

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Derivate der Isonicotinsäure sowie über das gamma-Aminopyridin und das gamma-Methylpyridylketon

Bertelsmann, Heinrich Wilhelm

1895

a. Darstellung der Isonicotinsäure aus Dipyridyl und Dipyridin

[urn:nbn:de:bsz:31-273744](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273744)

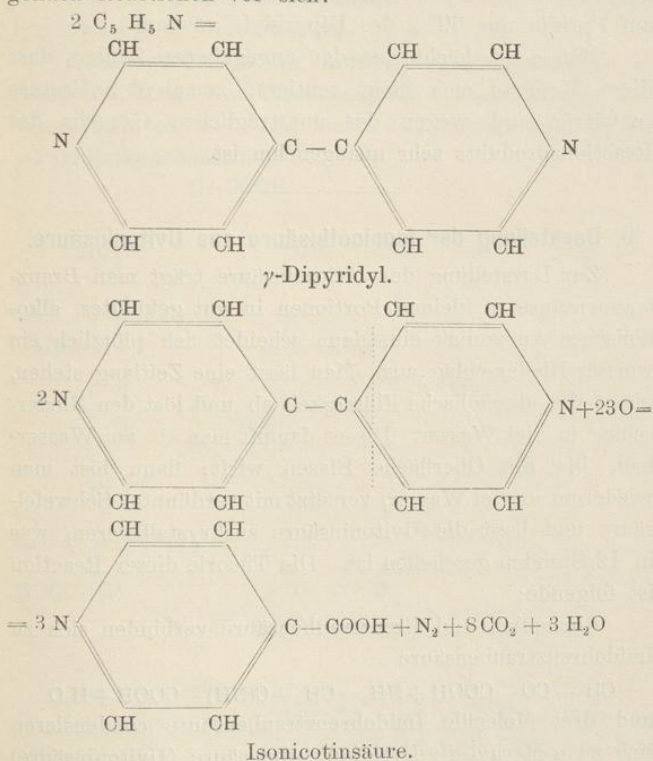
a. Darstellung der Isonicotinsäure aus Dipyridyl und Dipyridin.

200 g wasserfreies Pyridin werden auf 60—70° erwärmt und dann 35 g metallisches Natrium in Portionen von je 5 g eingetragen, man lässt das Ganze dann 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und prüft nach Ablauf dieser Zeit, ob frisch eingetragenes Natrium noch einwirkt. Ist dieses nicht mehr der Fall, so trennt man das schwarze, brüchige Reaktionsprodukt vom unangegriffenen Natrium, leitet 10—12 Stunden in der Kälte und längere Zeit bei 100—110° feuchte Luft darüber, trägt es in Wasser ein und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand destilliert. Die Fraktion von 260—320° enthält sowohl Dipyridyl wie Dipyridin.

Ich modifizierte dieses Verfahren dahin, dass ich das Reaktionsprodukt sofort in Wasser brachte, was den Nachteil hat, dass leicht kleine Natriumstückchen mit in das Wasser gelangen, dann erhitze ich zum Sieden, kochte mit Tierkohle aus und filtrierte. Aus dem Filtrat krystallisiert dann das Dipyridyl in langen, seideglänzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, es hat den Schmelzpunkt 68° (uncorr.). Destilliert man dasselbe, so verliert es sein Krystallwasser und schmilzt bei 108° (uncorr.). Aus 200 g Pyridin erhielt ich 8 g Dipyridyl. Da die Ausbeute sehr schlecht ist, verwandte ich zur Oxydation das schwarze Reaktionsprodukt, um auch das Dipyridin mitzuoxydieren. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, da das Dipyridyl sehr beständig gegen Oxydationsmittel ist und nur in saurer Lösung oxydiert wird. Nun oxydierte ich mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad, filtrierte vom Braunstein ab und fällte mit essigsauerm Kupfer.

Ich erhielt so aus 200 g Pyridin 15 g isonicotinsaures Kupfer, was 11 g Isonicotinsäure entspricht. Um diese zu erhalten, wird das Kupfersalz in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in die heisse Suspension eingeleitet. Man filtriert das Schwefelkupfer heiss ab, und aus dem Filtrat krystallisiert die Isonicotinsäure in undeutlichen, warzigen Krystallen, die wasserfrei sind und bei 302° (uncorr.) schmelzen.

Der eben beschriebene Prozess geht nach den folgenden Reactionen vor sich:



Um eine Uebersicht der quantitativen Verhältnisse zu haben, gebe ich im Folgenden die Theorie und die Praxis des Prozesses an:

100 Teile Pyridin geben

	theoretisch:	praktisch:
Dipyridyl:	88.	14.
Isonicotinsäure:	69.	11.

Das Dipyridyl ist auf die gewonnene Isonicotinsäure berechnet, da die Ausbeuten aus reinem Dipyridyl sehr gute sind, und man aus dem Reactionsprodukt von Natrium auf Pyridin nur 60%₀ des Dipyridyls gewinnt.

Man sieht leicht aus den angegebenen Zahlen, dass diese Methode sich nicht rentiert, zumal der Prozess schwierig und wegen des unerträglichen Geruchs des Reactionsprodukts sehr unangenehm ist.

b. Darstellung der Isonicotinsäure aus Uvitoninsäure.

Zur Darstellung der Uvitoninsäure trägt man Brenztraubensäure in kleinen Portionen in gut gekühltes, alkoholisches Ammoniak ein, dann scheidet sich plötzlich ein weisser Niederschlag aus. Man lässt eine Zeitlang stehen, giesst die alkoholische Flüssigkeit ab und löst den Niederschlag in viel Wasser. Dieses dampft man ein am Wasserbad, bis die Oberfläche Blasen wirft, dann löst man wiederum in viel Wasser, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und lässt die Uvitoninsäure auskrystallisieren, was in 12 Stunden geschehen ist. Die Theorie dieser Reaction ist folgende:

Ammoniak und Brenztraubensäure verbinden sich zu Imidobrenztraubensäure

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH}) - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
und drei Molecüle Imidobrenztraubensäure condensieren sich zu α -Methyl- $\alpha^1\gamma$ -Pyridindicarbonsäure (Uvitoninsäure)