

Zur Kenntniss der Benzoylpyridincarbonsäuren

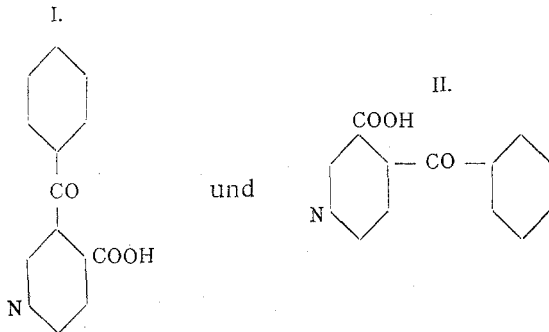
von

Hugo Ludwig Fulda.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1890.)

Freund¹ hat auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid condensirt. Hierbei ist er zu einem Producte von der empirischen Formel $C_{13}H_9NO_3$ gelangt. Dieser empirischen Formel entsprechen auf Grund der an der Condensation theilhabenden Componenten zwei isomere Verbindungen, und zwar:



β -Benzoylisonicotinsäure

γ -Benzoylnicotinsäure

Es war nun zu erwägen, ob die erhaltene Substanz nach der Formel I oder nach der Formel II constituirt sei.

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 515.

Behufs Entscheidung dieser Frage stellte Freund aus seinem Condensationsproducte, durch Kohlensäureabspaltung, zunächst das Phenylpyridylketon dar. Aus diesem Ketone, welches Freund selbst nicht weiter untersucht hat, erhielt er mit Hydroxylaminchlorhydrat zwei stereoisomere Oxime, welche er auf Grund ihrer Eigenschaften mit den von Jeiteles¹ dargestellten identificirte. Jeiteles hat seine stereoisomeren Oxime aus der Benzoylpicolinsäure, welche er durch Condensation der Chinolinsäure mit Benzol erhalten hätte, gewonnen. Da nun die Constitution des Ketons, welches diesen von Jeiteles erhaltenen Oximen zu Grunde liegt von Bernthsen und Mettegang,² welche bei der Oxydation desselben zu Nicotinsäure gelangten, als β -Phenylpyridylketon sichergestellt wurde, zog Freund aus der Identität der Oxime den Schluss, dass auch sein Keton β -Phenylpyridylketon sei und demnach bei der Condensation das Benzol mit der β -ständigen Carboxylgruppe reagire, sein Condensationsproduct selbst daher als β -Benzoylisonicotinsäure anzusprechen sei.

Nachträglich hat sich ergeben, dass das Freund'sche Condensationsproduct schon früher von Philips³ auf dieselbe Weise erhalten worden war. Philips gibt aber diesem Producte im Gegensatze zu Freund die Formel einer γ -Benzoylnicotinsäure. Er folgert dies aus der Nichtidentität des aus seinem Producte erhaltenen Ketons mit dem von Bernthsen und Mettegang aus der β -Benzoylpicolinsäure dargestellten. Das letztere wurde von den Genannten sowohl, wie auch von Jeiteles stets nur als nicht krystallisirendes Öl erhalten, während Philips angibt, dass sein Keton krystallisire.

Über Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich nun zu constatiren versucht, ob die übereinstimmenden Eigenschaften der von Freund und Jeiteles aus ihren Ketonen erhaltenen Oxime nur zufällige, ihnen also verschiedene Constitutionen zuzuschreiben seien, oder ob thatsächlich diese Ketone identisch, beiden also die Formel eines β -Phenylpyridylketons zukomme.

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 447.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 20, 1209.

³ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 27, 1925.

Bei der Darstellung des Freund'schen Ketons und des Ketonoxims konnte ich sowohl die Beobachtungen Philips, wie die von Freund angegebenen bestätigen.

Das Condensationsproduct aus Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol spaltet bei circa 260° Kohlensäure ab, und bei einer Aussentemperatur von über 300° geht beim Destilliren im Metallbade zunächst ein hellgelb gefärbtes Öl über; die letzten Destillationsantheile sind dunkler gefärbt, wahrscheinlich in Folge theilweiser Zersetzung. Das Öl erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die noch etwas Öl enthält. Ein Theil davon wurde auf der Thonplatte von dem anhaftenden Öle befreit und zeigte den Schmelzpunkt 63—65°. Dass diese überdestillirte Substanz frei von unveränderter Ketonsäure war, wurde durch Digeriren mit Natriumcarbonat festgestellt. Philips gibt für das Keton keinen Schmelzpunkt an.

Aus diesem Keton wurde sodann nach der Angabe von Jeiteles ein Oxim erhalten, welches den Schmelzpunkt 163 bis 164° zeigte, wie ihn auch Freund für das Oxim angibt. Bei der Umlagerung dieses Oxims in das niedriger schmelzende, stereoisomere, wurde ein Product erhalten, das bei 140° zu sintern begann, aber erst bei 164° klar geschmolzen war, in dem daher vielleicht ein Gemisch beider Modificationen vorgelegen. Reines umgelagertes Oxim von constantem Schmelzpunkte konnte indess nicht erhalten werden.

Das Keton von Jeiteles, welches zum Vergleiche herangezogen wurde, konnte, wie dies schon von Bernthsen und Mettegang angegeben, weder durch wiederholte Destillation, noch durch starkes Abkühlen zum Erstarren gebracht werden.

Es lag nahe, zur sicheren Feststellung der Constitution der Freund'schen Ketonsäure einen analogen Weg einzuschlagen, wie ihn schon Bernthsen und Mettegang beim β -Phenylpyridylketon vorgezeichnet, und zwar die Oxydation des aus dem Condensationsproducte erhaltenen Ketons.

War das β -Carboxyl in Reaction getreten, so musste als Oxydationsproduct Nicotinsäure erhalten werden, im anderen Falle Isonicotinsäure resultiren.

Die Oxydation ergab in sehr geringer Menge ein Product, welches im beiderseits zugeschmolzenen Röhrchen den Schmelz-

punkt 290° zeigte. Trotz des etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunktes darf dieses Product, da es ein dem isonicotinsauren Kupfer an Farbe und Krystallgestalt ganz gleiches Kupfersalz liefert, wohl als Isonicotinsäure angesprochen werden. Eine weitere Identificirung des erhaltenen Oxydationsproductes mit Isonicotinsäure konnte wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht vorgenommen werden.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass das Keton, welches in Wasser nicht löslich ist, darin suspendirt wurde und vierprocentige Permanganatlösung so lange zugefügt, bis auch bei längerem Kochen der Lösung keine Entfärbung derselben mehr eintrat. Die vom Manganniederschlage befreite Lösung wurde sodann mit Schwefelsäure genau neutralisirt, das Kaliumsulfat nach dem Einengen mit Alkohol abgeschieden und hierauf mit Kupferacetat gefällt.

Es resultirt mithin, dass dem Condensationsproducte aus Cinchomeronsäure und Benzol nicht, wie Freund angenommen, die Formel einer β -Benzoylisonicotinsäure, sondern vielmehr die Philips'sche Formel, die einer γ -Benzoylnicotinsäure zuzuschreiben ist.
