber & Knothe*<sup>1)</sup> stützt sich, wie schon erwähnt, auf die Tatsache, dass bei der Decarboxylierung dieser Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt und anschließende Verseifung des entstehenden Nitrils Nicotinsäure entsteht.

Die Struktur der von uns dargestellten isomeren Cyan-pyridincarbonsäure XIX lässt sich, wie aus der Synthese hervorgeht, auf  $\alpha$ -Chinolinaminsäure zurückführen<sup>2)</sup>, deren Konstitution durch *Hofmann'schen* Säureabbau zur  $\alpha$ -Aminonicotinsäure bewiesen ist.



Die Konstitution der  $\alpha$ -Aminonicotinsäure ist weiterhin, wie aus dem Schema ersichtlich ist, durch Überführung in  $\alpha$ -Aminopyridin

<sup>1)</sup> Loc. cit.

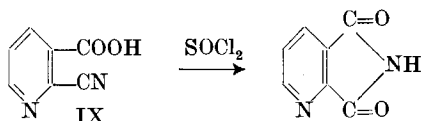
<sup>2)</sup> A. Philips, loc. cit.

und  $\alpha$ -Oxypyridin belegt. Zur Entscheidung zwischen den erwähnten Alternativen decarboxylierten wir die beiden isomeren Cyan-pyridincarbonsäuren IX vom Smp. 175–176° und XIX vom Smp. 184° und fanden, dass die von uns dargestellte Cyan-pyridincarbonsäure vom Smp. 184° (XIX) in Phenanthren als Lösungsmittel schon bei 120° decarboxylierte, währenddem das nach *Scheiber & Knothe* über das Chinolinsäuredichlorid gewonnene Isomere vom Smp. 175–176° (IX) erst bei 180°, und zwar zögernd, CO<sub>2</sub> abgibt.

Sehr überraschend war nun, dass sich bei der Decarboxylierung dieser beiden isomeren Säuren IX und XIX jedesmal Nicotinsäurenitril gebildet hatte, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identifiziert wurde.

Der mit einer solchen Reaktion verbundene ungewöhnliche Austausch zwischen –CN und –COOH wird, wie einleitend vermerkt, verständlich durch die Annahme, dass ein Austausch zwischen =O und =NH über das Chinolinsäureimid erfolgt<sup>1)</sup>.

Ein entsprechender Hinweis für diese Art von Gleichgewichten in der Pyridinreihe ist aus der Beobachtung zu entnehmen, dass bei unseren bereits erwähnten Versuchen zur Darstellung des Säurechlorids der 2-Cyan-pyridincarbonsäure-(3) (IX) durch Einwirkung von Thionylchlorid unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Isomerisierung erfolgt und mehrheitlich das gut isolierbare Chinolinsäureimid gebildet wird.



Nimmt man diese Deutung der Decarboxylierungsversuche an, so würde daraus somit folgen, dass der Strukturbeweis, den *Scheiber & Knothe*<sup>2)</sup> für die aus Chinolinsäuredichlorid gewonnene Cyan-pyridincarbonsäure ausführen, nicht beweiskräftig ist.

Für die Zuordnung der Strukturen kann die deutliche Differenz in der Decarboxylierungstemperatur als Hinweis ausgewertet werden, indem die Labilität der Carboxylgruppe in der 2-Stellung in Stickstoffheterocyclen durch zahlreiche Beobachtungen belegt ist. Nach unseren Untersuchungen wäre demnach die bei 120° decarboxylierende Säure XIX vom Smp. 184° als 3-Cyan-pyridincarbonsäure-(2) zu formulieren, während der erst über 180° decarboxylierenden Säure IX vom Smp. 175–176° die Struktur einer 2-Cyan-pyridincarbonsäure-(3) zukommt. Mit dieser Deutung steht im Einklang die Bildung der 2-Cyan-pyridincarbonsäure-(3) aus der „ $\alpha$ -Chinolinsäure“.

<sup>1)</sup> Eine Umlagerung gleicher Art muss auch für die Bildung des Phtalimids aus der o-Cyan-benzoesäure angenommen werden.

<sup>2)</sup> Loc. cit.

Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Cyan-pyridincarbonsäurechlorid. 2 g Cyan-pyridincarbonsäure IX wurden mit überschüssigem Thionylchlorid 24 Stunden am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten (Badtemperatur 80—90°). Darauf wurde das Thionylchlorid im Vakuum entfernt und der Rückstand mit warmem Ligroin ausgezogen. Der grösste Teil blieb ungelöst zurück und konnte als Chinolinsäureimid identifiziert werden. Aus dem Ligroin kristallisierten ca. 100 mg lange, weisse Nadeln vom Smp. 60—62°.

50 mg des Säurechlorids wurden mit 5 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol übergossen, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und das überschüssige Methanol abgedampft. Der mit KHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisierte Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Methylester X kristallisierte aus Alkohol in weissen Nadeln vom Smp. 89—90°.

Cyan-pyridincarbonsäure-methylester X. 2,1 g Cyan-pyridincarbonsäure IX wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 2,5 g Diazomethan in 80 cm<sup>3</sup> Äther gegeben. Nach 12 Stunden wurde vom ungelösten Bodenkörper abdekantiert und der Äther bei 20° im Vakuum abgedampft. Ausbeute 1,8 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol war der Methylester analysenrein; Smp. 89—90°; Misch-Smp. mit über das Säurechlorid erhaltenem Ester: 89—90°.

Zur Analyse wurde 6 Stunden bei 30° und 0,001 mm Hg über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

4,738 mg Subst. gaben 10,32 mg CO<sub>2</sub> und 1,62 mg H<sub>2</sub>O

2,640 mg Subst. gaben 0,394 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 745 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,26 H 3,73 N 17,28%

Gef. „ 59,43 „ 3,82 „ 17,04%

Pyridin-carbonsäuremethylester-(3)-carbonamid-(2) (XIII). 6 g  $\alpha$ -Chinolinaminsäure (XI) wurden in einer Aufschlammung von 150 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol bei Zimmertemperatur unter Rühren zu 5 g Diazomethan in 200 cm<sup>3</sup> Äther gegeben. Nach Stehen über Nacht wurde die rote Lösung bei 20° im Vakuum eingedampft und der Rückstand in warmem Benzol aufgenommen. Aus dem Benzol kristallisierten 4,4 g roher Ester. Zur Analyse wurde dreimal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert (Smp. 114—116°) und 7 Stunden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 0,001 mm Hg und 20° getrocknet.

4,620 mg Subst. gaben 9,05 mg CO<sub>2</sub> und 1,71 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 53,33 H 4,48% Gef. C 53,46 H 4,14%

2-Cyan-pyridin-carbonsäuremethylester-(3) (XIV). 2 g Pyridin-carbonsäure-methylester-(3)-carbonamid-(2) (XIII) wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der anfänglich gebildete dicke, breiige Niederschlag ging gegen Ende der Reaktion vollständig in Lösung. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung übergossen und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformrückstand bestand aus 1,3 g eines dunkelbraunen Öls. Nach längerer Zeit kristallisierte beim Anreiben mit Methanol eine Substanz, die sich mit dem Ausgangsmaterial als identisch erwies. Mit warmem Äther konnten ferner 650 mg eines braunen, nicht kristallisierenden Öls extrahiert werden, das wir chromatographisch zerlegten. Benzol eluierte 150 mg, die in langen weissen Nadeln kristallisierten; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 89—90°. Misch-Smp. mit über das Chinolinsäuredichlorid gewonnenem Nitril 89—90°.

Zur Analyse wurde 8 Stunden über KOH bei 0,1 mm Hg und 20° getrocknet.

4,603 mg Subst. gaben 9,99 mg CO<sub>2</sub> und 1,51 mg H<sub>2</sub>O

2,350 mg Subst. gaben 0,364 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 737 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,26 H 3,73 N 17,28%

Gef. „ 59,23 „ 3,67 „ 17,20%

Pyridin-carbonsäuremethylester-(2)-carbonamid-(3) (XVII). 4 g Chinolinsäure- $\alpha$ -monomethylester (XV) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid bis zur vollstän-

<sup>1)</sup> Schmelzpunkte auf dem Kofler-Block bestimmt, unkorrigiert.

digen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt<sup>1)</sup>. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurde der Rückstand in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung gab man unter Umschütteln zu 100 cm<sup>3</sup> einer bei 0° gesättigten ätherischen Ammoniaklösung. Der ausgefallene Niederschlag wurde sofort abgesaugt und, um das mitgefallene Ammoniumchlorid zu entfernen, mit Eiswasser nachgewaschen. Ausbeute 3,2 g. Aus Alkohol Nadeln vom Smp. 126–128°.

Zur Analyse wurde 12 Stunden über KOH bei 0,01 mm Hg und 20° getrocknet.

3,000 mg Subst. gaben 0,407 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 750 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 15,55% Gef. N 15,44%

3-Cyan-pyridin-carbonsäuremethylester-(2) (XVIII). 4,3 g Pyridin-carbonsäuremethylester-(2)-carbonamid-(3) (XVII) wurden mit 30 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und mit Soda neutralisiert. Das Nitril kristallisierte direkt aus der wässrigen Lösung in schönen glänzenden Blättchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser Smp. 150–151°.

Zur Analyse wurde 16 Stunden über KOH bei 0,01 mm Hg und 20° getrocknet.

4,494 mg Subst. gaben 9,72 mg CO<sub>2</sub> und 1,45 mg H<sub>2</sub>O

3,320 mg Subst. gaben 0,508 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 740 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59,26 H 3,73 N 17,28%

Gef. „ 59,03 „ 3,61 „ 17,30%

3-Cyan-pyridin-2-carbonsäure (XIX). 0,86 g 3-Cyan-pyridin-carbonsäuremethylester-(2) (XVIII) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung 20 Minuten in einem Wasserbad von 85° erwärmt, und dann in die noch warme Lösung SO<sub>2</sub> eingeleitet. Beim Neutralpunkt kristallisierten 0,5 g Säure in feinen Nadelchen vom Smp. 184°. Das Natriumsalz kristallisierte mit einer Molekel Wasser in Blättchen vom Smp. 260–262°.

Zur Analyse wurde 6 Stunden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 0,001 mm Hg und 60° getrocknet.

4,990 mg Subst. gaben 0,652 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 736 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na·H<sub>2</sub>O Ber. N 14,89% Gef. N 14,74%

3-Cyan-pyridin-carbonsäurechlorid-(2) (XX). 0,5 g 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) (XIX) wurden mit überschüssigem SOCl<sub>2</sub> bis zur vollständigen Lösung (ca. 3 Stunden) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Entfernung des überschüssigen SOCl<sub>2</sub> im Vakuum erstarrte der ölige Rückstand in langen Prismen; aus Ligroin 0,41 g Blättchen vom Smp. 85–87°.

Zur Identifizierung des Säurechlorids wurden 100 mg desselben in der Kälte mit 5 cm<sup>3</sup> Methanol übergossen, eine halbe Stunde stehengelassen und darauf das überschüssige Methanol abgedampft. Der mit Soda neutralisierte Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert und der kristallisierte Chloroformauszug aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom Smp. 150–151°; Misch-Smp. mit 3-Cyan-pyridin-carbonsäuremethylester-(2) 150–151°.

Decarboxylierung der 2-Cyan-pyridin-carbonsäure-(3) (IX). 200 mg über den Methylester gereinigte 2-Cyanpyridin-carbonsäure-(3) (IX) wurden im Kragenkölbchen auf 180° erwärmt. Bei 175–180° trat CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Der Rückstand wurde im Vakuum (20 mm Hg) sublimiert. Es schied sich grosse Prismen vom Smp. 46–47° ab; Misch-Smp. mit Nicotinsäurenitril 46–47°.

Die zurückbleibende Schmelze wurde in Chloroform aufgenommen und mit konz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten HCl-Extrakte wurden 5 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten, dann im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig warmem Wasser aufgenommen und filtriert. Aus dem dunkelbraunen Filtrat wurde mit Kupferacetat ein blaugrünes Kupfersalz erhalten. In dessen wässrige Aufschlammung wurde H<sub>2</sub>S eingeleitet und vom ausgefallenen CuS abfiltriert. Das Filtrat hinterliess im Vakuum einen kristallinen Rückstand, aus dem bei 90–100° und 0,1 mm Hg weisse Nadeln vom Smp. 230° sublimierten; Misch-Smp. mit Nicotinsäure 230°.

<sup>1)</sup> H. Meyer, M. 22, 580 (1901).



Decarboxylierung der 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) (XIX). 500 mg 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) (XIX) wurden im Kragenkölbchen während 1 Stunde auf 180–200° erwärmt. (Bei einem zweiten Decarboxylierungsversuch in Phenanthren als Lösungsmittel trat schon bei 120° CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein.) Im Vakuum sublimierten in der Wärme aus dem Rückstand Prismen vom Smp. 46–47°; Misch-Smp. mit Nicotinsäure-nitril 46–47°. Die Schmelze wurde wie oben aufgearbeitet. Im Hochvakuum sublimierten weisse Nadeln vom Smp. 230°; Misch-Smp. mit Nicotinsäure 230°.

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Chemischen Anstalt der Universität Basel (E. Thommen, V. Grieder).

Die UV.-Absorptionsspektren wurden von Herrn P. Zoller, Organisch-Chemische Anstalt, mit einem Beckman-Spektrophotometer aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Scheiber & Knothe haben eine Cyan-pyridincarbonsäure hergestellt, für die sie die Struktur einer 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) angeben. Die Tatsache, dass sowohl diese Verbindung als auch, wie wir fanden, die von uns synthetisierte reziproke Cyan-pyridincarbonsäure bei der Decarboxylierung Nicotinsäurenitril ergeben, macht die angeführte Strukturangabe unsicher. Aus Experimenten wird abgeleitet, dass bei der Decarboxylierung der 2-Cyan-pyridin-carbonsäure-(3) über tautomere Formen ein =O/=NH-Austausch erfolgt. Dadurch wird wahrscheinlich, dass die von Scheiber & Knothe beschriebene Säure vom Smp. 175–176° als 2-Cyan-pyridin-carbonsäure-(3) und die von uns gewonnene isomere Verbindung vom Smp. 184° als 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) zu formulieren ist.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

---

## 58. Zur Kenntnis des 2-Oxy-4-amino-pyridins

von J. Bäumler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer.

(20. I. 51.)

Die Beeinflussung des aromatischen Bindungssystems durch eine Carboxyl- oder eine Nitrogruppe als Substituenten lässt sich vergleichen mit der Wirkung, die N als Ringglied auf das CH-System des Pyridinrings ausübt.

In diesem Sinne kann eine ähnliche Elektronenverteilung in dem Rest I der Verbindungen II–V vermutet werden. Wir haben zur Überprüfung dieser Vorstellung bereits früher<sup>1)</sup> Verbindung III hergestellt und untersucht. Im folgenden berichten wir über die Synthese

---

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer, B. Prijs, E. Sorkin & E. Suter, Helv. **31**, 988 (1948).