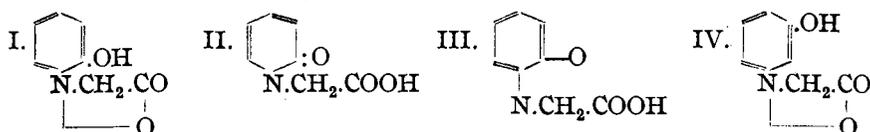


881. Alfred Kirpal: Über α -Pyridon-essigsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Gelegentlich der Synthese der Abbau Säure des Ricinins haben Späth und Koller¹⁾ die 2-Pyridon- α -essigsäure dargestellt, ohne indes auf den Strukturbeweis näher einzugehen. Ich hatte die Säure schon vor mehreren Jahren in Händen, bei der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-essigsäure auf Oxy-pyridine, die damaligen Beobachtungen wurden nunmehr ergänzt und die Struktur der Säure bewiesen. Der saure Charakter der Verbindung ist für die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe nicht entscheidend, denn auch β -Oxy-pyridin-betain, dessen Struktur IV feststeht²⁾, läßt sich wie eine einbasische Säure titrieren. Es stehen somit 3 Formeln (I—III) zur Diskussion.



Betaine und Phenol-betaine werden durch Säuren mit größter Leichtigkeit aufgespalten, die vorliegende Verbindung ist gegen Salzsäure äußerst beständig, I und III scheiden aus, und somit ist die Formel II von Späth und Koller die einzig mögliche. Ein direkter Beweis für die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe konnte durch Darstellung des Methylesters und Überführen desselben in ein Säure-amid erbracht werden. Mit der gegebenen Strukturformel sind alle Eigenschaften der Pyridon-essigsäure in Übereinstimmung.

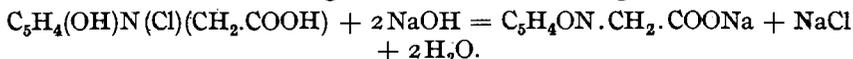
Der einfachste Weg zu ihrer Darstellung führt über das Additionsprodukt von Chlor-essigsäure an α -Oxy-pyridin, welches aus den Komponenten beim Erwärmen ihrer alkohol. Lösung entsteht, nach Vertreiben des Lösungsmittels wird der krystalline Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. α -Oxy-pyridin-Chlor-essigsäure, $C_5H_4(OH)N(Cl)(CH_2.COOH)$, wird so in zentimeterlangen, breiten Nadeln erhalten, Schmp. 98°.

0.2000 g Sbst.: 0.3242 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.2611 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 733 mm). — 0.2034 g Sbst.: 0.1553 g AgCl.

$C_7H_6O_3NCl$. Ber. C 44.33, H 4.22, N 7.40, Cl 18.74. Gef. C 44.21, H 4.20, N 7.65, Cl 18.88.

0.2778 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 14.6 ccm n_{10} -Lauge; berechnet für eine einbasische Säure 14.6 ccm n_{10} -Lauge.

Weder die freie Säure noch ihr Alkalisalz gibt mit Silbernitrat eine Halogenreaktion, das Chloratom ist so fest gebunden, daß auch feuchtes Silberoxyd darauf nicht einwirkt. Erst beim Kochen mit konz. Lauge wird unter Bildung von α -Pyridon-essigsäure Chlorwasserstoff abgespalten, die Reaktion vollzieht sich streng im Sinne der Gleichung:



0.1890 g Sbst. verbrauchten nach kurzem Kochen mit konz. Natronlauge und darauffolgender Neutralisation mit Salpetersäure 5 ccm n_{10} -Silberlösung.

$C_7H_6O_3NCl$. Ber. 5 ccm n_{10} -Silberlösung.

¹⁾ B. 56, 880 [1923].

²⁾ M. 29, 471 [1908].

α -Pyridon-essigsäure wird aus der mit Alkali gekochten Lösung von Oxy-pyridin-Chlor-essigsäure, auf Zusatz von überschüssiger Mineralsäure analysenrein abgeschieden. Wasserfreie Prismen oder Täfelchen, Schmp. 222°.

0.2029 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 13.2 ccm $n/_{10}$ -Lauge; berechnet für eine einbasische Säure 13.2 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus α -Oxy-pyridin-Chlor-essigsäure kann auch durch längeres Erhitzen der Substanz auf 200° erzielt werden. Aus der Schmelze wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, reine α -Pyridon-essigsäure gewonnen. Bei Steigerung der Temperatur entsteht aus der Schmelze unter Kohlensäureverlust *N*-Methyl- α -pyridon, welches mit Hilfe des charakteristischen Quecksilberchloridsalzes, Schmp. 127°, identifiziert wurde. α -Pyridon-essigsäure vermag somit bei der Methylimid-Bestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer die Anwesenheit von Methylimid vorzutäuschen und reiht sich an jene Ausnahmen an, welche von mir vor längerer Zeit namhaft gemacht wurden³⁾.

0.1679 g Sbst. gaben 0.0826 g AgJ. — Gef. (N)CH₃ 3.08%. Ber. für eine (N)CH₃-Gruppe 9.2%.

Durch Einwirkung von siedender konz. Salzsäure wird α -Pyridon-essigsäure nicht verändert, es krystallisiert zwar beim Erkalten der Lösung ein saures Salz; dieses verliert aber schon beim Stehen an der Luft, rascher beim Erhitzen auf dem Wasserbad die gesamte Menge Salzsäure; eine Rückbildung von α -Oxy-pyridin-Chlor-essigsäure, welche nur unter Bindungswechsel erfolgen könnte, findet demnach nicht statt.

α -Pyridon-essigsäures Silber, durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak unter Zusatz der molekularen Menge Silbernitrat gewonnen, krystallisiert in weißen Nadeln.

0.1374 g Sbst.: 0.0564 g Ag. — C₇H₆O₃NAg. Ber. Ag 41.38. Gef. Ag 41.05.

α -Pyridon-essigsäure-methylester bildet sich bei kurzer Einwirkung von Jodmethyl auf die alkohol. Suspension des Silbersalzes bei Zimmertemperatur, er ist in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Äther, leicht löslich und äußerst hygroskopisch, die leichte Wasserlöslichkeit ist bekanntlich für die Ester der Pyridin-monocarbonsäuren charakteristisch. Nach tagelangem Stehen über den schärfsten Trocknungsmitteln erstarrt der Ester strahlig-krystallinisch, Schmp. 45°.

0.1752 g Sbst.: 0.2416 g AgJ. — C₈H₈O₃N. Ber. OCH₃ 18.56. Gef. OCH₃ 18.19.

α -Pyridon-essigsäure-amid entsteht aus dem Ester durch Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak und scheidet sich nach kurzer Zeit aus der Lösung in langen Prismen analysenrein ab; aus verd. Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 228°.

0.1377 g Sbst.: 22.9 ccm N (23°, 746 mm). — C₇H₈O₂N₂. Ber. N 18.42. Gef. N 18.39.

³⁾ B. 41, 819 [1908].