

angreifbar ist, als wenn sie sich in der Seitenkette befinden würde, was mit der Annahme A. W. Hofmann's, wonach die Hydroxylgruppe im Kern steht, übereinstimmt.

Der Möglichkeit, die Conhydrine als Oxyisopropylpiperidin anzusehen, steht die nahe Beziehung derselben zu dem Coniin entgegen, welches notorisch ein Normalpropylpiperidin ist, so dass bei Ueberführung des Conhydrins in Coniin eine Atomwanderung stattfinden müsste. Erscheint eine solche unter dem Einfluss der energischen Reaction auch nicht als völlig ausgeschlossen, so macht doch das Verhalten der Hydroxylgruppe des Conhydrins bei der Reduction eine solche Annahme sehr unwahrscheinlich. Wir setzen unsere Versuche in dieser Richtung über das Conhydrin fort.

Karlsruhe. Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

338. C. Engler: Zur Kenntniss der Ester und Amide der Pyridincarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Mittheilung von Hans Meyer¹⁾ über die Darstellung des Esters und Amides der Picolinsäure veranlasst mich, die Resultate einiger Arbeiten zu veröffentlichen, welche im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt worden sind. Diese Versuche waren in der Absicht unternommen, einen Vergleich des Verhaltens der Chinolinsäure mit der Phtalsäure durchzuführen und dabei zunächst zu constatiren, ob und inwieweit der Stickstoff des Pyridinringes auf den Charakter der Imidgruppe im Chinolinsäureimid von Einfluss sei. Bei der stark basischen Natur des Pyridins erschien es nicht ausgeschlossen, dass der negative Charakter des Imidwasserstoffes eine Einbusse erleide. Indem unsere ersten Versuche ergaben, dass bei den Reactionen zur Bildung des Imides aus der Dicarbonsäure sich immer α -Kohlendioxyd abspaltete und Nicotinsäurederivate gebildet wurden, gingen wir bei den weiteren Versuchen von dem Diamid der Chinolinsäure aus, bei welchem diese Abspaltung ausgeschlossen ist. Die Darstellung des Chinolinsäurediamides gelang leicht durch Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Ester. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung lernten wir auch eine Reihe von Estern und Amiden der Chinolinsäure, sowie der Picolinsäure und Nicotinsäure kennen, die zwar an sich wenig Bedeutung besitzen, deren Kenntniss für bestimmte Zwecke aber doch erwünscht sein kann.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 15. 164.

Die folgenden Derivate der Picolinsäure hat Hr. Böttner dargestellt:

Picolinsäure-Methylester erhält man beim Durchleiten von Salzsäure durch eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 1 Th. Picolinsäure in 20 Th. Methylalkohol. Das anfänglich sich ausscheidende Chlorhydrat der Säure löst sich nach längerem Erhitzen im Salzsäurestrom wieder auf. Nach etwa 2 stündigem Erhitzen dampft man unter Durchleiten von Salzsäure ab, zersetzt das gelöste Chlorhydrat des Esters mit Sodalösung oder Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und destillirt nach Vertreiben des letzteren den Ester über. Er siedet bei 232° (uncorr.) und schmilzt bei $+ 14^{\circ}$.

Analyse: Ber. Procente C 61.31, H 5.11.
Gef. » » 61.29, » 5.38.

Der Picolinsäuremethylester ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin. Es gelingt wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft nicht, ihn umzukrystallisiren. Das ebenfalls hygroskopische Chlorhydrat lässt sich durch Eintropfen conc. Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Esters darstellen. Ein Platinsalz erhält man durch Vermischen einer conc. salzsauren Lösung des Esters mit Platinchlorid; es bildet orangegelbe Prismen mit 2 Mol, Wasser, die bei 100° fortgehen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.01, H₂O 5.00.
Gef. » » 26.98, » 4.97.

Der Picolinsäure-Aethylester wird nach Hans Meyer durch Eitzen von picolinsäurem mit äthylschwefelsäurem Kalium auf 150° erhalten; bequemer und einfacher dürfte die von uns beim Methylester beschriebene Methode, die beim Aethylester noch glatter verläuft, sein. Er bildet eine fast farblose, bei 243° (uncorr.) siedende Flüssigkeit (H. Meyer: 241°).

Analyse: Ber. Procente: C 63.57, H 5.96.
Gef. » » 63.58, » 6.26.

Das Chlorhydrat ist ebenfalls leicht löslich, das Platinsalz krystallisirt ohne Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.31,
Gef. » » 27.24.

Picolinsäure-Propylester bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel von angenehmem Geruch. Sdp. 255° (uncorr.).

Analyse: Ber. Procente: C 65.45, H 6.66.
Gef. » » 65.50, » 7.12.

Das aus Wasser krystallisirt zu erhaltende Platinsalz bildet orangegelbe Blätter

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.28.
Gef. » » 26.16.

Picolinsäure-Isobutylester wurde als wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 261.5° (uncorr.) erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 67.03, H 7.26.
Gef. » » 67.04, » 7.54.

Das Platinsalz resultirt aus verdünntem Alkohol als gelbes Krystallpulver.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.32.
Gef. » » 25.37.

Picolinsäure-Amylester ist ein gelbliches Oel von unangenehmem Geruch, bei 278—279° unter schwacher Zersetzung siedend.

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, H 7.77.
Gef. » » 68.02, » 8.13.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Platinsalz bildet schöne gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Pt 24.43.
Gef. » » 24.28.

Picolinsäure-Amid, $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wird nach H. Meyer durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Picolinsäureester bei 105—110° dargestellt. Wir stellten dasselbe Amid durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Aethylesters dar, wobei das Amid nach wenigen Stunden als compacter krystallinischer Niederschlag erhalten wird, der aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Noch leichter erhält man das Amid durch Ueberschichten des Esters mit dem 1½fachen conc. wässrigen Ammoniaks, wobei der Ester direct in das gut krystallisirende Amid übergeht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne Krystalle. Schmelzpunkt 107° (uncorr.). (H. Meyer 103.5°).

Analyse: Ber. Procente: C 59.01, H 4.91.
Gef. » » 58.99, » 5.28.

Das Amid ist in Alkohol und in Benzol leicht löslich, schwer in Wasser. Das Chlorhydrat erhält man aus der alkoholischen Lösung des Amids mit conc. Salzsäure in gut krystallisirenden, glänzenden Blättchen, die an der Luft rasch verwittern. Das Platinsalz bildet ein tief oranges Krystallpulver.

Analyse: Ber. Procente: Pt 29.74.
Gef. » » 29.79.

Das Picolinsäure-Anilid, $\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, entsteht beim Erhitzen molecularer Mengen Picolinsäure und Anilin auf 120°, bis kein Wasser mehr entsteht, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Auch durch Auskochen des Reactionsproductes mit viel Wasser, worin das Anilid löslich ist, kann man dieses rein erhalten. Schmelzpunkt 76°.

Analyse: Ber. Procente: C 72.72, H 5.05.

Gef. » » 72.69, » 5.51.

Das Ortho-Toluid (Erhitzen auf 130°), feine seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 64.5°, Para-Toluid (Erhitzen auf 140°), tafelförmige Krystalle vom Schmp. 104° und Naphtalid, schwach röthlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 128° sind dargestellt worden. Dieselben lassen sich meist am besten aus heissem Alkohol umkrystallisiren.

Hr. J. Bueb¹⁾ hat auf meine Veranlassung die folgenden Nicotinsäure- und Chinolinsäure-Derivate dargestellt.

Nicotinsäure-Methylester. Derselbe, ebenso wie die übrigen Ester, wird nach der für die Picolinsäure-Ester angewandten Methode gewonnen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, Schmp. 38°, destillirt bei 204° (uncorr.) als farblose Flüssigkeit und löst sich in Wasser, Alkohol und Benzol. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $\text{NC}_7\text{H}_7\text{O}_2$.

Procente: C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. » » 61.49, » 5.07, » 10.05.

Mit Salzsäure entsteht ein krystallisirendes Chlorhydrat. Der Nicotinsäure-Aethylester bildet ein wasserhelles Oel, welches bei 218° siedet und erst unter 0° fest wird. Löslich in Alkohol. Mit Salzsäure bildet sich ein Chlorhydrat.

Analyse: Ber. Procente: C 63.57, H 5.96, N 9.27.

Gef. » » 63.66, » 6.06, » 9.37.

Nicotinsäure-Propylester, ebenfalls ein wasserhelles Oel, das bei 232° siedet.

Analyse: Ber. Procente: C 65.45, H 6.66.

Gef. » » 65.29, » 6.79.

Nicotinsäure-Amylester, gelblich gefärbtes Oel, das bei 259° siedet.

Analyse: Ber. Procente: C 68.39, H 7.77.

Gef. » » 68.93, » 7.19.

Nicotinsäure-Amid, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, ist durch längeres Einleiten von Ammoniakgas in die Lösung des Methyl-Esters in Methylalkohol und mehrtägiges Stehen zu erhalten, worauf sich das Amid in feinen, verfilzten Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt bei ca. 125° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 59.01, H 4.91.

Gef. » » 58.70, » 5.19.

Chinolinsäure-Dimethylester¹⁾, $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{OCH}_3)_2$. Man löst 15 g Chinolinsäure in 200 g Methylalkohol und leitet durch die kochende Flüssigkeit 2 Stunden lang Salzsäuregas, verjagt den Alko-

¹⁾ Inaug.-Diss., Karlsruhe, 1890 bzw. 1891.

hol, neutralisirt mit Soda, schüttelt mit Aether aus und verdunstet. Den Rückstand löst man in einem kochenden Gemisch von gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, woraus man den Ester in schönen glänzenden Krystallblättern erhält, die bei 53—54° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.38, H 4.61.
Gef. » » 55.19, » 4.95.

Chinolinsäure-Diäthylester, durch Destillation gereinigt, bildet er ein gelbliches Oel, das unter geringer Zersetzung bei 280 bis 285° siedet.

Analyse: Ber. Procente: C 59.19, H 5.82.
Gef. » » 59.14, » 6.01.

Chinolinsäure-Dipropylester bildet ein hellgelb gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch, das über 300° siedet und an der Luft braun wird.

Chinolinsäure-Diamid, $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$. Dieses Amid kann nach dem bei Nicotinsäureamid angegebenen Verfahren hergestellt werden, bequemer und reiner erhält man es durch Ueberschichten des Chinolinsäure-Diäthylesters mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, wobei der Ester allmählich zu einem Conglomerat von spießigen Krystallen erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.91, H 4.24, N 25.45.
Gef. » » 50.78, » 4.67, » 25.81.

Das Diamid schmilzt bei 209° (uncorr.), ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Die weitere Untersuchung dieses Diamides hat Hr. A. Kronstein¹⁾ auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium durchgeführt.

Chinolinsäure-Imid, $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$. Nachdem die Versuche der Darstellung des Imides durch Einwirkung von Chinolinsäureanhydrid und Ammoniak auf keine Weise zum Ziel führten, weil bei dem nicht zu umgehenden starken Erhitzen sich Kohlendioxyd abspaltet, gelang es, das Imid durch Erhitzen des Chinolinsäurediamides darzustellen. Im Oelbade erwärmt, beginnt schon bei 160—170° die Abspaltung von etwas Ammoniak, doch wird sie erst gegen 200° deutlicher und verläuft rascher bei und etwas über 209°, nachdem die Masse geschmolzen ist. Entweicht schliesslich kein Ammoniak mehr, so löst man die inzwischen schmutzig-braun gewordene Masse in heissem Eisessig, von dem bei der Schwerlöslichkeit des Imids ein grosser Ueberschuss genommen werden muss. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Imid als gelblich gefärbte Krystallmasse aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos erhalten wird. Schmelzpunkt 227° (uncorr.). 18 g Diamid lieferten 15 g Imid, also fast die theoretische Ausbeute.

Analyse: Ber. Proc.: C 56.75, H 2.70, N 18.91.

Gef. » » 56.70, » 3.18, » 19.25.

Das Imid ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich, unlöslich in Ligroin und Benzol.

Die Acetylverbindung, $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, entsteht bei 6—7stündigem Erwärmen molecularer Mengen von Imid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Das nach dem Erkalten krystallinische dunkelgefärbte Product wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in feinen, weissen, bei $161\text{--}162^\circ$ (uncorr.) schmelzenden Nadeln erhalten.

Phenylchinolinsäureimid, $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5$. Dieses Anil erhält man beim Erhitzen von Imid mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin am Rückflusskühler, bis der ursprüngliche Ammoniakgeruch verschwindet. Nachdem aus der rückständigen krystallinischen Masse der Ueberschuss des Anilins mit ganz wenig Alkohol beseitigt ist, krystallisirt man aus kochendem Alkohol um und erhält dabei das Anil in Form von seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 228° (uncorr.), die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. Proc.: C 69.64, H 3.57, N 12.50.

Gef. » » 69.83, » 3.46, » 12.83.

Das Platinsalz bildet sich beim langen Stehen der salzsauren Lösung des Anils mit Platinchlorid im luftverdünnten Raume in rothen Nadelchen.

Chinolinsäureimidkalium bildet sich nach mehrstündigem Stehen einer Mischung von Imid und Aetzkali, beide in Alkohol gelöst, in Gestalt von weissen zu Warzen gruppirten Nadeln, die bei 100° noch 1 Mol. Wasser enthalten, das sie erst bei 115° verlieren. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Ber. Procente: K 19.11.

Gef. » » 19.08.

Das Imidkalium ist sehr hygroscopisch; die an der Luft zerflossene Masse wird erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wieder krystallinisch. Die Ausbeute ist eine sehr gute. — Versuche, aus dem Imidkalium durch längeres Kochen chinolinaminsaures Kalium zu erhalten, führten uns zur völligen Spaltung in chinolinsäures Kalium und Ammoniak. Auch die Reduction des Imids zu einem Imidin ergab nicht das erwartete Resultat.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium d. techn. Hochschule.