

# Über Chinolinsäureester

von

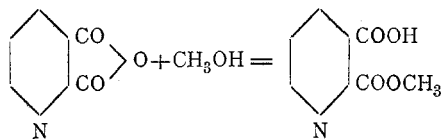
**Alfred Kirpal.**

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1906.)

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid wurde von mir ein saurer Ester der Chinolinsäure erhalten, dessen Struktur durch Überführen desselben in  $\alpha$ -Amidonikotinsäure mit Sicherheit erkannt werden konnte.<sup>1</sup> Der Reaktionsverlauf erfolgt also hauptsächlich nach der Gleichung:



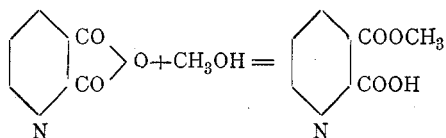
Mein Bestreben war damals danach gerichtet, aus dem Reaktionsprodukt auch den isomeren  $\beta$ -Ester zu gewinnen, da nach den bisherigen Versuchen über die Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren das gleichzeitige Entstehen des isomeren Esters zu erwarten war. Nach den Wegscheider'schen Esterifizierungsregeln<sup>2</sup> verläuft diese Reaktion hauptsächlich in dem Sinne, daß die stärkere Carboxylgruppe esterifiziert wird, daneben entsteht auch der

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 766 (1899); 21, 957 (1900).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 629 (1897).

isomere Ester, oft jedoch nur in ganz geringen Mengen. Letzterem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, daß der Chinolinsäure- $\beta$ -Ester seinerzeit nicht gefunden werden konnte.

Kürzlich habe ich die Untersuchung über diesen Gegenstand wieder aufgenommen; es gelang mir, den gesuchten Ester aus dem Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid zu isolieren. Die Reaktion verläuft demnach auch in dem Sinne:



Die Ausbeute ist, wie zu erwarten war, sehr gering, aus 10 g Chinolinsäure konnten auf die nachstehend beschriebene Weise bloß 0·5 g des  $\beta$ -Esters gewonnen werden.

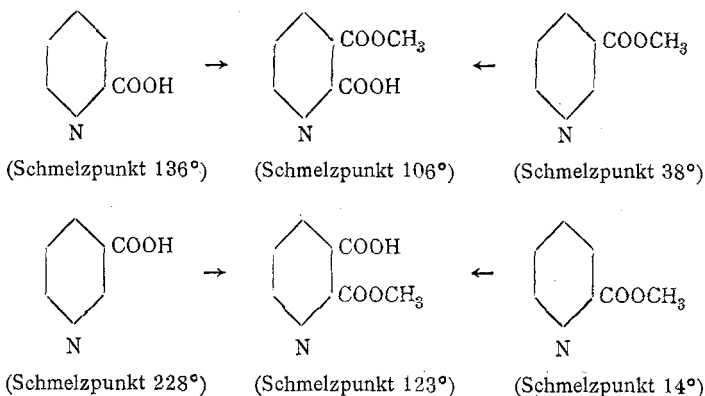
Chinolinsäureanhydrid, bei 100° getrocknet, wird mit einem größeren Überschuß von Methylalkohol übergossen, nach erfolgter Lösung des Anhydrids der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand in wenig Wasser gelöst; beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich die Hauptmenge des  $\alpha$ -Esters in Form farbloser Nadeln aus. Die Mutterlauge enthält  $\beta$ -Ester neben etwas  $\alpha$ -Ester in Lösung.<sup>1</sup> Zur Gewinnung des ersteren wird eingedampft und der Rückstand zur Kristallisation gebracht, was durch Impfen mit geringen Mengen  $\beta$ -Ester leicht gelingt; hat man diesen nicht zur Verfügung, dauert es sehr lange, ehe Kristallisation eintritt.

Die Kristallmasse wird mit Äther oder Chloroform in der Kälte extrahiert und der Extrakt nach Abdestillieren des Lösungsmittels in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten des Benzols kristallisiert zuerst der  $\beta$ -Ester in farblosen, wasserhellen Platten, die zu warzenförmigen Aggregaten angeordnet sind; nach längerem Stehen beginnt die Kristallisation des  $\alpha$ -Esters, es scheiden sich weiße Körner aus und dies ist der Augenblick, wo das Lösungsmittel abgegossen werden muß,

<sup>1</sup> Die Lösung gibt mit Eisenvitriol die Skrap'sche Eisenreaktion; es war mir dies vor Auffindung des  $\beta$ -Esters ein Beweis für dessen Anwesenheit.

um eine Trennung der beiden Ester durchzuführen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol ist der Ester rein und schmilzt unzersetzt bei  $106^{\circ}$ .

Der Schmelzpunkt liegt demnach um  $17^{\circ}$  niedriger als der des isomeren  $\alpha$ -Esters. Eine Schmelzpunktsdifferenz in dieser Richtung ließ sich erwarten, da Pikolinsäure einen um  $92^{\circ}$  niedrigeren Schmelzpunkt hat als Nikotinsäure; außerdem tritt durch Esterifikation der Nikotinsäure eine viel größere Schmelzpunktsdepression ein, als dies bei der Pikolinsäure der Fall ist.



Wird der  $\beta$ -Ester über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt bei  $120^{\circ}$  Gasentwicklung ein, indem sich Kohlensäure abspaltet und Nikotinsäureester gebildet wird. Diese Reaktion gestattet keinerlei Schlußfolgerung auf die Struktur des Esters, da bekanntlich Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ebenfalls unter Kohlensäureverlust in Nikotinsäureester übergeht. Daß wir es in diesem Falle mit einer intramolekularen Umlagerung zu tun haben, wurde von mir bewiesen.<sup>1</sup>

Der Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester ist in allen üblichen Solventien löslich, besonders leicht in Wasser, dies entspricht dem Charakter der Pikolinsäure. Der Ester ist durch Wasser schwer verseifbar, auch bei anhaltendem Kochen blieb der Titer unverändert.

<sup>1</sup> Dieses eigenartige Verhalten des  $\alpha$ -Esters gab ursprünglich Veranlassung zu einer irrigen Auffassung der Struktur des Esters. Monatshefte für Chemie, 20, 766 (1899).

0·2115 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 11·6  $cm^3$  zehntelnorm. Lauge. Berechnet: 11·6  $cm^3$  zehntelnorm. Lauge.

Methoxylbestimmung:

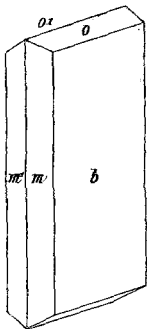
0·1945 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2501 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	16·97	17·12

Herr Prof. Pelikan hatte die Güte, eine kristallographische Untersuchung des  $\beta$ - und  $\alpha$ -Esters in seinem Institute durch Herrn Dr. Gareiß vornehmen zu lassen, wofür ich den beiden Herren an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

» $\alpha$ -Ester. Die tafelig ausgebildeten Kriställchen, die infolge ihrer stark gewölbten Flächen eine eingehende kristallographische Untersuchung nicht zulassen, sind triklin. Sie besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach einer Fläche, welche mit der Tafelfläche einen Winkel von zirka  $94^\circ$  bildet. Auf solchen Spaltblättchen tritt die erste negative Mittellinie wenig schief aus.



$\beta$ -Ester. Die rhombischen Kriställchen haben, wie nebenstehende Figur zeigt, einen Habitus, der an die Ausbildung mancher Baryte erinnert.

Beobachtete Formen:

$$m = 111, \quad o = 011, \quad b = 010;$$

aus

$$m : m' = 61^\circ 19' \text{ (Mittel)}$$

und

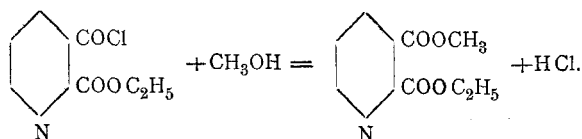
$$o : o' = 60^\circ 49' \text{ (Mittel)}$$

ergibt sich das Achsenverhältnis

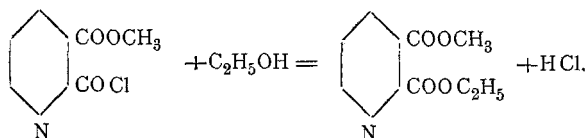
$$a : b : c = 0\cdot5928 : 1 : 0\cdot5869.$$

Die leicht erhältlichen Spaltblättchen nach 001 geben ein negatives Achsenbild. Die Achsenebene ist //010«.

Die Stellung der Methylgruppe in dem neuen Ester ergibt sich aus seiner Isomerie mit dem bekannten  $\alpha$ -Methylester, dessen Struktur mit Sicherheit bestimmt wurde. Eine Bestätigung für diese Auffassung konnte durch Überführen desselben in Chinolinsäure- $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Methylester gefunden werden. Letzterer wurde von H. Meyer<sup>1</sup> aus Chinolinsäure- $\alpha$ -Äthylester durch Überführen desselben in das Chlorid und nachheriger Behandlung mit Methylalkohol dargestellt:



Nach dem von mir eingeschlagenen Weg erfolgt die Bildung des Neutralesters in folgendem Sinne:



Wird Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester mit Thionylchlorid erwärmt, tritt rasch Lösung unter Bildung des Chlorids ein, dieses scheidet sich nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids über Kali als farblose Kristallmasse aus. Das Chlorid ist in Äthylalkohol leicht löslich unter Bildung des Neutralesters, der nach Abdestillieren des Alkohols und Neutralisation mit Soda in Äther aufgenommen wird.

Der so entstandene Neutralester ist ein Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen ist. Das Platindoppelsalz zeigt die von H. Meyer für das Platinsalz des Chinolinsäure- $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Methylesters angegebenen charakteristischen Formen; strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.

Auch einige Reaktionen der Estersäure mit Metallsalzen sprechen dafür, daß sich die freie Carboxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 577 (1901).

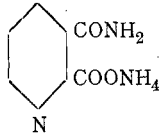
befindet; insbesondere ist das Kupfersalz charakteristisch. Versetzt man eine mäßig konzentrierte, heiße Lösung des Chinolinsäure- $\beta$ -Methylesters mit Kupferacetat im Überschusse, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in prächtigen, violettblau gefärbten Prismen aus, die von pikolinsaurem Kupfer nicht unterschieden werden können. Eisensulfat gibt intensive rotgelbe Färbung.

Wie aus nachstehender tabellarischer Zusammenstellung ersehen werden kann, herrscht zwischen den Salzen der Pikolinsäure und der Chinolin- $\beta$ -Methylestersäure eine recht hübsche Übereinstimmung; auch zwischen den Reaktionen der Nikotinsäure und jenen der Chinolin- $\alpha$ -Methylestersäure ist ein Parallelismus zu erkennen.

Die Reaktionen wurden mit 15prozentigen Lösungen der Säuren nach vorangegangener Neutralisation mit Ammoniak durchgeführt.

	Pikolinsäure	Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester	Nikotinsäure	Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester
Calciumchlorid	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
Bariumchlorid	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
Eisensulfat . . .	Rotgelbe Färbung	Intensiv rotgelbe Färbung	Gelbe Färbung	Gelbe Färbung
Eisenchlorid . . .	Rotgelbe Färbung	Rotgelbe Färbung	Rotgelber Niederschlag	Rotgelber Niederschlag
Kupfersulfat . . .	Violettblauer Niederschlag	Violettblauer Niederschlag beim Erwärmen.	Blauer Niederschlag	Blauer Niederschlag beim Erwärmen
Kupferacetat . . .	Violettblauer Niederschlag	Violettblauer Niederschlag beim Erwärmen.	Blauer Niederschlag	Blauer Niederschlag
Bleizucker . . . .	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
Silbernitrat . . . .	Weißer Niederschlag	Weißer Niederschlag	Weißer Niederschlag	Keine Fällung

In konzentriertem Ammoniak ist der Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester leicht löslich zum Unterschiede von  $\alpha$ -Methylester, dessen Ammonsalz schwer löslich ist, und geht damit nach mehrstündigem Stehen in das Ammonsalz der Chinolin- $\beta$ -Aminsäure über:



Die freie Säure ist leicht zu gewinnen, wenn in die von überschüssigem Ammoniak befreite Lösung gasförmige schwefelige Säure eingeleitet wird. Sie kristallisiert in farblosen Prismen und schmilzt bei  $160^\circ$  unter Ammoniakabspaltung. Die Schmelze besteht größtenteils aus Chinolinsäureimid, welches durch Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten wird. Schmelzpunkt  $230^\circ$ .

0·1680 g Substanz, bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben  $25\cdot3\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^\circ$  Temperatur und 741 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$
N . . . . .	16·70	16·86

Die nunmehr durch die Auffindung des Chinolinsäure- $\beta$ -Methylesters abgeschlossene Reihe der sauren Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure bildet ein schönes Beispiel zur Prüfung der von Wegscheider für asymmetrische Dicarbonsäuren aufgestellten Esterregeln.

In nächster Zeit sollen die Leitfähigkeitsbestimmungen durchgeführt werden.