

Über β -Toluylpicolinsäure und β -Tolylpyridylketon

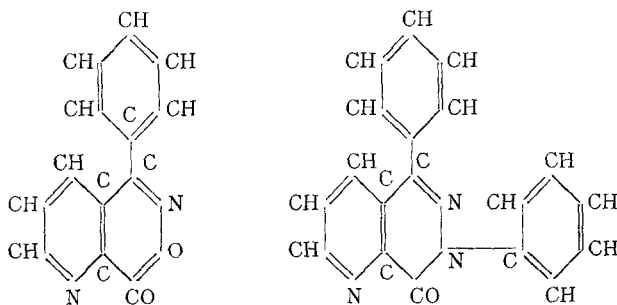
von

Dr. Alexander Just.

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

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

Vor Kurzem hat B. Jeiteles¹ im hiesigen Laboratorium aus der zuerst von Bernthsen und Mettegang² dargestellten β -Benzoylpicolinsäure durch Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin Substanzen von ringförmiger Structur dargestellt, welche als Phenylpyridyl- β -Ketonoxim- α -Carbonsäureanhydrid oder als Phenylpyridorthooxazinon, respective als β -Benzoylpicolinsäurehydrazonanhydrid, oder als 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon angesehen werden müssen und denen nachstehende Structur zugewiesen werden muss:



Auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt habe ich es unternommen, andere Verbindungen ähnlicher Structur dar-

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, 515.

² Berl. Ber., XX, 1209.

zustellen und habe zunächst das unter dem Einflusse von Chloraluminium entstehende Condensationsproduct aus Chinolinsäureanhydrid und Toluol hergestellt und nach der angedeuteten Richtung untersucht.

20 g Chinolinsäureanhydrid wurden in trockenes Toluol eingetragen und mit frisch bereitetem Chloraluminium portionenweise versetzt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Während dann auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wurde noch weiter Chloraluminium in kleinen Portionen eingetragen, wobei lebhaft Reaction unter Salzsäureabspaltung eintrat.

Höher als auf 100° zu erwärmen erwies sich als unzweckmässig, weil harzige Producte im Überschuss entstanden. Die Einwirkung wurde unterbrochen, sobald sich unter Klärung der überstehenden Flüssigkeit am Boden des Kolbens ein compacter Bodensatz von gelbbrauner Farbe abgesetzt hatte. Dann wurde das Toluol abgegossen und für weitere Condensationen immer aufs neue benützt. Das feste Reactionsproduct wurde dann mit Wasser versetzt, das in der Kälte nur schwach zersetzend wirkt, bei mässigem Erwärmen löst sich dann die ganze Masse, bis auf geringe Mengen harziger Substanz. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und mit Kupfersulfat gefällt. Es fiel schon in der Kälte ein hellblauer amorpher Niederschlag, der nur in sehr concentrirter Säure löslich ist.

Dieser Niederschlag wurde öfters gewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen, sodann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zersetzt. Dann wurde vom Kupfersulfid abfiltrirt und die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit eingedampft. Das Harz, das sich beim Concentriren ausschied, wurde abfiltrirt und nach Zusatz von Alkohol, um die letzten Spuren des Harzes in Lösung zu halten, wurde am Wasserbade erkalten gelassen. Die Säure schied sich dabei in Krystallen ab, die unter dem Mikroskop als rhombische Prismen erschienen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte sie den Schmelzpunkt 166°. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Zahlen:

0·2490 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6342 g Kohlensäure und 0·1040 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$
C	69·46	69·70
H	4·64	4·56

Die gefundenen Werthe stimmen demnach auf die Formel einer Toluylpicolinsäure. Dass die Condensation in der Weise erfolgt, dass die Carbonylgruppe in den Benzolkern eintritt, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Verlaufe der anderen Condensation folgern, die mit Säureanhydriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen gemacht wurden. In der Regel ist das zur Seitenkette in der Parastellung stehende Wasserstoffatom am reactionsfähigsten. Da ferner bei der Condensation von Benzol mit Chinolinsäureanhydrid der aromatische Rest an das β -Carbonyl tritt, so ist die neue Säure wohl als β -*p*-Toluylpicolinsäure zu bezeichnen. Aus der Mutterlauge der Ketonensäure liess sich bei weiterem Concentriren noch etwas Chinolinsäure zurückgewinnen. Die lufttrockene Säure erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust, sie enthält demnach kein Krystallwasser. Sie löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Benzol, Äther und Chloroform. Beim Schmelzen spaltet sie Kohlensäure ab.

Chlorhydrat. Die Säure löst sich leicht in concentrirter kalter Salzsäure, die Lösung erstarrt schon nach einigen Minuten zu einer krystallinischen Masse. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sie sich wieder und krystallisirt dann, bei langsamem Erkalten, in rosettenförmig angeordneten Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Ätzkali bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen.

0·3203 g Substanz gaben 0·1648 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3NHCl$
HCl.....	12·93	13·00

Neutrales Silbersalz. Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und Silbernitrat zugesetzt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. Dieses Silbersalz wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0·1907 g Substanz gaben 0·0593 g Silber.

In 100 Theilen:	-----	Berechnet für
	Gefunden	$C_{14}H_{10}O_3NAg$
Ag	31·09	31·03

Dieses neutrale Salz löst sich in heissem Wasser kaum mehr als in kaltem und ist gegen Licht wenig empfindlich.

Saures Silbersalz. Es entsteht, wenn man die salpetersaure Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt. Beim Abkühlen der heissen Lösung fielen weisse rhombische Krystalle aus.

0·2362 g Substanz gaben 0·0433 g Silber.

In 100 Theilen:		Berechnet für
	Gefunden	$C_{14}H_{10}NO_3Ag + H_{14}N_{10}O_3$
Ag	18·33	18·33

Es liegt also auch hier ein übersaures Salz von analoger Zusammensetzung vor, wie es bei gleicher Behandlung aus der β -Benzoylicolinsäure erhalten wird.

Oximanhydrid.

2 g Säure wurden mit $3\frac{1}{2}$ g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Ätzkali in Wasser gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann zwei Tage stehen gelassen, mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Es schieden sich farblose Krystalle ab, die abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. In kaltem Alkohol sind sie sehr schwer löslich. Der Körper schmilzt bei 217°, und ist bei dieser Temperatur schwaches Sublimiren zu bemerken. Er löst sich nicht in Natriumcarbonat, mithin war, wie bei der aus Benzol in

analoger Weise hergestellten Substanz, Anhydridbildung eingetreten. Die Analyse bestätigt dieses, demnach ist die Substanz β -*p*-Tolylpyrydorthooxazinon.

0·2011 g gaben 0·5180 g Kohlensäure und 0·0750 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70·24	70·58
H	4·17	4·20

Hydrazonanhydrid.

Die Ketonsäure wurde in Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von freiem Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich eine gelbliche Emulsion bildete, die grosse Öltropfen absetzte. Um das überschüssige Phenylhydrazin zu lösen, wurde mit Essigsäure angesäuert. Nach tagelangem Stehen war die Emulsion bis auf eine milchige Trübung verschwunden, und am Boden des Kolbens war das Öl im Krystallisiren begriffen. Nun wurde die wässrige Lösung abgegossen und das Öl sammt den Krystallen in Alkohol gelöst. Bei langsamem Abdunsten des Alkohols krystallisirte nun auch das übrige Öl in schönen gelben Prismen. Diese würden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und zeigten den Schmelzpunkt 247°. In Benzol ist die Substanz löslich, schwer löslich in Wasser und Äther. Dass sie in Natriumcarbonat unlöslich ist, beweist analog wie bei dem Oxim das Fehlen der Carboxylgruppe und die Anhydridnatur der Substanz, welche daher 1*n*-Phenyl-3-*p*-Tolylchinolinazon ist. Analysirt gab sie folgende Zahlen:

0·2230 g Substanz gaben 0·6263 g Kohlensäure und 0·0980 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O$
C	76·55	76·67
H	4·87	4·79

Chloroplatinat. Die Substanz löst sich in concentrirter Salzsäure auf, beim Verdunsten krystallisiren aus dieser Lösung gelbe Nadeln einer salzsauren Verbindung aus, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung einen krystallinischen gelben Niederschlag.

0·2170 g Substanz gaben 0·0585 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O(HCl)_2PtCl$
Pt	26·95	26·98

Das Chinolinazon erweist sich hiernach als zweisäurige Base.

β -*p*-Tolylpyridylketon.

Eine gewogene Menge der Säure wurde in einem Kölbchen im Ölbad auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und die sich hiebei entwickelnde Kohlensäure durch reinen Wasserstoff in vorgelegte Absorptionsapparate verdrängt. 6·238 g Säure gaben so 1·160 g Kohlensäure ab. Berechnet sind 1·190 g. Im Kölbchen verblieb eine breiige rothbraune Masse, die mit Benzol in Lösung gebracht wurde. Die Benzollösung wurde abdunsten gelassen, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Es fiel ein schmutziggelber flockiger Körper, der auf einer Thonplatte von schmierigen Beimengungen befreit wurde. Aus Alkohol, worin er sich ausserordentlich leicht löste, wurde nur ein gelbbraunes Öl erhalten, das erst nach langem Stehen im Vacuum krystallisirte. Nach wiederholter Behandlung auf der Thonplatte wurde durch Krystallisation aus wässrigem Alkohol eine reinweisse krystallinische Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt 78° zeigte. Die Substanz löst sich äusserst leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser. Der Analyse unterworfen gab sie folgende Zahlen:

0·1900 g Substanz gaben 0·5510 g Kohlensäure und 0·0960 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$
C	79·69	79·17
H	5·61	5·58

Die Substanz ist mithin β -*p*-Tolylpyridylketon.

Chloroplatinat. Das Keton löst sich sehr leicht in Salzsäure. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt das salzsaure Salz in strahlenförmig angeordneten Nadeln aus, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung einen schön krystallisirten, gelben Niederschlag. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0·2022 g Substanz gaben 0·2857 g Kohlensäure und 0·0506 g Wasser.

0·1573 g Substanz gaben 0·0378 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$
C	38·53	38·77
H	2·78	2·73
Pt.....	24·02	24·15

Oxim des -Tolylpyridylketons.

In der Hoffnung, zu stereoisomeren Oximen zu gelangen, wurde das Oxim auf zwei verschiedene Arten hergestellt, einmal mit freiem Hydroxylamin, nämlich mit dem Chlorhydrat und der entsprechenden Menge wasserfreier Soda, ein anderesmal mit Hydroxylaminchlorhydrat allein. Die Versuche wurden in alkoholischer Lösung angestellt und für ein Molekül Keton fünf Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat angewendet. Bei beiden Versuchen wurde derselbe Körper erhalten, der nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 167° zeigte. Unter dem Mikroskop zeigte er rautenförmig angeordnete, farblose Krystalle. Er löst sich in Alkohol, sowohl im absoluten, wie im verdünnten, schon in der Kälte ziemlich leicht, noch leichter

in der Wärme. Der Analyse unterworfen lieferte das Oxim folgendes Resultat:

0·2319 g Substanz gaben 0·6234 g Kohlensäure und 0·1230 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}NO_2$
C	73·31	73·58
H	5·89	5·66

Die Untersuchung wird fortgesetzt.