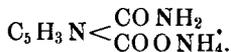


154. A. Philips. Zur Kenntniss der Amidopyridincarbonsäuren.

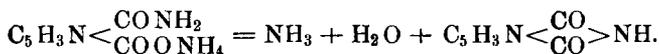
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. März.)

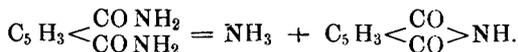
Im Anschluss an die vor Kurzem von Graebe und Philips aufgefundene Methode zur Darstellung von Chinolinsäure aus Alizarin-indigblau¹⁾ habe ich das Studium der Derivate dieser Säure fortgesetzt und zuerst mein Augenmerk darauf gerichtet, zur Pyridin-ortho-amidocarbonsäure, dem Analogon der Anthranilsäure zu gelangen. Ich ging zu diesem Zwecke vom Chinolinsäure-Anhydrid aus, welches nach Bernthsen und Mettegang²⁾ leicht durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Leitet man in eine heisse Lösung von Chinolinsäureanhydrid in Benzol trockenes Ammoniakgas ein, so bildet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag, der das Ammoniaksalz der Chinolinaminsäure darstellt:



Die Anlagerung von Ammoniak vollzieht sich hier analog der von Goldschmiedt und Strache bei der Cinchomeronsäure beobachteten Reaction³⁾. Alle Versuche, das Chinolinsäureanhydrid für sich erhitzt ohne Lösungsmittel mit Ammoniak zu verbinden, scheitern an der leichten Zersetzlichkeit der Chinolinsäure, indem sich stets unter Abspaltung von Kohlensäure Derivate der Nicotinsäure bilden. Das chinolinaminsaure Ammonium erleidet schon bei Wasserbadtemperatur theilweise Zersetzung und geht, wenn man es 8 Stunden auf 120—130° erhitzt, unter Verlust von Wasser und Ammoniak in das Imid der Chinolinsäure über.



Dasselbe Verhalten zeigt nach Goldschmiedt und Strache das cinchomeronaminsaure Ammonium. Das Chinolinsäureimid schmilzt bei 230° und lagert wie Phtalimid leicht Ammoniak an. Es bildet sich beim Uebergiessen des Imids mit wässrigem Ammoniak eine bräunliche Lösung, die nach einigen Secunden zu einem Brei weisser Nadeln geseht. Dieselben stellen das Diamid der Chinolinsäure dar, welches gegen 190° schmilzt und dabei unter Verlust von Ammoniak wieder rückwärts in das Imid übergeht.



Der Freundlichkeit des Hrn. Professor Friedländer verdanke ich die Uebersendung einer Dissertation von J. Bueb, woraus ich

1) Ann. d. Chem. 276, 33.

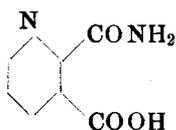
2) Diese Berichte 20, 1208.

3) Monatsh. f. Chem. (1889) 10, 156.

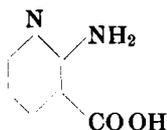
ersehe, dass dieser das Diamid und das Imid der Chinolinsäure auf andere Weise, nämlich durch Behandlung des Diäthylesters der Säure mit Ammoniak erhalten hat.

Um aus dem chinolinaminsauren Ammonium die freie Säure zu gewinnen, löst man das Salz in wenig kaltem Wasser und leitet Schwefligsäuregas im Ueberschusse ein, wobei die Säure als weisse Krystallmasse niederfällt. Die freie Chinolinaminsäure bildet weisse Nadeln, die bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen. In wässriger Lösung erhitzt, verbindet sie sich mit einem Molekül Wasser und geht in das saure Ammoniumsalz der Chinolinsäure über, weshalb man die Chinolinaminsäure nicht auf dem allgemeinen Wege, durch Zersetzung ihres Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff in heisser wässriger Lösung, gewinnen kann.

Aus der Chinolinaminsäure entsteht nach der Hofmann'schen Reaction durch Behandlung mit Natriumhypobromit leicht und in guter Ausbente die Pyridin-ortho-amidocarbonsäure. Beim Einleiten von Schwefligsäuregas in die alkalische Lösung fällt dieselbe in Gestalt weisser Nadeln nieder, die bei 310° unter Gasentwicklung schmelzen. Beim Erhitzen spaltet diese Säure nämlich Kohlensäure ab und geht in Amidopyridin über. Letzteres schmilzt bei 56° und siedet bei 210° , genau wie das von Marckwald vor Kurzem beschriebene α -(2)-Amidopyridin¹⁾ und scheint daher mit demselben identisch zu sein. Demnach müssten der Chinolinaminsäure und der entsprechenden Pyridin-ortho-amidocarbonsäure folgende Formeln zukommen:



(2:3)-Chinolinaminsäure.



Pyridin-(2:3)-amidocarbonsäure.

Um jeden Zweifel über die Stellung der Amidogruppe auszuschliessen, bin ich im Begriff, die Hofmann'sche Reaction auch auf das Amid der Nicotinsäure auszudehnen und das daraus erhaltene β -(3)-Amidopyridin mit dem oben erwähnten zu vergleichen.

Ich bin mit dem Studium der Amidopyridincarbonsäure noch beschäftigt und habe auch deren Isomeres, das Derivat der Cinchonmersäure, in den Kreis meiner Beobachtungen gezogen. Die genaue Beschreibung dieser Substanzen, sowie die analytischen Belege behalte ich mir für eine ausführlichere Mittheilung vor.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2187.