

Zur Kenntnis der β -Benzoylpicolinsäure

von

Dr. Berthold Jeteles.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Mittheilung über β -Benzoylpicolinsäure und β -Phenylpyridylketon gemacht.¹ Ich habe damals die Untersuchung fortgesetzt, bin aber durch persönliche Verhältnisse verhindert gewesen, die Arbeit zum Abschlusse zu bringen. Erst in der letzten Zeit konnte ich den Gegenstand wieder aufnehmen, um die damals gemachten Beobachtungen zu Ende zu führen. Ich erlaube mir nun, dieselben zu veröffentlichen, obwohl auch jetzt der Gegenstand nicht erschöpfend behandelt ist, weil meine Berufsthätigkeit mir voraussichtlich nicht gestatten wird, in der nächsten Zeit im Laboratorium thätig zu sein.

Behandlung der β -Benzoylpicolinsäure mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung.

Bei der Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons der Säure beobachtete ich,² dass unter Austritt von 2 Moleculen Wasser Anhydride entstanden, bei denen eine Ringschließung im Molecüle stattgefunden. Ich habe nun auch ein nicht substituiertes Hydrazon dargestellt und dieselbe Beobachtung gemacht.

5 g Substanz wurden in siedender Kalilauge gelöst und mit 6 g Hydrazinsulfat 4 g Ätzkali und circa 300 *cm*³ Wasser

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 515.

² Monatshefte für Chemie, XVII, 524, 526.

durch einige Stunden bei gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten krystallisierte eine Substanz, die bei 231° sinterte und bei 236° schmolz. Sie bildet weiße glänzende Schuppen, die in verdünntem Alkohol und auch in heißem Wasser löslich sind.

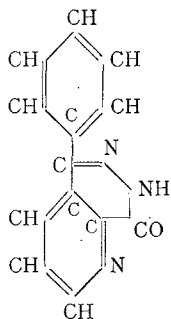
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1551 g Substanz gaben 0·0628 g Wasser und 0·3956 g Kohlensäure.
- II. 0·1918 g gaben bei 25° C. und 744 mm B 32·6 cm^3 feuchten Stickstoff.
- III. 0·1001 g gaben bei 14° C. und 753 mm B 16·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_9N_3O$
	I	II	III	
C	69·56	—	—	69·95
H	4·49	—	—	4·03
N	—	18·57	19·09	18·83

Das Molecül der Substanz stellt sich folgendermaßen dar:



Es ist demnach 3-Phenylchinolinazon.

Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden neue Mengen Krystalle gewonnen. Die letzte Mutterlauge erstarrte gelatinös. Nach tagelangem Stehen schied sich schwefelsaures Hydrazin aus.

In Salzsäure ist die Substanz leicht löslich. Über Kalk gestellt, schieden sich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 210

bis 211° aus. Sie geben mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der, aus kochender Salzsäure umkrystallisiert, feine rothgelbe Nadeln darstellt.

3-Phenyl-*n*-Äthylchinolinazon.

Das 3-Phenylchinolinazon wurde in Äthylalkohol gelöst und mit Jodäthyl und Kalilauge 2 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nach theilweisem Abdunsten des Alkohols wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein käsiger weißer Niederschlag entstand. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, stellte derselbe lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 164° dar. Von den in sehr geringer Menge nebenbei ausgefallenen schuppenförmigen Krystallen musste durch oftmaliges Umkrystallisieren getrennt werden.

0.2110 g Substanz gaben 0.1015 g Wasser und 0.5544 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O$
C	71.66	71.71
H	5.35	5.18

In ganz analoger Weise wurde die Methylierung vorgenommen. Das Methylproduct stellt lange weiße Nadeln dar, die nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 173 bis 175° zeigten.

Äthyl- und Methylester der β -Benzoylpicolinsäure.

Die Säure wurde in absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz weniger Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade durch mehrere Stunden erwärmt. Nach Abdunsten des größten Theiles des Alkohols wurde in Wasser gegossen, wobei nach längerer Zeit weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 108 bis 109° ausfielen. Dieselben können ohne Gefahr der Verseifung aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

I. 0.2500 g Substanz gaben 0.6384 g Kohlensäure und 0.1062 g Wasser.

II. 0·2855 g Substanz gaben 0·7266 g Kohlensäure und 0·1366 g Wasser.

III. 0·1819 g Substanz gaben 0·1571 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3N$
	I	II	III	
C	69·66	69·41	—	70·58
H	4·72	5·32	—	5·09
OC_2H_5	—	—	16·59	17·64

Der Äthylester wurde auch mittels des β -Benzoylpicolinsäurechlorids dargestellt, das ich nach der von H. Meyer¹ angegebenen Methode bei Behandlung der Säure mit Thionylchlorid erhielt. Das Chlorid selbst bildete ein Öl, das erst nach tagelangem Stehen erstarrte.

In analoger Weise wurde der Methyl ester aus der Säure, Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Durch Wasserzusatz schieden sich aus der methylalkoholischen Lösung Öltropfen ab, die sehr langsam zu Krystallen erstarrten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 75 bis 80° und erhöhte sich durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 91°.

Bei einer zweiten Darstellung, wobei nur kürzere Zeit gekocht wurde, fielen bei sehr langsamem Erkalten der methylalkoholischen Lösung, die etwas concentrirte Schwefelsäure enthielt, große, glänzende, dicke Prismen aus. Dieselben verwitterten so rasch an der Luft, dass ihre Wägung nicht möglich war. Die verwitterte Substanz schmolz bei 147° unter Gasentwicklung, ebenso wie β -Benzoylpicolinsäure. Ich muss annehmen, dass die glänzenden Krystalle eine Verbindung der β -Benzoylpicolinsäure mit Methylalkohol darstellen. Wegen der raschen Veränderung der Substanz konnte dieselbe nicht analysirt werden.

Reduction der β -Benzoylpicolinsäure.

5 g Säure wurden in concentrirtem Ammoniak heiß gelöst und in die Lösung allmählich Zinkstaub eingetragen. Nach

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 111.

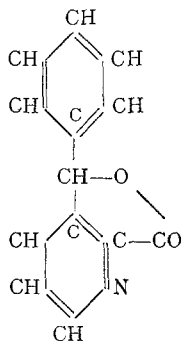
zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom (überschüssigen) Zinkstaub abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich in einigen Tropfen überschüssiger Säure in der Wärme löste. Die heiße Lösung wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt. Beim Erkalten fiel eine kristallisierte blaue Substanz aus, die mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer schieden sich weiße, verästelte, glänzende Nadeln ab, die bei 117° sinterten und bei 122° sich verflüssigten. In Alkohol ist die Substanz, ebenso wie in Wasser, ziemlich schwer löslich.

- I. 0.2404 g Substanz gaben bei 21° C. und 727.56 mm 14.8 cm^3 feuchten Stickstoff.
 II. 0.2071 g Substanz gaben 0.0794 g Wasser und 0.5616 g Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$
	I	II	
C	—	73.94	73.93
H	—	4.26	4.26
N	6.71	—	6.63

Der bei der Reduction entstandene Körper ist demnach β -Benzhydryl-Picolinsäurelacton, dem folgende Constitutionsformel zukommt:



Für diese Formel spricht auch die Unlöslichkeit der Substanz in kohlensaurem Natron und die bloß allmählich vor sich gehende Lösung in Kalilauge.

In analoger Weise hat auch Roterling¹ bei der Reduction der *o*-Benzoylbenzoesäure die Bildung eines lactonförmigen Körpers, des Phenylphthalids, beobachtet.

¹ J., 1875, 596.