

Über Toluyll- und Xyloylpicolinsäure

von

Ottokar Halla.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Durch Kondensation von Chinolinsäureanhydrid und Toluol mit Aluminiumchlorid erhielt Just¹ eine Ketonsäure, welche er zufolge der analogen Bildungsweise von β -Benzoylpicolinsäure, deren Struktur Bernthsen und Mettegang² bewiesen haben, als β -Toluyllpicolinsäure anspricht.

Kirpal³ hat in seinen Untersuchungen »Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsäuren« dargetan, daß bei der Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit Anhydriden asymmetrischer Dicarbonsäuren das Entstehen zweier isomeren Ketonsäuren zu erwarten ist, analog der Bildung isomerer Estersäuren aus Säureanhydriden und Alkoholen. Chinolinsäure schien eine Ausnahme von dieser Regel zu bilden, da aus dem Kondensationsprodukt ihres Anhydrids mit Benzol nur β -Benzoylpicolinsäure gewonnen werden konnte.

Insofern wären nun die Folgerungen von Just gerechtfertigt, wenn nicht doch die Möglichkeit bestünde, daß Toluol, zufolge der in demselben vorhandenen positivierend wirkenden Alkylgruppe, mit Chinolinsäureanhydrid in anderem Sinne reagiert als Benzol. Diese Vermutung drängt sich um so mehr auf, als durch Einwirkung von Alkohol auf Chinolinsäure-

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 452 (1897).

² Berl. Ber., 20, 1208 (1887).

³ Monatshefte für Chemie, 30, 355 (1909); 31, 295 (1910).

anhydrid vorwiegend die α -Karboxylgruppe verestert wird. Aus diesem Grunde habe ich es über Veranlassung von Prof. Kirpal unternommen, einen direkten Strukturbeweis für die genannte Ketonsäure zu erbringen.

Zunächst wurde die Einwirkung von Toluol auf Chinolinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid studiert, um zu ermitteln ob die Reaktion zu einem einheitlichen Produkte führt. 5 g Chinolinsäureanhydrid wurden mit 30 g trockenem Toluol übergossen und portionenweise mit 14 g frisch vorbereitetem Aluminiumchlorid versetzt. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als dunkel gefärbte Masse an den Wandungen des Gefäßes ab und wurde nach Abgießen des überschüssigen Benzols mit wenig Wasser und Salzsäure zersetzt. Bei der entstandenen Reaktionswärme löste sich alles bis auf einen unbedeutenden Rückstand, von welchem abfiltriert wurde. Nach längerem Stehen schieden sich geringe Mengen eines Körpers ab, der aus Wasser umkrystallisiert in Form feiner Täfelchen erhalten wurde und bei 150° schmolz. Die von diesem Körper abfiltrierte salzsaure Lösung wurde eingedampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Nach zweitägigem Stehen erfüllte sich die Lösung mit einem dichten Haufwerk zarter Krystallnadeln. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 169° und erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit der von Just gewonnenen Ketonsäure, für welche er einen Schmelzpunkt von 166° angibt. In dem Körper vom Schmelzpunkt 150° vermute ich die isomere Ketonsäure gefunden zu haben, da derselbe jedoch in sehr geringen Mengen entsteht, konnte er noch nicht näher untersucht werden und beabsichtige ich die Untersuchung desselben in einem späteren Zeitpunkt wieder aufzunehmen. Das Hauptprodukt der Reaktion bildet die von Just gefundene Ketonsäure. Bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt spaltet die Säure ein Molekül Kohlensäure ab und geht in ein Keton über, welches Just zufolge seiner Auffassung der Struktur der Ketonsäure als β -Tolylpyridylketon anspricht. Es lag nahe, dieses Keton aus Nicotinsäurechlorid mit Toluol und