

Leitfähigkeitsmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure

von

Alfred Kirpal.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1907.)

Mit der Auffindung des Chinolinsäure- β -Methylesters¹ sind nunmehr alle isomeren Estersäuren der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure bekannt geworden; die Struktur derselben wurde in einer Reihe von Arbeiten, welche ich durchgeführt habe, ermittelt.² Die von Wegscheider³ für asymmetrische Dicarbonsäuren aufgestellten Esterregeln ließen es nun wünschenswert erscheinen, an den genannten Estersäuren Leitfähigkeitsbestimmungen vorzunehmen, um deren Affinitätskonstanten zu ermitteln und so den Einfluß der Stärke der Carboxylgruppen auf deren Veresterung zu erfahren.

Chinolinsäure- α -Methylester.

Der Ester wurde aus ganz reinem Chinolinsäureanhydrid mit Methylalkohol dargestellt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser gereinigt; der Ester verliert bei 100° sein Kristallwasser und schmilzt dann bei 123°. Zu den Messungen wurde die lufttrockene Substanz verwendet. Das Wasser besaß das spezifische Leitvermögen von $2 \cdot 24 \times 10^{-6}$.

¹ Kirpal, Monatshefte für Chemie, 27, 363 (1906).

² Ebenda, 21, 957 (1900); 23, 239 (1902); 23, 929 (1902).

³ Ebenda, 16, 142, 144 (1895); 18, 418, 630 (1897).

$$\mu_{\infty} = 353$$

v	μ	100 m	100 k
64	117·65	33·3	0·260
128	154·82	43·8	0·266
256	195·06	55·2	0·265
512	235·90	66·8	0·262
1024	274·11	77·7	0·264
2048	305·78	86·6	0·273

$$k = 0·265$$

Die große Übereinstimmung der k -Werte bei den verschiedenen Verdünnungen läßt darauf schließen, daß die verwendete Estersäure von besonderer Reinheit war und daß Verseifung bei kurzem Stehen der Lösung oder bei größerer Verdünnung nicht zu befürchten ist; es war übrigens auch nach 24stündigem Stehen einer Lösung des Esters von bestimmter Konzentration eine wesentliche Zunahme der Leitfähigkeit nicht zu bemerken.

Chinolinsäure- β -Methylester.

Die Darstellung erfolgte nach der in meiner letzten Abhandlung¹ gegebenen Methode. Zu den Messungen wurde die Substanz wiederholt aus Benzol umkristallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt von 106° und dann über Schwefelsäure getrocknet.

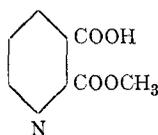
$$\mu_{\infty} = 353$$

v	μ	100 m	100 k
64	91·46	25·9	0·141
128	121·05	34·3	0·140
256	159·30	45·1	0·144
512	196·62	55·7	0·137
1024	236·87	67·1	0·133
2048	274·23	77·7	0·132

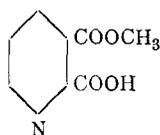
$$k = 0·138$$

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 363 (1906).

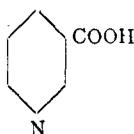
Vergleicht man die für Chinolinsäure- α - und β -Methylester gefundenen k -Werte mit den von Ostwald gefundenen Konstanten für Pikolinsäure ($k = 0.003$) und Nikotinsäure ($k = 0.00137$), so findet man in gewisser Beziehung eine recht hübsche Übereinstimmung der Zahlenwerte; zur leichteren Übersicht mögen die entsprechenden Formelbilder angeführt werden.



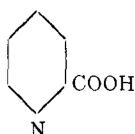
$$k = 0.265$$



$$k = 0.138$$



$$k = 0.00137$$



$$k = 0.0003$$

Chinolinsäure- α -Methylester, in welchem sich die freie Carboxylgruppe in β -Stellung befindet, ist entsprechend der größeren Konstante der Nikotinsäure beträchtlich stärker als Chinolinsäure- β -Methylester.

Nach der von Wegscheider¹ vorgeschlagenen Bezeichnungweise, welche sich aus der Größe der Konstante einer Estersäure ableitet, müßte man den Chinolinsäure- α -Methylester, weil er seine schwächere Carboxylgruppe verestert hat, als b -Estersäure und den hiezu isomeren als a -Estersäure bezeichnen.

Um den Verlauf der Reaktion zwischen Chinolinsäureanhydrid und Alkohol nochmals zu prüfen, habe ich einen quantitativen Versuch vorgenommen. 4 g Chinolinsäureanhydrid, bei 100° getrocknet, wurden in absolutem Methylalkohol in der Kälte gelöst, die Lösung nach einiger Zeit am Wasserbad

¹ Berl. Ber., 35, 4329 (1902).

zur Trockene gebracht, der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und die beim Reiben mit einem Glasstab ausgeschiedene Kristallmasse scharf abgesaugt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden 3·8 g reinen Chinolinsäure- α -Methylesters (*b*-Säure) gewonnen. Das entspricht 79% der Theorie. Die Mutterlauge enthält neben geringen Mengen von Chinolinsäure ein Gemisch der beiden isomeren Estersäuren, aus welchen durch Eindampfen und nachherige vorsichtige Behandlung mit Benzol 0·25 g Chinolinsäure- β -Methylester (*a*-Säure) gewonnen werden konnte. Über den Verlauf der Reaktion kann demnach kein Zweifel bestehen.

Gemäß den von Wegscheider aufgestellten Esterregeln¹ wäre als Hauptprodukt die *a*-Estersäure zu erwarten, denn der zweite Satz seiner Esterregeln lautet: »Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren wird das stärkere Carboxyl esterifiziert.« Wie Wegscheider zeigen konnte, verlief die Veresterung der Hemipinsäure in diesem Sinne und später hat der aufgestellte Satz durch das Verhalten der Kampfersäure, Hemimellithsäure und der substituierten Phthalsäuren eine Bestätigung erfahren.²

Die erste Unregelmäßigkeit zeigte sich bei der Phenylbernsteinsäure,³ deren Anhydrid mit Alkohol der Hauptmenge nach *b*-Estersäure zu geben schien. Nach Wegscheider's Ansicht ist der Verlauf der Reaktion bei der Veresterung von asymmetrischen Polycarbonsäuren im allgemeinen von zwei Einflüssen bestimmt, von den negativierenden und sterischen Wirkungen der Substituenten. Treten sterische Einflüsse in den Vordergrund, können Abweichungen von dem aufgestellten Satze eintreten.

Eine ähnliche Ausnahme finden wir bei der Homophthalsäure; auch hier wird aus dem Anhydrid und Alkohol der Hauptmenge nach *b*-Estersäure gebildet.⁴ Nach den Messungen

¹ L. c.

² Wegscheider und seine Schüler, Monatshefte für Chemie, 18, 418 (1897); 20, 685 (1899); 21, 638 (1900); 21, 787 (1900).

³ Ebenda, 24, 413 (1903).

⁴ Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 915 (1903).

von Süß¹ ist die Konstante der Homophthal-*a*-Methylestersäure ($k = 0.00434$) nur wenig verschieden von jener der *b*-Methylestersäure ($k = 0.00764$); es erscheint daher die Annahme verständlich, daß der Einfluß der stärkeren Carboxylgruppe durch die sterische Behinderung zurückgedrängt wird.

Betrachten wir nun die Esterbildung der Chinolinsäure aus ihrem Anhydrid. Die Säure enthält zwei benachbarte Carboxylgruppen und keinen weiteren Substituenten. Wir müssen erwarten, daß bei der Anlagerung von Alkohol an ihr Anhydrid die stärkere Carboxylgruppe begünstigt wird, daß *a*-Estersäure entsteht; wie gezeigt werden konnte, entsteht diese jedoch nur in geringen Mengen, das Hauptprodukt ist *b*-Estersäure. Dieser Reaktionsverlauf ist um so bemerkenswerter, als meine Messungen ergeben haben, daß der Unterschied der Affinitätskonstanten der beiden Estersäuren ein ziemlich beträchtlicher ist.

Das völlige Verschwinden des Einflusses der starken Carboxylgruppe ist eine bemerkenswerte Erscheinung; es erscheint naheliegend, den Grund hierfür im Stickstoff des Kerns zu suchen. Auf die Möglichkeit eines spezifischen Einflusses des Stickstoffes auf die Carboxylgruppen hat schon Wegscheider hingewiesen.²

Inwieweit sterische Behinderungen in Betracht zu ziehen sind, wird die Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der Pyridinmonocarbonsäure lehren; Wegscheider³ beabsichtigt, derartige Messungen in seinem Institute durchführen zu lassen. Dem Ergebnisse derselben ist mit großem Interesse entgegen zu sehen.

Cinchomeronsäure- γ -Methylester.

Dieser Ester entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Cinchomeronsäureanhydrid; zu den Messungen wurde er wiederholt aus Wasser umkristallisiert und dann bei 100° getrocknet. (Schmelzpunkt 172°.)

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1331 (1905).

² Ebenda, 18, 418 (1897).

³ Ebenda, 21, 787 (1900).

$$\mu_{\infty} = 353$$

ν	μ	100 m	100 k
64	64·76	18·4	0·0648
128	88·51	25·1	0·0658
256	118·91	33·6	0·0669
512	154·82	43·9	0·0670
1024	195·80	55·4	0·0672
2048	237·70	67·3	0·0675

$$k = 0·0665$$

Cinchomeronsäure- β -Methylester.

Er entsteht als Hauptprodukt bei der halbseitigen Verseifung einer alkoholischen Lösung des Neutralestere mit Kali. Zur Reinigung wurde er wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert und dann bei 100° getrocknet. (Schmelzpunkt 182°.)

$$\mu_{\infty} = 353$$

ν	μ	100 m	100 k
64	65·37	18·6	0·0664
128	88·51	25·1	0·0658
256	118·91	33·6	0·0669
512	154·82	43·9	0·0670
1024	195·01	55·2	0·0665
2048	236·87	67·1	0·0669

$$k = 0·0666$$

Aus den von Ostwald für Nikotinsäure ($k = 0·00137$) und Isonikotinsäure ($k = 0·00109$) ermittelten Leitfähigkeitswerten läßt sich der Schluß ziehen, daß auch die beiden Carboxylgruppen der Cinchomeronsäure in Bezug auf ihre Dissoziierbarkeit nicht sehr verschieden voneinander sein werden.¹ Durch die von mir gefundenen Zahlen wird die Erwartung übertroffen, die beiden Estersäuren zeigen dieselben k -Werte; unter diesen Umständen ist es unmöglich, die von Wegscheider² vorgeschlagenen Esterbezeichnungen in diesem Falle anzuwenden.

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 21, 812 (1900).

² Ebenda, 23, 317 (1902).

Auch bei der Papaverinsäure befinden sich die Carboxylgruppen in γ - und β -Stellung; allein diese sind in Bezug auf ihre Dissoziierbarkeit doch verschieden, da sich in Nachbarstellung zu der einen Carboxylgruppe ein negativer Substituent befindet. Nach Messungen Wegscheider's ist die Konstante der *a*-Methylestersäure 0·39, die der *b*-Methylestersäure 0·61.

Da bei den isomeren Cinchomeronestersäuren die Affinitätskonstanten gleiche Werte besitzen, wäre zu erwarten, daß bei der Aufspaltung ihres Anhydrides gleiche Mengen der beiden Ester entstehen; da dies nicht der Fall ist, müssen demnach auch bei der Cinchomeronsäure andere Konstitutionseinflüsse den Verlauf der Reaktion bei der Esterbildung beeinflussen; es gilt diesbezüglich dasselbe, was bei der Chinolinsäure gesagt wurde.

Ich beabsichtige das Studium der Veresterung der beiden Säuren unter Anwendung anderer Methoden fortzusetzen.