

Über die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff

von

A. Perlmutter.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

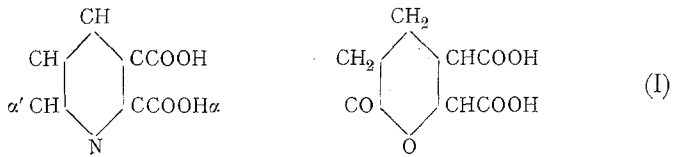
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Die Pyridincarbonsäuren haben, wie dies durch eine Reihe von Untersuchungen erhärtet wurde, die Eigenschaft, den Stickstoff bei Einwirkung von Natriumamalgam als Ammoniak zu entlassen und δ -Lactone, beziehungsweise δ -Oxycarbonsäuren zu bilden. Weidel,¹ der diese Verbindungen zuerst beschrieb, hat durch die angegebene Reaction aus der Picolin-, Nicotin-, Isonicotin- und Cinchomeronsäure die betreffenden Lactonsäuren dargestellt und eingehend untersucht.

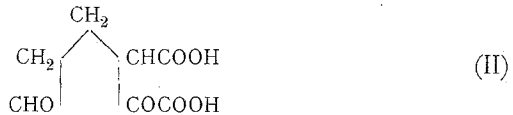
Ich habe, um die Kenntniss dieser Säuren zu erweitern, die Chinolinsäure ($\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure) der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, da voraussichtlich auch hier ein analoger Zerfall zu erwarten war. Ich habe in der That eine Säure gewonnen, die in Bezug auf ihre Constitution die grösste Übereinstimmung mit den von Weidel beschriebenen zeigt.

Die Chinolinsäure kann unter der Voraussetzung, dass der Zerfall in gleicher Weise wie bei der Cinchomeronsäure erfolgt, also eine Säure mit C_7 gebildet wird und die Umwandlung an der α -Stelle erfolgt, nur die durch das folgende Schema veranschaulichte Constitution besitzen.

¹ Monatshefte für Chemie 11. S. 501; 13. S. 578.



Es könnte aber auch durch Anlagerung von zwei OH-Gruppen an die α und α' CH-Gruppe und hinterherige Abspaltung von H_2O eine Ketoaldehydsäure entstehen, deren Constitution durch die Formel



ausgedrückt wird, und endlich könnte bei der Einwirkung des Natriumamalgams auch eine Abtrennung von Kohlensäure eintreten, wodurch die Möglichkeit gegeben wäre, dass aus der Chinolinsäure die stickstofffreien Säuren, welche aus der Picolinsäure und Nicotinsäure erhalten wurden, entstehen.

Meine Untersuchung hat ergeben, dass aus der Chinolinsäure ein α - γ - δ -Butenyl- δ -Oxytricarbonsäure- δ -Lacton entsteht, der Zerfall desselben erfolgt mithin im Sinne der Formel I.

Doch habe ich, wie es scheint, unter Umständen eine zweite Säure erhalten, welche ausserordentlich veränderlich ist, leicht in schmierige Producte übergeht, aus welchen ich mich vergeblich bemüht habe, charakterisirbare Substanzen zu gewinnen.

Dieses zweite Product dürfte vielleicht wegen seiner grossen Zersetzlichkeit, die Ketoaldehydsäure, die im Sinne der Formel II gebildet werden kann, enthalten haben.

Die Zersetzung der Chinolinsäure erfolgt weit weniger glatt, als die der anderen, Pyridincarbonsäuren, und verhält sich dieselbe in vieler Beziehung ähnlich der Nicotinsäure, die auch schwieriger durch Natriumamalgam in die stickstofffreie Säure zu verwandeln ist.

Der Zerfall erfolgt nur bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses von Ätzkali, während bei Abwesenheit desselben Bildung von piperidinartig riechenden, flüchtigen Basen erfolgt und sehr zersetzliche saure Producte entstehen.

Darstellung des α - γ - δ -Butenyl- δ -Oxytricarbonsäure- δ -Lacton.

Die Verhältnisse, unter welchen ich gearbeitet und relativ günstige Ausbeuten erzielte, waren folgende:

Je 30 g reiner Chinolinsäure wurden in ca. 400—500 cm^3 Wasser vertheilt und mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron versetzt, dann wurde in die Lösung ca. 200 g Ätzkali eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit die Temperatur von 90—100° angenommen hat, wurde Natriumamalgam (4%) portionenweise zugesetzt. Schon nach kurzer Zeit tritt eine lebhaft Ammoniakentwicklung ein, gleichzeitig nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an. Durch anhaltendes Kochen mit dem Natriumamalgam verschwindet endlich die Farbe und hört die Bildung von Ammoniak auf. Sowie dieses Stadium erreicht ist, wird das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, dann filtrirt und am Wasserbade abgedampft.

Als die Ausscheidung von schwefelsaurem Kali erfolgte, wurde die Masse mit 19 g verdünnter Schwefelsäure, welche zur Abscheidung der stickstofffreien Säure erforderlich sind, versetzt und zur Trockene gebracht.

Die Salzmasse wurde nun mit 96% Alkohol in der Siedhitze bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Die vereinten, braungelb gefärbten, alkoholischen Flüssigkeiten habe ich abdestillirt und so ein Product gewonnen, welches eine dunkle Farbe zeigte und noch geringe Mengen von schwefelsaurem Kali enthielt.

Dasselbe löste ich in Ätheralkohol, wodurch das Sulfat abgeschieden wurde, und enthielt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine syrupöse Masse, die ich nach dem Trocknen im Vacuum sofort esterificirte.

Die Darstellung des Äthers habe ich mit Hilfe von Schwefelsäure (1 Theil Säure, 1 Theil Alkohol und 2 Theile Schwefelsäure) vorgenommen, da bei Anwendung von Salzsäure neben dem Ester, ebenso wie dies bei der Cinchonsäure beobachtet wurde, die Bildung chlorhältiger Substanzen erfolgt. Sowie die Einwirkung beendet war, habe ich die Masse mit ca. 200 g Eis vermischt und mit Äther ausgeschüttelt, derselbe nimmt die Verbindung leicht auf und hinterlässt sie nach dem Abdampfen

als lichtbraungelb gefärbtes Öl, das selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist.

Behufs Reinigung habe ich dieses Rohproduct in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhielt ich eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit, welche kaum in Wasser löslich war, einen schwachen, obstartigen Geruch besass, specifisch schwerer wie Wasser und nicht destillirbar war.

Die Analysen dieser im Vacuum bei 100° C. anhaltend getrockneten Verbindung ergab Werthe, aus welchen die Formel: $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$, gerechnet werden konnte.

- (I) 0·3035 g Substanz gaben 0·5982 g Kohlensäure und 0·1990 g Wasser.
 (II) 0·1683 g Substanz gaben 0·3380 g Kohlensäure und 0·1050 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	berechnet für: $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$
C.....	53·75	54·77	54·09
H.....	7·28	6·93	6·55

Da die Verbrennungen scharfe Zahlen nicht ergaben — der Grund hiefür mag wohl in dem Umstande liegen, dass ein vollständiges Trocknen des Äthers, ohne dass gleichzeitig eine Verflüchtigung oder Zersetzung eintritt, nicht erreicht werden kann — so habe ich eine Äthoxylbestimmung vorgenommen, aus welcher unzweifelhaft hervorgeht, dass die analysirte Verbindung zwei Äthoxygruppen enthält.

Die nach der bewährten Methode von Zeisel ausgeführte Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1531 g Substanz gaben 0·2939 g AgJ

In 100 Theilen:

C_2H_5O	36·76	$C_7H_6(C_2H_5)_2O_2$ 36·87
-----------------	-------	--------------------------------

Verseifung des Äthers.

Der beschriebene Äther ist ziemlich leicht zersetzlich, er wird bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser sowohl, als auch durch verdünnte Hydroxyde zerlegt.

Behufs Darstellung der Säure habe ich die Zersetzung mit Ätzbaryt vorgenommen, aus der Lösung mittelst Schwefelsäure das Baryum entfernt und durch Neutralisation der filtrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei das Bleisalz gewonnen, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Säure liefert. Nach dem Eindampfen erhält man eine syrupöse Flüssigkeit, die noch schwach gelblich gefärbt ist, durch entsprechende Reinigung (Entfärben mit Kohle) wird sie nach dem Concentriren über Schwefelsäure im Vacuum als gummiartige, sehr hygroskopische Masse erhalten, die selbst nach langem Stehen nicht krystallisirte.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton auf; aber auch aus diesen Lösungen konnte eine Abscheidung der Säure in Krystallen nicht erzielt werden. Ich habe daher auf die Analyse derselben verzichtet und ermittelte die Zusammensetzung durch die Analyse der Baryumverbindungen.

Secundäres Baryumsalz.

Dasselbe bildet ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver, welches aus der mit kohlensaurem Baryum in der Siedhitze neutralisirten Säurelösung nach dem Concentriren beim längeren Stehen im Exsiccator allmählich abgeschieden wird. Das Salz ist im Wasser ziemlich leicht löslich. Die Baryumverbindung enthält Krystallwasser, welches sie erst bei 220° vollständig entlässt. Die Baryumbestimmung des bei der angegebenen Temperatur getrockneten Salzes ergab:

0·0809 g Substanz gaben 0·06 Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

Ba	43·58	$\frac{C_7H_6BaO_6}{42\cdot41}$
--------------	-------	---------------------------------

Die mitgetheilte Analyse lieferte in Folge der geringen Menge der Substanz nicht genaue Resultate. Eine Wieder-

holung der Bestimmung konnte ich leider nicht vornehmen, da ich die Hauptmasse des Salzes durch ein Versehen sofort für die Darstellung des tertiären Salzes verwendete.

Tertiäres Baryumsalz.

Die Lösung der vorhin beschriebenen Verbindung reagirt wie die betreffende Verbindung der Cinchonsäure schwach sauer. Zur Darstellung des tertiären Salzes habe ich die sehr verdünnte, wässrige Lösung des secundären Salzes in der Siedhitze mit einer verdünnten Ätzbarytlösung bei Abschluss von Luft genau neutralisirt. Beim Abdampfen der Lösung in einer Platinschale schied sich endlich die Verbindung in Form einer glanzlosen, krümligen Masse ab, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, zu Drusen verwachsenen Nadeln besteht. Das tertiäre Salz ist, einmal abgeschieden, im Wasser sehr schwierig löslich. Auch diese Verbindung enthält Wasser, welches erst in höherer Temperatur entweicht. Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten, bei 200° getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den für das tertiäre Salz gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

(I) 0·4680 g Substanz gaben 0·2748 g Kohlensäure und 0·0722 Wasser.

(II) 0·4680 g Substanz gaben 0·3942 g Baryumsulfat.

(III) 0·3078 g Substanz gaben 0·2650 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7)_2$
C	20·44	—	—	20·56
H	1·71	—	—	1·70
Ba	—	49·52	50·61	50·30

Die Zusammensetzung des beschriebenen Esters, sowie des secundären Baryumsalzes und der Umstand, dass durch anhaltende Einwirkung von Ätzbaryt eine Umwandlung desselben in das tertiäre Salz erfolgt, lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das stickstofffreie Zersetzungsproduct der Chinolinsäure eine Lactonsäure ist, die nach der Formel:

$C_7H_8O_6$ zusammengesetzt ist. Diese Auffassung wird bestätigt durch das Verhalten der Säure bei der

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Man erhält das Reductionsproduct beim Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sp. gw. 1·96) auf die Temperatur von 170 bis 180°.

Ich habe immer 3 g der Säure im geschlossenen Rohre mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure durch 5 bis 6 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt sich der Röhreninhalt von ausgeschiedenem Jod tief dunkelbraun gefärbt. Beim Öffnen entweicht etwas Jodwasserstoff, Kohlensäure konnte nicht aufgefunden werden. Die Flüssigkeit, in welcher voraussichtlich ein Jodproduct gelöst enthalten ist, habe ich zunächst durch Destillation im Kohlensäurestrom von der Hauptmenge der überschüssigen Jodwasserstoffsäure und des ausgeschiedenen Jods befreit. Die letzten Mengen dieser Körper wurden durch längeres Erhitzen des Destillationsrückstandes am Wasserbade so gut als möglich vertrieben.

Der braunschwarz gefärbte zähe Abdampfrückstand wurde nunmehr im Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Natriumamalgam so lange behandelt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war; dabei ist zu achten, dass die Reaction der Lösung stets sauer bleibt. Sowie Entfärbung eingetreten ist, filtrirt man von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken und scheidet mit Silbersulfatlösung das Jod aus. Das Filtrat vom Jodsilber wird nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff am Wasserbade so weit concentrirt, dass beim Abkühlen die Ausscheidung von saurem, schwefelsaurem Natron erfolgt. Dann wird mit Äther so lange ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnimmt.

Die vereinten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Diese Ausscheidung wurde durch Absaugen von der geringen Menge Mutterlauge befreit und hierauf in Essigäther gelöst und mit Kohle entfärbt.

Beim Abdunsten scheidet sich die Säure nun in kleinen, farblosen Krystallnadelchen ab, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwieriger löslich sind. In Benzol und Chloroform ist die Verbindung unlöslich. Die aus Essigäther gewonnene Substanz zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, derselbe liegt zwischen 80 und 90° C.; nach dem Trocknen im Vacuum, wobei die Probe constantes Gewicht annimmt, steigt der Schmelzpunkt auf 101° C. (uncorr.). Die Verbrennung dieser im Vacuum getrockneten Säure ergab folgende Werthe: 0·2498 g Substanz gaben 0·4174 g Kohlensäure und 0·1305 g Wasser.

In 100 Theilen:

C	45·57
H	5·80

Diese Zahlen stimmen mit der Formel einer Tricarbonsäure $C_7H_{10}O_6$ nicht vollkommen überein. Da es den Anschein hatte, dass die im Vacuum getrocknete Verbindung noch immer Essigäther enthielt, so habe ich eine grössere Quantität derselben anhaltend bei der Temperatur 73° erhitzt, dabei zeigte sich, dass wirklich Essigäther verflüchtigt wurde, und dass erst nach längerer Zeit constantes Gewicht zu erzielen möglich war. Die Probe hatte im Ganzen ca. 12·5% verloren.

Dieser durch den Weggang von Essigäther bedingte Gewichtsverlust stimmt näherungsweise auf die Formel: $3(C_7H_{10}O_6) + CH_3COOC_2H_5$; es scheint demnach die Tricarbonsäure die Eigenschaft zu besitzen, mit dem Äther eine Doppelverbindung zu liefern. In der That stimmen die bei der Verbrennung gefundenen Werthe mit den aus der angeführten Formel gerechneten vollkommen überein.

	$3(C_7H_{10}O_6) + CH_3COOC_2H_5$	gefunden
C	45·59	45·57
H	5·77	5·71

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen betrug:

berechnet	gefunden
13·3%	12·5

Dass das durch Behandeln mit Jodwasserstoff entstandene Reductionsproduct wirklich eine nach der Formel $C_7H_{10}O_6$ zusammengesetzte Säure ist, ergibt sich durch die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Probe.

Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure beim längeren Stehen der im Vacuum concentrirten Flüssigkeit in kleinen, farblosen Krystallkörnern ab, welche in lufttrockenem Zustande krystallwasserfrei sind. Der Schmelzpunkt der aus Wasser gewonnenen Säure wurde zu $109-111^\circ C.$ gefunden, welcher sich auch durch weiteres Umkrystallisiren und Trocknen nicht mehr änderte.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:
 $0.2363 g$ Substanz gaben $0.3818 g$ Kohlensäure und $0.1169 g$ Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{10}O_6$
C.....	44.06	44.21
H.....	5.48	5.26

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung des Kalksalzes verificirt.

Calciumsalz.

Dasselbe wurde durch Absättigen der Säurelösung mit kohlen-saurem Kalk dargestellt. Die vom überschüssigen Carbonat filtrirte Lösung scheidet nach dem Eindampfen das Salz in Form eines mikrokrySTALLINISCHEN weissen Pulvers ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, enthält Krystallwasser und zeigt neutrale Reaction.

Das bei $200^\circ C.$ zur Gewichtsconstanz gebrachte Salz ergab:

$0.2003 g$ Substanz gaben $0.0683 g$ Calciumoxyd.

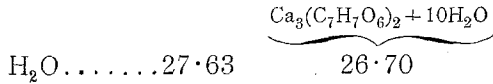
In 100 Theilen:

		$Ca_3(C_7H_7O_6)_2$
Ca.....	24.36	24.29

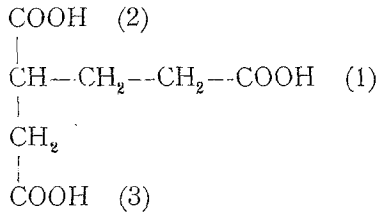
Das lufttrockene Salz enthält 10 Moleküle Wasser.

$0.2768 g$ Substanz verloren bei 200° $0.0765 g$ Wasser.

In 100 Theilen:



Die aus dem stickstofffreien Reductionsproducte der Chinolinsäure entstehende Säure ist aus den mitgetheilten analytischen Resultaten als Tricarbonsäure zu betrachten, welche mit Rücksicht auf die früher angegebene Formel I nach dem Schema



zusammengesetzt ist und demnach als α - γ - δ -Butenyl-Tricarbonsäure anzusprechen ist.

Diese Auffassung findet eine Rechtfertigung durch die Zersetzung, welche die Säure in höherer Temperatur erleidet, wobei Abspaltung von Kohlensäure stattfindet. Eine nach der gegebenen Formel zusammengesetzte Säure kann:

- durch Abspaltung der mit 1 bezeichneten COOH-Gruppe Äthylbernsteinsäure;
- durch Abspaltung der mit 2 bezeichneten COOH-Gruppen Adipinsäure;
- durch Abspaltung der mit 3 bezeichneten COOH-Gruppe α -Methylglutarsäure

liefern.

Bis nun ist es mir nur gelungen, eine Abtrennung der mit 2 bezeichneten COOH-Gruppe zu erzielen und ich habe nur die normale Adipinsäure isoliren können, glaube aber bestimmt annehmen zu können, dass neben dieser auch α -Methylglutarsäure gebildet wird.

Jedenfalls ist die Bildung der normalen Adipinsäure eine gewichtige Stütze für die Richtigkeit der aufgestellten Structurformel. Man erhält die Adipinsäure aus der α - γ - δ -Butenyl-Tricarbonsäure durch trockene Destillation. Am zweck-

mässigsten erscheint es, kleine Mengen der Säure rasch zu destilliren, dabei bildet sich unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung ein öliges Destillat, das nach dem Erkalten Ansätze von Krystallen liefert. Da aber ein vollständiges Erstarren nicht erfolgte, so habe ich das Destillat durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Ätzbaryt in das Baryumsalz verwandelt.

Hiedurch wurde eine geringe Menge harziger, schmieriger Producte entfernt. Aus dem Baryumsalz wurde in der mehrfach erwähnten Weise durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Bleicarbonat und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Säure wieder abgeschieden.

Die concentrirte wässerige Lösung liefert beim Stehen über Schwefelsäure harte, schwach glänzende, zu Krusten verwachsene Krystalle, die von der zähflüssigen Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Säure vollkommen farblos und rein. Die Substanz ist in Benzol vollkommen unlöslich und man kann durch Extraction derselben eine kleine Menge einer zweiten Säure, die vermuthlich α -Methylglutarsäure ist, abtrennen.

Die reine Säure zeigt den Schmelzpunkt von 148—149° C. (uncorr.) (Arppe¹ gibt denselben zu 148—149° C. an) und besitzt Eigenschaften, die mit dem Verhalten der normalen Adipinsäure vollkommen übereinstimmen, so dass an der Identität mit derselben nicht gezweifelt werden kann; eine Verbrennung habe ich wegen der geringen Menge nicht vornehmen können.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Weidel meinen tiefgefühlten Dank für die vielfache Belehrung und Hilfe im Laufe dieser Arbeit auszudrücken.

¹ Annal d. Chem. u. Pharm. 149, 202.