

129. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber Carbonsauren des Pyridins und Methylpyridins.

(Eingegangen am 14. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer unlängst¹⁾ veröffentlichten Notiz theilten wir mit, dass das aus Cinchonin erhaltene Lepidin bei der Oxydation in dieselbe Tricarbopyridinsäure übergeht, welche von uns durch direkte Oxydation der Chinaalkaloide gewonnen wurde²⁾.

Als Zwischenprodukt beobachteten wir dabei die Bildung einer Methylpyridindicarbonsäure; wir haben diese Säure sowie ihre Zersetzungsprodukte jetzt näher untersucht und theilen im Folgenden die darüber bis jetzt gesammelten Erfahrungen mit.

Diese Säure, welcher wir vorläufig den Namen Methylchinolinsäure beilegen, krystallisirt in Tafeln, zuweilen auch in Prismen; sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Benzol, Alkohol und Aether ist sie sehr schwer löslich. Eisenvitriollösung bringt in der wässrigen Säurelösung eine gelbe Färbung hervor; essigsaures Baryum und essigsaures Blei erzeugen in derselben weisse, flockige Niederschläge, essigsaures Kupfer giebt ein hellblaues Präcipitat.

Das neutrale Silbersalz ist sehr charakteristisch; es wird aus der wässrigen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber anfangs als Gallerte niedergeschlagen, welche sich in der Flüssigkeit bald in ein krystallinisches Pulver umsetzt. Seine Zusammensetzung ist $C_8H_5NO_4Ag_2 + H_2O$; es verliert das Krystallwasser bei 120—125°.

Wir erhielten zwei saure Kaliumsalze, das eine mit zwei, das andere mit drei Molekülen Wasser. Das letztere, $C_8H_5NO_4K + 3H_2O$, krystallisirt aus, wenn man die zur Hälfte mit Kali neutralisirte Säurelösung neben Schwefelsäure stellt; die Krystalle gleichen dem Kalisalpeter. Von dem Krystallwasser entweichen zwei Moleküle bei 115—120°, das dritte bei 170°. — Aus der Mutterlauge dieses Salzes wird das andere, das nach der Formel $C_8H_5NO_4K + 2H_2O$ zusammengesetzt ist, durch Zusatz von Alkohol und Aether in Nadeln gefällt. Das Krystallwasser wird bei 115—120° ausgetrieben.

Erhitzt man die Methylchinolinsäure im Capillarrohr, so zersetzt sie sich zwischen 180—185° unter Aufschäumen und Braunfärbung; sie verliert Kohlensäure und geht in eine Methylpyridinmonocarbonsäure über. Diese Zersetzung findet, wenn auch langsamer, schon bei niedrigerer Temperatur statt; behufs Darstellung der Monocarbonsäure fanden wir ein mehrstündiges Erhitzen der Methylchinolinsäure auf 160—170° am Zweckmässigsten. Dem braunschwarz gefärbten

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1639.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

Reaktionsprodukt wird die neue Säure durch Lösen in heissem Wasser und Filtration von ausgeschiedener Kohle entzogen; nach starkem Einengen und Zusatz von Alkohol krystallisirt die Methylpyridin-carbonsäure in Nadeln, welche bei 209—210° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas weniger löslich, auch Alkohol nimmt sie leicht auf, besonders beim Erwärmen. Aus der mit salpetersaurem Silber versetzten wässrigen Säurelösung schießen beim Stehen kleine Krystalle an; auch essigsaures Kupfer bringt in der Säurelösung einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Diese Methylpyridinmonocarbonsäure wird in kochender alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat weiter oxydirt. Das Oxydationsprodukt ist der Analyse zufolge eine Pyridindicarbonsäure; diese krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 250° unter Gasentwicklung, während essigsaures Kupfer in ihrer wässrigen Lösung beim Erwärmen einen Niederschlag erzeugt, der sich beim Erkalten wieder löst. Die Säure ist mithin Cinchomeronsäure¹⁾.

Die Methylchinolinsäure wurde auch von Königs²⁾ bei der Oxydation von Lepidin erhalten; seine Angaben stimmen mit den unsrigen überein. Ob die von Wischnegradsky³⁾ bei der Oxydation von Collidin erhaltene Methylpyridindicarbonsäure ebenfalls mit derselben identisch ist, müssen weitere Versuche entscheiden; wir möchten uns dieselben vorbehalten. Die von Böttinger⁴⁾ beschriebene Methylpyridindicarbonsäure und die daraus entstehende Methylmonocarbonsäure sind von den hier beschriebenen verschieden.

Vor Kurzem hat Skraup⁵⁾ auf Grund theoretischer Betrachtungen und unter Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 3, 4 angewiesen (N = 1). Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dieses, den vorliegenden Angaben zufolge, nicht der Fall sein kann, dass vielmehr in dieser Säure die beiden Carboxylgruppen zu dem Stickstoff die Stellen 2 und 5 einnehmen müssen, vorausgesetzt, dass man die Chinolinsäure⁶⁾ als 1, 2, 3 zusammengesetzt annimmt.

Es sind jetzt nämlich drei Pyridindicarbonsäuren bekannt, welche beim Erhitzen in γ -Pyridincarbonsäure übergehen, nämlich die Cinchomeronsäure⁷⁾, die Lutidinsäure⁸⁾ und die Pyridindicarbonsäure von

1) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 204, 106.

2) Diese Berichte XIII, 912, XIV, 103.

3) Diese Berichte XII, 1506.

4) Diese Berichte XIII, 2082, XIV, 67.

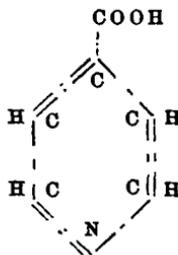
5) Monatshefte f. Chem. I, 800.

6) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 204, 117.

7) Ann. Chem. Pharm. 204, 118.

8) Weidel und Herzig, Monatshefte f. Chem. I, 28.

Böttinger¹⁾. Man hat gleichfalls drei Dicarbonsäuren, welche in der Hitze Nicotinsäure geben, nämlich die Cinchomeronsäure²⁾, die Chinolinsäure³⁾ und die Isocinchomeronsäure⁴⁾.



Nun ist die 1, 4 Pyridinmonocarbonsäure dadurch charakterisirt, dass sich von ihr nur zwei Dicarbonsäuren ableiten; es kann mithin weder die γ -Pyridincarbonsäure noch die Nicotinsäure die 1, 4 Stellung besitzen, welche vielmehr der Picolinsäure zugeschrieben werden muss.

Welche der beiden übrigen Stellungen 1, 2 und 1, 3 der γ -Pyridincarbonsäure und welche der Nicotinsäure zukommt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden; nimmt man aber für die Chinolinsäure die Stellung 1, 2, 3 an, so muss nothwendigerweise der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 2, 5 zukommen, da sie beim Schmelzen ein Gemisch von γ -Pyridincarbonsäure und Nicotinsäure liefert.

Die Methylchinolinsäure und die aus derselben bei der Oxydation entstehende Tricarboxyridinsäure sind alsdann 1, 2, 3, 5 oder 1, 2, 5, 6 = 1, 2, 3, 6.

130. Oscar Doebner: Bildungsweise aromatischer Ketonsäuren.

Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLVII. Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Januar vom Verfasser.]

(Eingegangen am 18. März.)

Versuche, deren Ergebnisse ich bereits früher der Gesellschaft mittheilte⁵⁾, hatten gezeigt, mit welcher Leichtigkeit der Eintritt der Benzoylgruppe in den aromatischen Kern von Phenolen sowohl wie Anilin sich vollzieht, wenn bei Gegenwart von Chlormetallen Benzoylchlorid mit den Säureäthern der Phenole und des Anilins, am besten mit Phtalanil in Wechselwirkung tritt. Die Thatsache, dass Substanzen von so verschiedenem chemischen Charakter wie Phenole und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 67.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 117.

³⁾ Diese Berichte XIII, 61.

⁴⁾ Weidel und Herzig, Monatshefte f. Chem. I, 16.

⁵⁾ Diese Berichte X, 1968 etc.; ib. XIII, 1011.