

Über $\alpha\alpha'$ -substituierte Pyridincarbonsäuren

von

Dr. Hans Meyer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

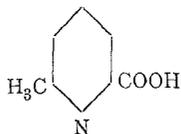
Wie ich an zahlreichen Beispielen nachweisen konnte,¹ werden die Pyridincarbonsäuren glatt in ihre Betaine verwandelt, wenn man sie in schwach sodaalkalischer Lösung mit Jodmethyl digeriert.

$\alpha\alpha'$ -substituierte Säuren werden indes bei dieser Behandlungsweise durchaus nicht angegriffen.

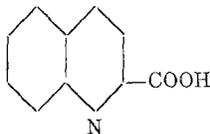
In dieser Richtung wurden Chelidamsäure, Dipikolinsäure, Lutidindicarbonsäure und Collidindicarbonsäure untersucht.

Da alle diese Substanzen beiderseits durch Carboxyl substituiert sind, war es noch notwendig zu zeigen, daß auch andere Atomgruppen im stande sind, im gleichen Sinne hindernd auf die Additionsfähigkeit des Stickstoffs zu wirken.

Als geeignete Substanzen wurden zwei relativ leicht zugängliche Säuren, die α -Methylpikolinsäure



und die Chinaldinsäure

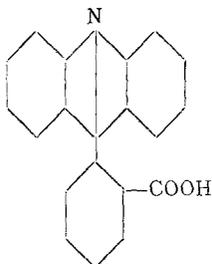


gewählt.

¹ Berl. Ber., 36, 616 (1903); Monatshefte für Chemie, 24, 199 (1903).

Beide Körper erwiesen sich in wässrigalkalischer Lösung resistent gegen die Einwirkung von Jodmethyl.

Nimmt man noch hinzu, daß wie Decker¹ vor kurzem gezeigt hat auch die Akridylbenzoesäure



bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das (trockene) Kalisalz an Stelle des erwarteten Betains den Ester gibt, so ist der oben angeführte Satz als allgemein gültig anzusehen.

Anschließend an die Untersuchung der Chinaldinsäure wurde noch deren Verwandlung in das Säurechlorid, den Methylester, das Amid und Nitril durchgeführt und dadurch noch eine Lücke in einer meiner früheren Arbeiten² ausgefüllt.

Verhalten der α -Methylpikolinsäure.

Reine, aus Benzol wiederholt umkristallisierte Methylpikolinsäure vom Schmelzpunkte 127 bis 128° wurde in zehnpromzentiger Sodalösung 30 Stunden lang mit Jodmethyl auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt.

Nunmehr wurde zweimal mit Wasser und etwas Salzsäure zur Trockne gedampft und ein Teil des Rückstandes auf Methoxyl- beziehungsweise Methylimidgehalt geprüft. Es wurde absolut keine Jodmethylabspaltung konstatiert.

Durch Auskochen des andern Teiles des Rückstandes mit Alkohol wurde ein Kalisalz gewonnen, welches durch Fällen mit Silbernitratlösung in das Silbersalz verwandelt und mittels Schwefelwasserstoff in die freie Säure umgesetzt wurde.

Letztere erwies sich als unveränderte Methylpikolinsäure.

¹ Berl. Ber., 37, 1002 (1904).

² Monatshefte für Chemie, 23, 897 (1902).

Verhalten der Chinaldinsäure gegen Jodmethyl.

Darstellung der Chinaldinsäure. Da für die Darstellung dieser kostbaren Säure keine detaillierte Vorschrift existiert, wurde auf Grund der kurzen Angaben von Königs¹ folgendermaßen gearbeitet.

Je 20 g Chinaldin wurden mit 40 g 40prozentiger Formalinlösung 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann wiederholt mit Wasser zur Trockne gedampft und der Rückstand wieder 40 Stunden lang mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·3 am Rückflußkühler gekockt.

Nunmehr wurde mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, zum Kochen erhitzt und wieder abkühlen gelassen. Das Filtrat von etwas ausgeschiedenem Harze wurde mit Bleiacetatlösung gefällt, der gelbe voluminöse Niederschlag solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos war und hierauf in siedendem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt.

Das gelb gefärbte Filtrat wurde energisch mit Tierkohle behandelt und nachdem es vollständig entfärbt war zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstande ließ sich durch Auskochen mit Benzol die Chinaldinsäure in nahezu reiner Form gewinnen.

Aus Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, erhält man sie dann sofort vollkommen rein. Die Ausbeute ist sehr mäßig.

Mit Sodalösung und Jodmethyl behandelt, ebenso wie weiter oben für die Methylpikolinsäure angegeben wurde, lieferte sie kein am Stickstoff alkyliertes Produkt. Indessen konnte auch von der zu dem Versuche verwendeten Chinaldinsäure (2 g) nur mehr ein geringer Teil (0·24 g) wieder gewonnen werden. Offenbar ist die Hauptmenge der Säure durch das lange Kochen zerstört worden. Es ist ja die Chinaldinsäure, wie dies schon Weidel und Strache² hervorgehoben haben, namentlich in nicht völlig reinem Zustande leicht veränderlich.

¹ Berl. Ber. 32, 229 (1899).

² Monatshefte für Chemie, 7, 304 (1886).

Derivate der Chinaldinsäure.

Zur Vervollständigung meiner Mitteilung über Nitrile der Pyridinreihe seien noch einige neu dargestellte Derivate der Chinaldinsäure beschrieben.

Chinaldinsäuremethylester.

Chinaldinsäure geht beim Kochen mit Thionylchlorid ziemlich langsam in Lösung. Das entstehende, schön kristallisierende Chlorid (Schmelzpunkt 175 bis 177° unter Zersetzung) wurde nicht näher untersucht, sondern direkt mit Methylalkohol übergossen. Durch Zusatz von Wasser wurde eine geringe Menge Verunreinigungen gefällt und das gelbliche Filtrat mit Tierkohle entfärbt. Beim Konzentrieren schied sich der Ester anfangs ölig ab. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in matten Nadelchen vom Schmelzpunkt 78°.

0·326 g gaben 0·405 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	16·6	16·4

Chinaldinsäureamid.

Dasselbe kann durch Übergießen des Chlorids mit konzentriertem wässrigem Ammoniak oder besser durch zwölfstündiges Stehenlassen des in wenig Alkohol gelösten Esters mit wässrigem Ammoniak und Konzentrieren der Lösung gewonnen werden. Es bildet feine, silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Sein Dampf besitzt einen angenehmen Geruch. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es leicht verseift.

Das Goldsalz, in üblicher Weise dargestellt und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, bildet hübsche Nadelchen vom Schmelzpunkt 210°.

Chinaldinsäurenitril.

Das Nitril der Chinaldinsäure wird in guter Ausbeute (0·4 g aus 0·7 g Amid) durch Kochen des Säureamids mit

Thionylchlorid erhalten. Es wurde aus Chloroform in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten. Es ist außerordentlich leicht flüchtig und besitzt angenehmen Geruch.

Zur Analyse wurden $0\cdot180\text{ g}$ mit konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 120° im Einschlußrohre erhitzt. Dabei war vollständige Verseifung eingetreten, da sich nach dem Übersättigen des rotgelb gefärbten Röhreninhaltes mit Lauge die Gesamtmenge des Ammoniaks überdestillieren ließ.

$0\cdot180\text{ g}$ lieferten ein Destillat, zu dessen Neutralisation $11\cdot9\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure verbraucht wurden.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
NH_3	11·66	11·22

Das α -Cyanchinolin ist also weit leichter verseifbar, als das γ -Cyanchinolin, wie dies auch vorauszusehen war.¹

Das Goldsalz des Nitrils² bildet ziemlich schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 158° unter Zersetzung. Es besitzt normale Zusammensetzung.

$0\cdot318\text{ g}$ hinterließen beim Glühen $0\cdot128\text{ g}$ Gold.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	39·9	40·3

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 23, 905 (1902).

² Das Goldsalz der Chinaldinsäure schmilzt bei 147° unter Zersetzung.