

Über β -Benzoylisonicotinsäure

von

Moriz Freund.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

Nachstehend beschriebene Versuche, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt angestellt habe, sind schon vor mehr als einem Jahre ausgeführt worden.

Durch persönliche Verhältnisse an der weiteren Ausarbeitung des Gegenstandes verhindert, erlaube ich mir, die bisher gewonnenen Resultate zu veröffentlichen und bemerke, dass die Untersuchung, die sich an jene von B. Jeiteles im hiesigen Laboratorium »Über β -Benzoylpicolinsäure und β -Phenylpyridylketon« ausgeführte anschliesst, von anderer Seite fortgesetzt wird.

5 g Cinchomeronsäureanhydrid¹ wurden mit 100 cm³ reinem Benzol überschichtet und am Wasserbade erhitzt. Es löst sich hiebei nur ein Theil des Cinchomeronsäureanhydrides. Man fügt nun solange Aluminiumchlorid hinzu, bis sich das entstandene Condensationsproduct in Form von harzigen Klumpen am Boden des Gefässes absetzt, wozu gewöhnlich 12—15 g Aluminiumchlorid für 5 g Anhydrid erforderlich sind.

Hierauf wird am Wasserbade erwärmt, solange noch eine Salzsäureentwicklung bemerkbar ist.

Ist die Reaction vollendet, so lässt man abkühlen, giesst die klare Benzollösung ab und versetzt den Kolbenrückstand vorsichtig mit Wasser.

¹ Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, X, 156.

Unter heftiger Reaction und starker Erwärmung löst sich der Rückstand mit Ausnahme geringer Mengen harziger Nebenproducte.

Die abgegossene Benzollösung wurde immer zu neuen Condensationen verwendet. Zur Isolirung des entstandenen Condensationsproductes wird die wässrige Lösung solange mit CuSO_4 versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Das Kupfersalz der neuen Säure, welches lichtblaue Nadelchen darstellt, die sich in heissem salzsäurehaltigem Wasser leicht lösen, wird abfiltrirt, gut gewaschen und dann in heissem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Beim Concentriren des Filtrates vom Schwefelkupfer scheidet sich die freie Säure in weissen Krystallen aus.

Aus Wasser und verdünntem Alkohol kann die Säure leicht umkrystallisirt werden und schmilzt dann bei $210\text{--}211^\circ$. Sie stellt in reinem Zustande weisse Nadelchen dar, die sich aber leicht gelb färben.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

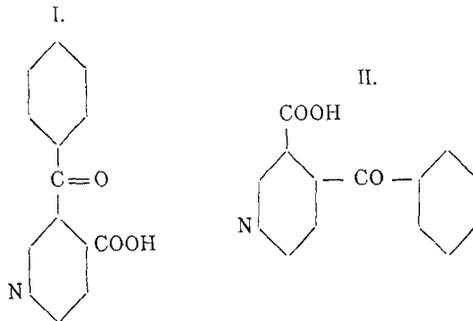
- I. $0\cdot1295\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot325\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot0512\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot2068\text{ g}$ Substanz gaben bei $t = 19^\circ$ und $B = 741\text{ mm}$
 $v = 12\text{ cm}^3\text{ N}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_3$
	I	II	
C	68·41	—	68·41
H	4·38	—	3·96
N	—	6·50	6·14

Die Säure ist in verdünnter Salzsäure, in kochendem Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Benzol und Äther.

Der Substanz muss eine der nachstehenden Formeln zukommen.



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden möglichen Fällen musste durch Darstellung des durch Kohlensäureabspaltung voraussichtlich zu erhaltenden Phenylpyridylketons möglich sein.

Kommt der Substanz die Formel I zu, dann müsste das Keton identisch sein mit jenem, welches Bernthsen und Mettegang,¹ sowie Jeiteles² aus der isomeren β -Benzoylpicolinsäure erhalten hatten.

Entspricht die Structur der Substanz der Formel II, so müsste ein dieses isomeres Phenylpyridylketon entstehen.

Als 2 g der Säure in einem Kölbchen etwas über ihren Schmelzpunkt, d. i. auf 230° erwärmt wurden, konnte keine Kohlensäureentwicklung beobachtet werden, und die unveränderte Substanz konnte zurückgewonnen werden.

Keinen anderen Erfolg hatte es, als die Substanz im Luftbade längere Zeit im Wasserstoffstrom auf 230° erhalten wurde; ein vorgelegter Kaliapparat erfuhr keine Gewichtsveränderung.

Wird die Substanz im Graphitbade bis auf 240° bei einem Druck von nur 40 *mm* erhitzt, so sublimirt sie in perlmutterglänzenden Blättchen, ohne irgendwelche Zersetzung zu erleiden.

Diese Beständigkeit der Säure bei höherer Temperatur machte es sehr wahrscheinlich, dass die Carboxylgruppe die

¹ Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XX, 1209.

² Monatshefte für Chemie, XVII, 515.

γ -Stellung einnehme, eine Vermuthung, die durch nachstehende Versuche bestätigt worden ist.

Die Säure wurde mit einem Überschuss an Kalk innig gemengt und bei einem Druck von 35 *mm* bei 220° destillirt; zuerst ging eine lichtgelb gefärbte Flüssigkeit über, die den charakteristischen Pyridingeruch zeigte. Eine neuerliche Destillation überzeugte mich, dass diese Flüssigkeit Pyridin ist (Siedepunkt 105—110°).

Als zweite Fraction erhielt ich in sehr geringer Menge ein sehr schwer bewegliches Öl von dunkler Farbe.

Ein zweiter Versuch, bei dem auf 1 Theil Säure 2 Theile Kalk verwendet wurden, lieferte, unter denselben Bedingungen der Destillation unterworfen, keine Spur von Pyridin.

Es ging sofort ein gelbes, schwer bewegliches Öl über.

Dieses Öl wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge wasserfreier Soda 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann etwas Alkohol abdestillirt und stehen gelassen.

Es schieden sich weisse nadelförmige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 161—163° schmolzen.

Neben der geringen Menge krystallinischer Substanz bilden sich schmierige Producte, aus denen man durch verdünnte Alkalien und nachfolgende Fällung der mit Eis gekühlten Lösung mit CO₂ noch geringe Mengen des Oxims gewinnen konnte.

Das auf diese Weise erhaltene Oxim ist, wie seine Eigenschaften und die Analyse zeigen, identisch mit dem syn- β -Phenylpyridylketonoxim, das Jetteles aus dem β -Phenylpyridylketon erhalten hat.

0·2051 g Substanz gaben 0·5445 g Kohlensäure und 0·0968 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₁
C	72·46	72·72
H	5·24	5·05

Bei wiederholter Darstellung, wobei immer schlechte Ausbeuten erzielt wurden, erhielt ich auch die von Jeiteles beschriebene Antimodification des Oxims, die bei 145° schmilzt.

Vorherrschend war immer die bei 163° schmelzende Modification.

Die Condensation von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid findet demnach so wie bei dem Chinolinsäureanhydrid an dem in β -Stellung befindlichen Carbonyl statt und die neue Säure ist daher β -Benzoylisonicotinsäure.
