

Über die *p*-Toluylicolinsäure und ihre Oxydationsproducte

von

Hugo Ludwig Fulda.

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

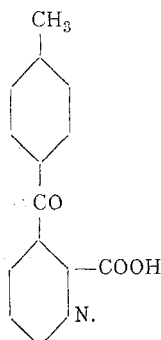
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1900.)

A. Just¹ hat vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium das Condensationsproduct von Chinolinsäureanhydrid mit Toluol vermittlems Aluminiumchlorid dargestellt und ist hierbei zur Toluylicolinsäure gelangt.² Herr Prof. Goldschmiedt veranlasste mich nun, diese Substanz eingehender zu untersuchen.

Aus Gründen der Analogie wurde von Just die Parastellung der Methyl- zur Ketongruppe angenommen und der Substanz mithin folgendes Formelbild zugesprochen:

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 452.

² Bezüglich der Darstellung der Toluylicolinsäure habe ich mich im wesentlichen an die von Just gegebene Vorschrift gehalten. Anfangs machte es mir Schwierigkeiten, zum Condensationsproducte zu gelangen, doch wurden gute Ausbeuten erhalten bei Beobachtung nachfolgender Vorsicht. Ich verwendete nur ganz reines, aus Benzol umkrystallisiertes Chinolinsäureanhydrid und führte die Condensation mit nicht zu viel Substanz auf einmal durch; wendete hiebei soviel Toluol an, dass der größte Theil des Anhydrides in Lösung war. Auf 5 g Anhydrid wurden circa 20 g käufliches Aluminiumchlorid verbraucht. Nachdem die ganze Aluminiumchloridmenge zugesetzt war, wurde noch circa 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Das feste Reactionsproduct muss sehr langsam mit Wasser zersetzt werden, da eine starke Erhitzung desselben leicht Verharzung hervorruft. Die nach dem Wasserzusatz noch ungelöst gebliebenen Harze lösen sich in salzsäurehaltigem Wasser und liefern noch Condensationsproduct.



Diese Vermuthung fand jetzt ihre experimentelle Bestätigung. Die Spaltung der Säure durch Kalihydrat misslang, denn dieselbe erwies sich gegen eine 50-procentige Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre bei 250° als beständig, und auch schmelzendes Alkali griff die Substanz erst nach längerem Erhitzen an, zerstörte sie aber sodann vollständig. Auch die Oxydation mit Chromsäure führte nicht zum Ziele.

Schließlich wurde der nachfolgende erfolgreiche Versuch durchgeführt: 3 g Toluylpicolinsäure wurden in überschüssigem Alkali gelöst und die zur Oxydation des Pyridinkernes nothwendige Menge Permanganat (10 Molecüle) in vierprocentiger Lösung allmählich zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen war endlich die ganze Menge Permanganat aufgebraucht. Die über dem abgesetzten Braunstein stehende, farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, der Braunstein mehrmals mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingeeengt und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es fiel sofort ein weißes Pulver aus; dasselbe zeigte bei circa 270° eine geringe Sinterung und war bei 310° noch nicht geschmolzen. Das Pulver wurde mit viel Wasser ausgekocht. Dabei gieng nur ein verschwindend kleiner Theil desselben in Lösung, und auch dieser fiel aus der noch heißen Lösung gleich nach dem Filtrieren wieder aus. Die Substanz erwies sich also in Wasser als nahezu unlöslich. In Alkali löste es sich sofort auf und fiel nach der Neutralisation des letzteren mit Salzsäure wieder aus. Diese letztere Operation wurde behufs Reinigung der Substanz einigemal wiederholt. Im Reagenzrohre erhitzt, sublimierte die Substanz, nur ein ganz kleiner

Theil derselben, und zwar stets die im Rohre vorderste Partie, war deutlich geschmolzen, erstarrte aber sofort, sobald die Erhitzungsflamme weggenommen wurde; gleichzeitig war ein deutlicher Geruch nach Benzoesäure bemerkbar; im Rohre blieb eine kleine Quantität Kohle zurück.

Alle diese Beobachtungen sprachen dafür, dass in dem Producte Terephtalsäure vorliege, was auch thatsächlich durch die nachfolgenden Versuche unzweifelhaft festgestellt werden konnte.

1. Auch bei der Sublimation von reiner Terephtalsäure wurde stets das Auftreten von Benzoesäure, sowie das Zurückbleiben eines kohligen Rückstandes, beobachtet, Producte, die auf eine geringe Zersetzung der Terephtalsäure zurückzuführen sind, eine Eigenschaft der letzteren, die sich auch schon in der älteren Literatur (A. Cailliot) angeführt findet.¹

2. Terephtalsäure und die fragliche Substanz, in Capillarröhrchen gleichzeitig im Luftbade erhitzt, zeigten dieselbe Sublimationstemperatur.

3. Das Oxydationsproduct gibt, gleichwie die Terephtalsäure, ein schwerlösliches Barytsalz. Die aus Alkalisalzlösungen von Terephtalsäure und von dem Producte durch Säurezusatz erhaltenen Fällungen zeigten unter dem Mikroskope ganz gleiches Aussehen.

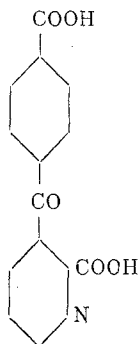
4. Endlich wurde zur Identificierung noch der Methylester der Säure herangezogen und nach dem von Baeyer² für den Terephtalsäuredimethylester empfohlenen Verfahren dargestellt. Die Substanz wurde zu diesem Behufe mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis Lösung eingetreten war, und dieselbe sodann in überschüssigen Methylalkohol eingegossen. Es schieden sich sofort Krystalle aus, die abgesaugt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert wurden. Der so gewonnene Ester zeigte das für den Dimethylester der Terephtalsäure charakteristische Aussehen und schmolz wie dieser bei 140°. Da dieser Methylester die Terephtalsäure charakterisiert und auch die übrigen Eigenschaften beider Substanzen identisch

¹ Annalen der Chemie, 64, 377.

² Annalen der Chemie, 245, 140.

sind, so liegt in der durch Oxydation der Toluylpicolinsäure erhaltenen Substanz unzweifelhaft Terephtalsäure vor.

β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure.



Wendet man nun aber die für die Oxydation der Methylgruppe der Toluylpicolinsäure allein berechnete Menge Permanganat (2 Moleküle) in vierprocentiger Lösung unter Zugabe überschüssigen Alkalis an, so findet, wie dies Limpricht¹ auch an der *p*-Tolyl-*o*-Benzoessäure beobachtete, bei circa 30 bis 40° die Oxydation der Methylgruppe allein statt. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen ist die Lösung vollständig entfärbt. Es wurde vom abgeschiedenen Braunsteine abgegossen, der letztere mehrmals mit Wasser ausgekocht, die erhaltenen Laugen vereinigt, auf dem Wasserbade eingeengt und sodann mit Salzsäure neutralisiert. Es fällt sofort ein weißes Pulver aus. Durch weitere Concentration der Mutterlauge konnte noch etwas von dem Oxydationsproducte erhalten werden. Das Product wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzte sich die Substanz bei 190° unter merklicher Gasentwicklung, ohne hiebei zu schmelzen, und zeigt bei 267° einen scharfen Schmelzpunkt. Die Ausbeuten betragen circa 50% der Theorie.

0.1141 g der lufttrockenen Substanz wurden in 15 cm^3 Methylalkohol gelöst und bei der Titration 7.6 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ -normal methylalkoholischen Kalilauge verbraucht.

¹ Annalen der Chemie, 309, 96 bis 114.

Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5 + H_2O$
300	289

0·2242 g der lufttrockenen Substanz gaben 0·4771 g Kohlensäure und 0·0746 g Wasser.

II. 0·1707 g der lufttrockenen Substanz gaben bei $t = 17\cdot5^\circ$ und $B = 726\text{ mm}$, $v = 8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_9NO_5 + H_2O$
C	58·04	—	58·13
H	3·33	—	3·80
N	—	5·18	4·84

0·3020 g der lufttrockenen Substanz wurden im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ergaben hiebei eine Gewichtsabnahme von 0·0187 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_9NO_5 + H_2O$
Krystallwasser	6·19	6·22

Die β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure krystallisiert somit mit einem Molecül Wasser. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich.

Cadmiumsalz $C_{14}H_7NO_5Cd$. Durch Kochen der absolut alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssiger getrockneter Pottasche unter Rückfluss, bis in vorgelegtem Barytwasser keine Trübung mehr entstand, wurde zunächst das Kalisalz dargestellt. Es wurde von dem ungelöst gebliebenen Pottascheüberschusse abfiltriert und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Kalisalz hinterbleibt als schön weiße, krystallinische Masse. Bei Zusatz von Cadmiumchloridlösung zur wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt das sehr schwer lösliche, weiße Cadmiumsalz aus.

0·5860 g der bei 110° auf Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergaben 0·1985 g Cadmiumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7NO_5Cd$
Cd	29·55	29·40

Dimethylester $C_{16}H_{13}NO_5$. 1·5 g der Säure wurden in methylalkoholischer Lösung mit circa 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückfluss durch 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser langsam einfließen gelassen. Es schied sich ein Öl aus, welches der Lösung durch Äther entzogen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein farbloses Öl, welches sehr rasch durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei einer erneuerten Darstellung des Esters, schied sich derselbe sofort nach dem Eingießen der methylalkoholischen Lösung in Wasser krystallinisch aus.

0·2064 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3151 g Jodsilber.

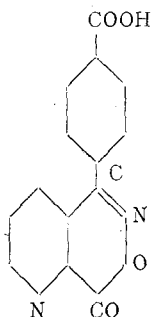
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_5$
CH_3O	20·15	20·73

Der Ester bildet lange, farblose Nadeln, die nach der Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 110 bis 111° zeigen. In Alkohol und Äther ist er sehr leicht löslich.

Oximanhydrid (Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure). 2 g der Säure wurden in wässrig alkoholischer Lösung mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Ätzkali versetzt und die Lösung durch 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die alkalische Lösung am Wasserbade concentrirt und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es fallen mikroskopisch kleine, weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 300° aus. Das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung. Die Substanz, mit concentrirter Salzsäure gekocht, spaltet kein Hydroxylamin

ab, denn nach Zusatz von überschüssigem Alkali wurde Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Schon daraus durfte der Schluss gezogen werden, dass hier die Isonitroso- und die Carboxylgruppe, unter Wasseraustritt, reagiert haben. Dies wurde durch die Analyse bestätigt. Die Substanz ist demnach als eine Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure zu bezeichnen.



- I. 0·1568 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3591 g Kohlensäure und 0·0455 g Wasser.
 II. 0·1624 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t=18^\circ$ und $B=733\text{ mm}$, $v=15\cdot3\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

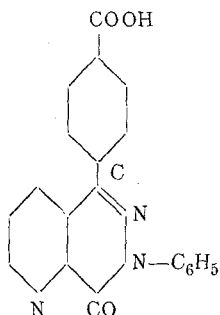
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8N_2O_4$
	I.	II.	
C	62·45	—	62·68
H	3·22	—	2·99
N	—	10·45	10·44

Das Oximanhydrid ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol nahezu unlöslich, in Alkali und Alkalicarbonaten löslich.

Phenylhydrazonanhydrid (*m*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure). 2 g der Säure wurden in äthylalkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin im Überschusse kurze Zeit am Rückflusse erhitzt. Die Lösung wurde sodann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Das Hydrazonanhydrid schied sich in Form einer gelben Krystallmasse aus, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurde. Auch hier ergab die Analyse die Anhydridnatur dieser Substanz,

welche daher als 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure anzusprechen ist.



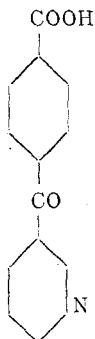
0.1602 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei $t=20^\circ$ und $B=740\text{ mm}$, $v=17.8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}N_3O_3$
N	12.44	12.24

Im Capillarröhrchen erhitzt, war die Substanz bei 320° noch nicht geschmolzen. Das Hydrazonanhydrid ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Es löst sich in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung. Mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure ergibt es eine schön smaragdgrüne Färbung.

β -Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure.



Wie schon erwähnt, spaltet die vorbesprochene Dicarbonsäure beim Erhitzen ein Molecül Kohlendioxyd ab. Es resultiert

eine einbasische Säure, welche isomer ist mit der Benzoylnicotinsäure und der Toluylicolinsäure. Zweckmäßig wird die Abspaltung der Kohlensäure durch Erhitzen der Dicarbonsäure im Trockenschranke auf 100 bis 210° bis zur Gewichtskonstanz erzielt. Die Abspaltung erfolgt quantitativ, was durch Absorption und Wägung der abgespaltenen Kohlensäure in einem Natronkalkrohre nachgewiesen wurde.

0·2825 g der wasserfreien Dicarbonsäure ergaben 0·0460 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5$
CO ₂	16·28	16·23

Der Erhitzungsrückstand ist ziemlich dunkel gefärbt und zeigte den Schmelzpunkt 265°. Dabei konnte beobachtet werden, dass ein kleiner Theil der Substanz sublimierte und sich in Form feiner, weißer Nadelchen an der Wand des Rohres, in dem die Kohlensäureabspaltung durchgeführt wurde, abgesetzt hatte. Es ist ziemlich mühsam, die Substanz völlig weiß zu erhalten. Zweckmäßig wird zu diesem Behufe der Erhitzungsrückstand zunächst in Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure wieder gefällt, abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Sodann wird in Alkali gelöst und längere Zeit am Rückfluss mit gut entfärbender Thierkohle gekocht. Wird diese letztere Operation mehrmals wiederholt, so wird die Monocarbonsäure schließlich in schön seidenglänzenden, farblosen Blättchen vom scharfen Schmelzpunkte 267° erhalten. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1526 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3807 g Kohlensäure und 0·0602 g Wasser.
- II. 0·1517 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 21^\circ$ und $B = 741 \text{ mm}$, $v = 9 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_9NO_3$
C	68·04	—	68·72
H	4·39	—	3·99
N	—	6·57	6·17

Chlorhydrat $C_{13}H_9NO_3 \cdot HCl$. Die Säure wurde in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen krystallisiert das salzsaure Salz derselben in gelblich weißen, verfilzten Nadeln aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Ätzkali und concentrirter Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es beginnt etwas oberhalb des Schmelzpunktes der freien Säure sich im Capillarröhrchen zu verflüssigen, unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlorwassertoff.

Behufs Analyse wurde die gewogene Menge des Chlorhydrates in Wasser unter genügendem Zusatze von Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt.

0·2577 g Substanz ergaben 0·1399 g Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{13}H_9NO_3 \cdot HCl$
HCl.....	13·80	13·85

Silbersalz $C_{13}H_9NO_3 \cdot Ag$. Dasselbe wurde in der Weise erhalten, dass eine gewogene Menge der Säure in Wasser suspendiert mit $\frac{1}{10}$ -normal Kalilauge nahezu austitriert wurde. Sodann wurde von der noch ungelöst gebliebenen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz wird als weißes, amorphes Pulver gefällt, welches abfiltriert, nachgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde. Das Salz erweist sich als lichtbeständig.

Zur Analyse wurde die gewogene Menge des Silbersalzes in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und sodann mit Salzsäure gefällt.

0·3285 *g* Substanz ergaben 0·1381 *g* Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NO_3Ag$
Ag	31·64	32·33

Cadmiumsalz $(C_{13}H_7NO_3)_2Cd + H_2O$. Die mit der zur Neutralisation genau erforderlichen Menge Alkali versetzte Lösung der Säure wurde mit Cadmiumchloridlösung versetzt. Das Cadmiumsalz fällt in Form schöner, zu Aggregaten vereinigten Blättchen aus.

0·3169 *g* des lufttrockenen Salzes zeigten beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtsconstanz eine Gewichtsabnahme von 0·009 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_7NO_3)_2Cd + H_2O$
Krystallwasser	2·93	3·09

Der Analyse entsprechend krystallisiert sohin dieses Salz mit einem Molecüle Wasser.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{15}N_3O$. Die äthylalkoholische Lösung der Ketonsäure wurde mit einem Überschusse von Phenylhydrazin versetzt und circa eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Das Reactionsproduct sodann in Wasser eingegossen und mit Essigsäure angesäuert, scheidet das Hydrazon in Form mikroskopisch kleiner, gelber Kryställchen aus. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und zeigt aus demselben umkrystallisiert, unter Zersetzung den Schmelzpunkt 246 bis 248°. In Alkali und Alkalicarbonaten ist das Hydrazon löslich.

0·1564 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 19^\circ$ und $B = 743$ *mm*, $v = 18\cdot8$ *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O$
N	13·50	13·25

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung auch auf Condensationsproducte der Chinolinsäure mit Homologen des Toluols auszudehnen, sowie auch Homologe der Benzoylnicotinsäure darzustellen.

Bisher wurde das Condensationsproduct der Chinolinsäure mit *o*-Xylol als wohl charakterisierte Substanz erhalten und soll diese, sowie ihre Derivate Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein.

Die Beschaffung des Materiales zu vorstehenden und nachfolgenden Untersuchungen wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« erleichtert, wofür ich gelegentlich der Publication dieser Abhandlung der »Gesellschaft« meinen wärmsten Dank ausspreche.
