

Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins

von

Dr. G. Goldschmiedt u. Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1889.)

Vor etwa zwei Jahren hat Bernthsen¹ gezeigt, dass der Chinolinsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser entzogen wird, und sich das Anhydrid der genannten Säure bilde; die Analogie zwischen Chinolinsäure und Phtalsäure geht aber nach genanntem Forscher noch weiter, indem es ihm gelang, aus Chinolinsäureanhydrid und Resorcin, durch Erhitzen, eine dem Fluoresceïn entsprechende Substanz darzustellen, die er „Fluorazein“² nannte. Bei Einwirkung von Benzol auf Chinolinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht eine, der aus Phtalsäureanhydrid unter gleichen Verhältnissen entstehenden *o*-Benzoylbenzoesäure, analog constituirte β -Benzoylpicolinsäure.

Wir haben nun mit der von dem Einen von uns entdeckten Papaverinsäure, welche als Derivat der Cinchomeronsäure anzusehen ist, und mit letzterer selbst, sowie mit Chinolinsäure eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche zeigen, dass auch bei diesen Dicarbonsäuren mit benachbarten Carboxylen, das Verhalten ein durchaus ähnliches ist, wie bei der Phtalsäure.

Wir erlauben uns die Resultate unserer Arbeit, die noch nicht abgeschlossen ist, vorläufig mitzutheilen, weil dieselbe uns noch längere Zeit beschäftigen wird und auch noch auf andere

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 20. S. 1208.

² Diese Substanz entsteht, wie ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte, auch durch Erhitzen der Chinolinsäure selbst mit Resorcin. Ich habe deren weitere Untersuchung aufgegeben, weil inzwischen Bernthsen's Publication erschien.

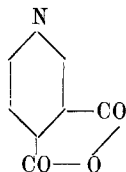
Säuren ausgedehnt werden soll. Wir haben hier zunächst in Aussicht genommen: die Acridinsäure und stickstoffhaltige Säuren, welche der Diphensäure analog zusammengesetzt sind, wie die *m*-Dipyridyldicarbonsäure und die α - und β -Phenylpyridindicarbonsäure.

Wir beginnen mit der Beschreibung der mit Cinchomeronsäure ausgeführten Versuche:

Cinchomeronsäureanhydrid.

Cinchomeronsäure löst sich in siedendem Essigsäureanhydrid unter Dunkelfärbung auf. Im Vacuum scheidet sich das Anhydrid in grossen sechsseitigen Tafeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt werden. Schmelzpunkt 76—77°. Die Substanz sublimirt unzersetzt.

Die Analyse¹ führt zur Formel



Cinchomeronsäuremonoäthylester.

Entsteht bei Behandlung des Anhydrids mit absolutem Alkohol. Aus Benzol wird er in tafelförmigen bei 131—33° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Analyse stimmte mit den

aus der Formel $C_5H_3N \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOC}_2H_5 \end{cases}$ berechneten Zahlen überein.

Der in Wasser lösliche, bisher nicht bekannte Ester, wird selbst beim Kochen durch Wasser nicht verseift. Silbernitrat erzeugt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt, wie die Analyse zeigte, das Silbersalz

$C_5H_3N \begin{cases} \text{COOAg} \\ \text{COOC}_2H_5 \end{cases}$ in langen Nadeln liefert.

Cinchomeronsäuremonomethylester.

Wird aus dem Anhydrid und Methylalkohol erhalten. Er schmilzt bei 152—54° und verhält sich ähnlich dem Äthylester.

¹ Das analytische Material wird in einer ausführlichen Publication mitgetheilt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Cinchomeronsäureanhydrid.

Aus der Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid in Benzol, fällt trockenes Ammoniak einen weissen, voluminösen, an der Luft sehr leicht zerfliesslichen Niederschlag. Nach dem Verdunsten des Benzols im Vacuum bleibt ein mikrokrystallinischer Rückstand, dessen Zusammensetzung dem des cinchomerona-

aminsauren Ammoniums $C_5H_3N \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{COONH}_4 \end{cases}$ entspricht. Die

Substanz beginnt, im Röhrchen erhitzt, bei 50—60° zu sintern, schmilzt aber erst bei 228—29°.

Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes cinchomeronaminsaures Silber, aus heissem Wasser in Gestalt mikroskopischer Nadelchen zu erhalten. Das Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und so die freie Cinchomerona-

meronaminsäure $C_5H_3N \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$ als bei 237° unter Gas-

entwicklung schmelzende Nadeln isolirt.

Cinchomeronsäureimid.

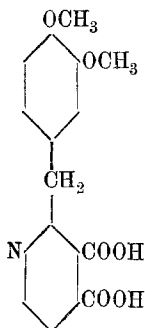
Erhitzt man cinchomeronaminsaures Ammonium im Luftbade auf 120°, so sintert es unter Bräunung stark zusammen, indem es Wasser und Ammoniak abgibt; der Rückstand ist unzersetzt sublimirbar. Das Sublimat hat die Zusammensetzung eines Cinchomeronsäureimids und stellt ein krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte 229—30° dar.

Einfacher lässt sich das Imid durch Erhitzen von cinchomeronsaurem Ammonium auf 210° erhalten. Es schmilzt bei dieser Temperatur unter heftigem Aufschäumen (Wasser- und Ammoniakverlust). Durch Sublimation des Rückstandes im luftverdünnten Raume wird das Imid in reinem Zustande erhalten. Es löst sich leicht in heissem Wasser. Die aus der Lösung auskrystallisirende Substanz hatte den Schmelzpunkt 229—30°, wie das Imid, aber die Zusammensetzung der Cinchomeronaminsäure.

Ob diese letztere mit der aus cinchomeronominsäurem Silber dargestellten Säure identisch oder nur isomer ist, konnte noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Es wird unsere nächste Aufgabe sein, diese Frage, sowie die durch die verschiedene Stellung der beiden Carboxyle zum Stickstoffe gegebenen Isomerieverhältnisse, auch bei den übrigen beschriebenen Derivaten der Cinchomeronsäure zu studiren.

Die Papaverinsäure ist Cinchomeronsäure, in welcher ein Benzolwasserstoff durch den Rest C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 (4) \\ OCH_3 (3) \\ C_1H_2 (1) \end{array} \right.$ ersetzt ist; wie der Eine von uns bewiesen hat, kommt ihr nachstehende Constitution zu:



Papaverinsäureanhydrid.

Diese Substanz entsteht ebenfalls leicht beim Kochen von Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheidet sich Nichts aus. Im Exsiccator über Kalk krystallisirt das Anhydrid in Form kleiner zu kugeligen Aggregaten vereinigter Nadeln aus, die aus Benzol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 169—70°. Der Körper, dessen Zusammensetzung nach der Analyse der Formel des Papaverinsäureanhydrids entspricht, sublimirt unzersetzt, und vereinigt sich leicht mit Wasser zur Säure.

Wird dieses Anhydrid mit absolutem Alkohol gekocht, oder kocht man Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid und Alkohol, so wird der

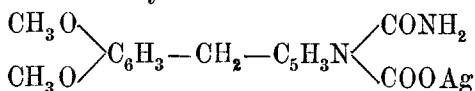
Papaverinsäuremonoäthylester

gebildet. Weisse, atlasglänzende verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkte 187—88°. Die Zusammensetzung war durch Analyse controllirt.

Der Ester wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit am Wasserbade nahezu zur Trockene verdampft; sie erstarrte beim Erkalten zu Nadeln eines Ammoniaksalzes, welches aber nicht jenes der Estersäure war; es hatte vielmehr Verseifung stattgefunden und es lag das Ammoniumsalz der Papaverinaminsäure vor, welches sich mit Silbernitrat umsetzt.

Papaverinaminsaures Silber

ist eine in Nadeln krystallisirende lichtbeständige Substanz



aus welcher bisher die freie Säure noch nicht dargestellt worden ist.

Einwirkung von Ammoniak auf Papaverinsäureanhydrid.

Gasförmiges, trockenes Ammoniak fällt aus der Lösung des Anhydrids in Benzol einen weissen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung demjenigen des papaverinaminsauren Ammoniaks entspricht. Bis jetzt ist das Imid hieraus noch nicht erhalten worden.

Chinolinsäure.

Ein Versuch, aus chinolinsaurem Ammoniak durch Erhitzen das Imid dieser Säure darzustellen, zeigte, dass auch hier bei 205° Wasser und Ammoniak entweicht; bisher ist es uns aber noch nicht gelungen, den Rückstand, der sublimirbar ist, von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die Reaction wird weiter verfolgt werden. Das von Bernthsen zuerst erhaltene Anhydrid der Chinolinsäure ist, wie wir gefunden haben, auch unzersetzt sublimirbar und liefert mit absolutem Alkohol den Monoäthylester, der bei 130—31° schmilzt.