

# Über den Abbau des Chinolinsäure- $\beta$ -Esters

von

**Alfred Kirpal.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1907.)

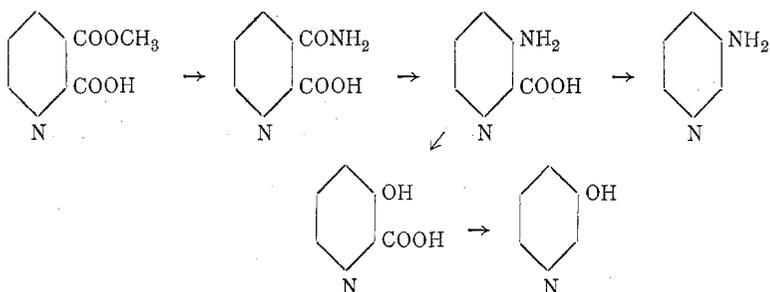
In einer Reihe von Abhandlungen<sup>1</sup> wurden die von mir dargestellten isomeren Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure ausführlich beschrieben und ihre Struktur bestimmt. Bei Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester, ferner bei Cinchomeronsäure- $\alpha$  und  $\beta$ -Methylester wurde der Beweis direkt durch Abbau erbracht. Die Struktur des Chinolinsäure- $\beta$ -Methylesters wurde nur indirekt erschlossen; das Verhalten des letzteren in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Salz- bildung, Leitfähigkeit und Kristallbildung ist von den gleichen Eigenschaften des Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylesters so verschieden, daß ein Irrtum bezüglich der Verschiedenheit der beiden Körper ausgeschlossen erscheint und somit auch bezüglich deren Struktur, da für den  $\alpha$ -Ester direkt bewiesen, kein Zweifel bestehen kann. Gleichwohl war es erwünscht, auch für den  $\beta$ -Ester einen direkten Strukturbeweis zu erbringen; wenn dies seinerzeit nicht geschehen ist, so hatte dies seinen Grund darin, daß die mir zur Verfügung stehende Menge desselben zu gering war, einen Abbau durchzuführen. Der Ester entsteht als Nebenprodukt der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid, und zwar geben 10 g Chinolinsäure bloß 0.5 g  $\beta$ -Ester.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 957 (1900); 23, 239 (1902); 23, 929 (1902); 27, 363 (1906); 28, 439 (1907).

Untersuchungen über die Einwirkung von Chloressigsäure auf Oxypyridine, die ich kürzlich in Angriff genommen habe, veranlaßten mich, größere Mengen Chinolinsäure- $\alpha$ -Methylester darzustellen, welcher zur Bereitung von  $\alpha$ -Oxynikotinsäure als Ausgangsmaterial dient; hiebei wurden 7 g Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester als Nebenprodukt gewonnen. Mit dieser Menge des Esters ist es mir gelungen, den Abbau durchzuführen und so den direkten Beweis für dessen Struktur zu erbringen.

Die bei dieser Reaktion auftretenden Verbindungen sind folgende: Chinolinaminsäure (2),  $\beta$ -Amidopikolinsäure,  $\beta$ -Amidopyridin,  $\beta$ -Oxypikolinsäure und  $\beta$ -Oxypyridin.



Chinolinaminsäure (2) wurde schon früher<sup>1</sup> eingehend beschrieben; das zweite Reaktionsprodukt, die  $\beta$ -Amidopikolinsäure, entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von alkalischer Bromlauge auf Chinolinaminsäure (2); ihre Isolierung aus dem Reaktionsgemisch veranlaßte anfangs Schwierigkeiten, gelang jedoch schließlich vollständig durch das Kupfersalz in essigsaurer Lösung.

Die von Philips<sup>2</sup> zur Isolierung von Aminopyridincarbonensäuren vorgeschlagene und von mir wiederholt mit Erfolg angewendete Methode der Ausfällung mit schwefliger Säure versagte hier vollkommen wegen der allzu leichten Löslichkeit der  $\beta$ -Amidopikolinsäure in Wasser.

3 g Chinolinaminsäure (2) wurden in Wasser suspendiert und hiezu alkalische Bromlauge, im Liter 8 g Brom und 20 g

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 363 (1906).

<sup>2</sup> Annalen, 288, 253 (1895).

Natriumhydroxyd enthaltend, bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt, dann wurde zur Beendigung der Reaktion kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit Essigsäure neutralisiert. Aus dieser Lösung wird das Kupfersalz der Aminosäure durch Zusatz von Kupferacetat in der Siedehitze in Form silbergrauer, glänzender Nadelchen gefällt. Das Kupfersalz wird sorgfältig gewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes erfolgt nun sehr langsam; es empfiehlt sich, die wässrige Suspension des Salzes während des Einleitens von Schwefelwasserstoff wiederholt zu erwärmen, um die Abscheidung\* des Schwefelkupfers zu beschleunigen. Die Lösung wird hierauf mit Tierkohle entfärbt und stark eingedampft; in der Kälte scheidet sich bei längerem Stehen die Aminosäure in Form schwach gefärbter Tafeln ab. Aus wenig Wasser umkristallisiert, schmilzt sie bei  $210^{\circ}$  und geht bei dieser Temperatur unter Kohlensäureabspaltung quantitativ in  $\beta$ -Amidopyridin über, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol scharf den von Pollak<sup>1</sup> angegebenen Schmelzpunkt von  $64^{\circ}$  zeigte.

Die  $\beta$ -Amidopikolinsäure läßt sich in der Kälte glatt titrieren.

0.1319 g Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation  $9.4 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normale Natronlauge. Indikator: Phenolphthaleïn.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchte Kubikzentimeter Lauge . . . . .	9.4	9.5

Das Ergebnis der Titration steht im Einklang mit den Untersuchungen von H. Meyer<sup>2</sup> über die Basizität der Amino-pyridincarbonensäuren.

Nach H. Meyer lassen sich alle bisher bekannten Amino-pyridincarbonensäuren titrieren; sie zeigen daher das Verhalten wahrer Carbonsäuren. Eine Ausnahme wurde nur gefunden bei den in  $\gamma$ -Stellung amidierten Säuren; diese verbrauchen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 54 (1895).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 913 (1900); 23, 942 (1902).

ähnlich wie die Betaïne bei zunehmender Wärme eine zunehmende Menge Alkali zur Neutralisation.

Das von H. Meyer aufgestellte Beobachtungsmaterial wird daher durch die von mir aufgefundene  $\beta$ -Amidopyridin- $\alpha$ -Carbonsäure ergänzt.

### Analyse.

0·1749 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0099 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O .....	6·23	6·12

0·1643 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 29 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 17° und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
N .....	20·07	20·29

$\beta$ -Amidopikolinsäure läßt sich in saurer wässriger Lösung leicht diazotieren; ein gleiches Verhalten zeigt  $\alpha$ -Amidonikotinsäure<sup>1</sup> und  $\beta$ -Amidoisonikotinsäure,  $\gamma$ -Amidonikotinsäure<sup>2</sup> hingegen kann nur, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, diazotiert werden. Vergleichen wir das Verhalten der Aminsäuren bei dieser Reaktion mit dem Verhalten derselben bei der Neutralisation, so läßt sich unschwer ein gewisser Parallelismus erkennen; die  $\gamma$ -Stellung der Amidogruppe übt in beiden Fällen eine spezifische Wirksamkeit aus.

Ein näheres Studium der genannten Verhältnisse wäre sehr erwünscht; leider spielt jedoch die Frage der Materialbeschaffung dieser Körperklasse eine sehr große Rolle.

<sup>1</sup> Philip's Annalen, 288, 253 (1895).

<sup>2</sup> Kirpal, Monatshefte für Chemie, 23, 929 (1902); 23, 239 (1902).

Zur Darstellung von  $\beta$ -Oxypikolinsäure wurden 1 g  $\beta$ -Amidopikolinsäure in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in Wasser eingetragen. Beim Erwärmen der Lösung trat stürmische Stickstoffentwicklung ein; die klare Lösung, eingedampft, schied farblose dreieckige Täfelchen der gewünschten Oxysäure aus. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man farblose Prismen oder dreieckige Täfelchen vom Schmelzpunkte 215°.

0·0976 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 9·1 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 18° und 747 mm Druck.

In 100 Teilen:

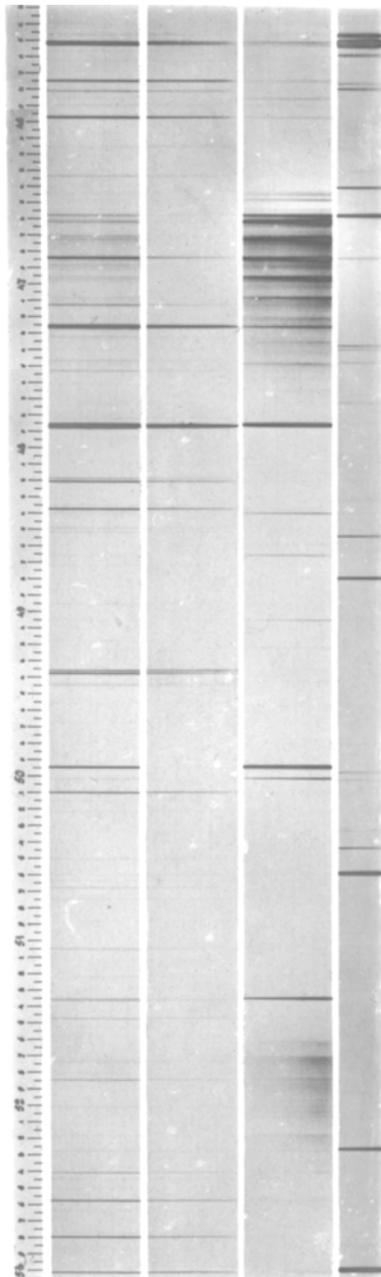
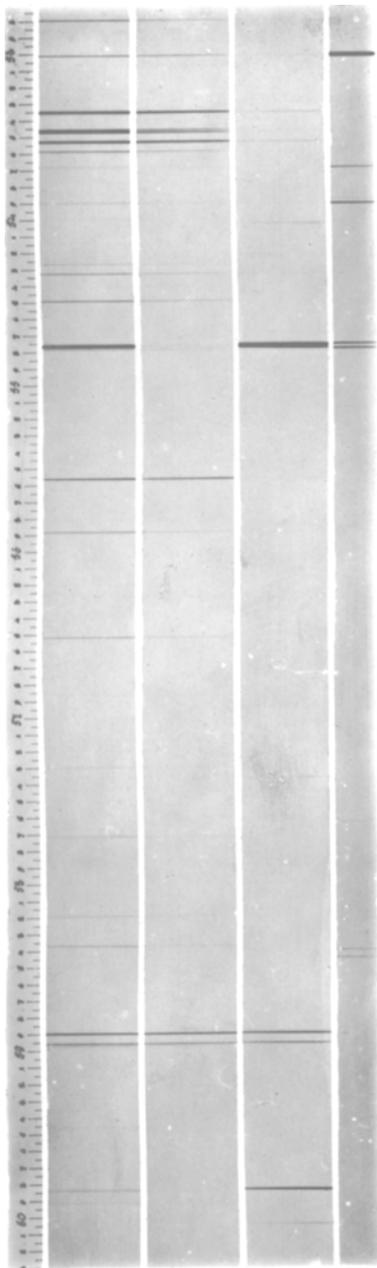
	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N
N .....	10·4	10·07

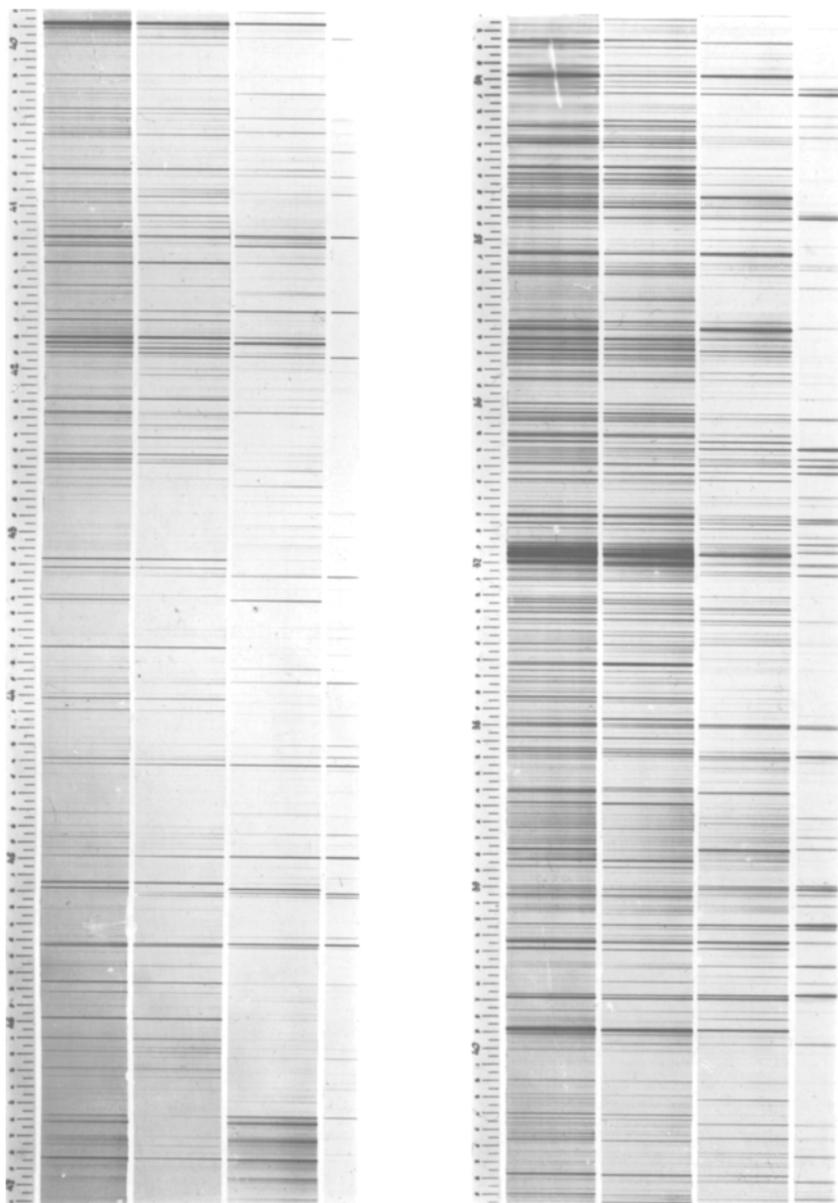
Bei der Titration wurde genau die zur Neutralisation einer einbasischen Säure erforderliche Menge Lauge verbraucht.

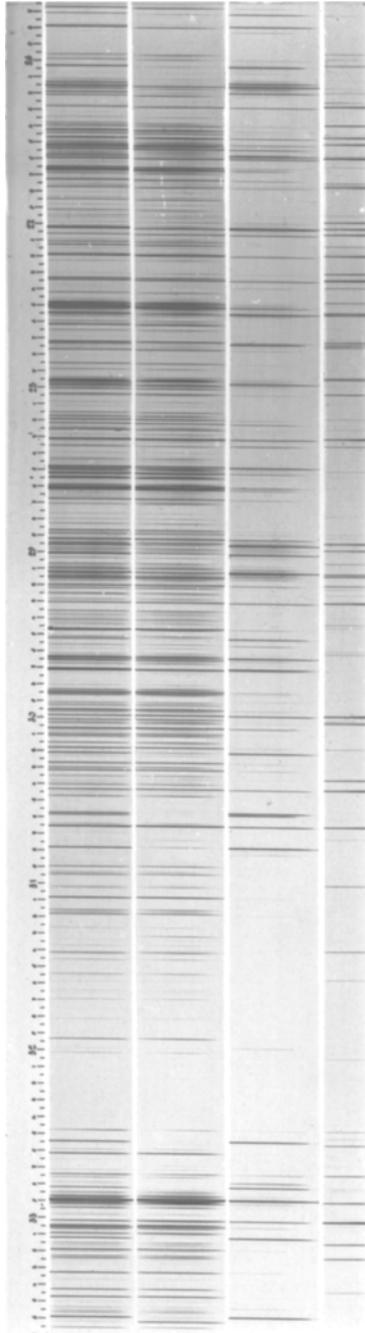
0·1493 g Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 10·7 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -normale Lauge.

	Gefunden	Berechnet
Verbrauchte Kubikzentimeter Lauge .....	10·7	10·7

Wird die Oxysäure der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein farbloses Öl, welches sofort kristallinisch erstarrt und ohne weiteres Umkristallisieren nach dem Abpressen auf einer Tonplatte den Schmelzpunkt des  $\beta$ -Oxypyridins von 126° zeigt.







Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, 1908.