

Zur Kenntnis der Polymerie bei Pyridincarbonsäurechloriden

von

Hans Meyer und Hans Tropsch.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1914.)

Wie der Eine von uns schon vor längerer Zeit ausgeführt hat, dürften die Pyridinmonocarbonsäuren im allgemeinen Chloride von höherem Molekulargewicht, also polymerisierte Chloride liefern, wie aus der Schwerlöslichkeit, geringen Reaktionsfähigkeit und dem hohen Schmelzpunkt dieser Substanzen erschlossen werden kann.

Nur von einer einzigen Säure dieser Reihe und auch nicht von einer Pyridin-, sondern von einer Chinolincarbonsäure, der Chinaldinsäure, kennt man durch die Untersuchungen von Hans Meyer und Turnau einerseits und von Besthorn und Ibele andererseits, zwei isomere Chloride, ein wenig stabiles, leicht lösliches, niedrig schmelzendes monomolekulares, und ein stabiles, unlösliches, hochschmelzendes polymolekulares Chlorid.

Es schien uns begrifflicherweise sehr wichtig, noch weitere Fälle solcher Polymerie aufzufinden, aber unsere Versuche waren bisher, soweit die Monocarbonsäuren in Frage kommen, vergeblich.

Die Pyridindicarbonsäuren scheinen sich, was die hypothetische Beständigkeit der beiden Reihen von Chloriden anbelangt, entgegengesetzt den Monocarbonsäuren zu verhalten, denn sie liefern durchgängig niedrigschmelzende, leicht lösliche, leicht veränderliche (verseifbare) monomolekulare Chloride.

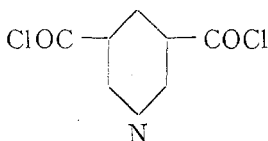
Es schmelzen z. B.:

das Dipicolinsäurechlorid bei 61°,
 das Lutidinsäurechlorid bei . . 54 bis 56°,
 das Isocinchomeronsäurechlorid bei 59°.

Unsere Erwartung, daß das von Voigt beschriebene, bei 203° schmelzende Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Lutidinsäure das polymere Chlorid sein könne, hat sich, wie wir in einer vorhergehenden Mitteilung gezeigt haben,¹ nicht erfüllt; bei dieser Reaktion findet vielmehr Kernchlorierung statt und das Produkt leitet sich infolgedessen von einer Chlorlutidinsäure ab.

Dagegen hat es sich herausgestellt, daß die Dinicotinsäure zwei verschiedene neutrale Chloride zu liefern imstande ist, die sich wechselseitig ineinander überführen lassen und in ihrem relativen Verhalten dem der entsprechenden Chinaldinsäurederivate vollkommen parallel gehen.

Monomolekulares Dinicotinsäurechlorid.



Das Dichlorid wurde in üblicher Weise mittels farblosen, reinen Thionylchlorids erhalten.

Die Geschwindigkeit der Bildung des Produktes, an dem Tempo, mit dem die Säure in Lösung geht, gemessen, scheint vom Vorhandensein oder Fehlen kleiner Verunreinigungen der Pyridindicarbonsäure sehr wesentlich beeinflusst zu werden. Während nicht ganz reine Säure innerhalb 3 bis 4 Stunden vollkommen in Lösung geht, mußte die reinste Säure 48 Stunden mit Thionylchlorid gekocht werden, um gänzlich umgewandelt zu werden.

Ähnliche Beobachtungen hat bekanntlich Knoevenagel bei der Chlorierung der Benzolsulfosäure gemacht.

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 196 (1914).

Beim Abdunsten des Thionylchlorids erhält man nicht das freie Dichlorid, sondern dessen Chlorhydrat. Dieses bildet kleine, glänzende, farblose Krystalle, die bei 110 bis 115° unter Salzsäureabspaltung schmelzen.

0·1506 g gaben nach der Zersetzung mit kochender Sodalösung 0·2704 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3O_2NCl_2 + HCl$
Cl	44·4	44·3

Zur Darstellung des freien Chlorids erhitzt man das Chlorhydrat in einem indifferenten Lösungsmittel, am besten trockenem Benzol.

Die abgespaltene Salzsäure entweicht beim Kochen am Rückflußkühler und es geht, bis auf geringe Mengen, alles in Lösung.

Nach dem Verdunsten des Benzols krystallisieren lange Nadeln des freien Dichlorids aus, die bei 66° schmelzen. Die Substanz zeigt eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol und den meisten indifferenten Lösungsmitteln. Mit Methyl- und Äthylalkohol reagiert sie sehr energisch unter Esterbildung. Gegen Wasser ist sie in der Kälte ziemlich beständig.

I. 0·1134 g gaben 0·1559 g Chlorsilber.

II. 0·1131 g gaben 0·1559 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_3O_2NCl_2$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	34·8	34·0	34·1

Wie schon erwähnt, schmilzt das frisch dargestellte Chlorid bei 66° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Wiederholt man den Versuch nach einiger Zeit, so ist der Schmelzpunkt gestiegen und unscharf. Gleichzeitig ist das Chlorid in Benzol etc. teilweise unlöslich geworden.

Nach mehr oder weniger langer Zeit ist die Umwandlung eine vollständige. Das Produkt kann nunmehr über 280° erhitzt

werden, ohne zu schmelzen und ist in den organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Daß trotzdem noch ein Chlorid vorliegt, ergibt sich daraus, daß Methylalkohol die Substanz unter Erwärmung vollkommen löst und in den Dimethylester verwandelt. Es konnten so gegen 60% des letzteren in reiner Form isoliert werden. Wir haben somit anzunehmen, daß

das polymerisierte Dinicotinsäuredichlorid

vorliegt.

Dementsprechend lieferte auch die Chlorbestimmung einen Zahlenwert, der im Hinblick darauf, daß das nicht weiter reinigbare Produkt analysiert werden muß, befriedigend erscheint.

0·1460 g gaben 0·1932 g Silberchlorid.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_8O_2NCl_2$	Gefunden
Cl	34·8	32·7

Die Geschwindigkeit, mit der die Polymerisation erfolgt, ist von Umständen abhängig, die zu definieren uns noch nicht gelungen ist.

Manche Präparate des monomolekularen Chlorids konnten viele Wochen lang nahezu unverändert aufbewahrt werden, sowohl im Dunkeln als auch im Sonnenlicht; in anderen Fällen war dagegen die Polymerisation schon nach wenigen Stunden nahezu vollständig eingetreten.

Als sicher ist anzunehmen, daß gewisse, spurenweise vorhandene Verunreinigungen die Umwandlungsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigen.

Das ergibt sich daraus, daß frisch dargestellte Präparate des monomolekularen Chlorids, die also die — jedenfalls aus dem Thionylchlorid stammende — Verunreinigung in relativ größerer Menge enthalten, schon nach wenigen Stunden polymerisiert zu sein pflegen, während man durch Auskochen eines

partiell umgewandelten Produktes mit Benzol ein bei 66° schmelzendes Präparat erhält, das sich schon viel langsamer polymerisiert, aus dem, nach der wieder eingetretenen teilweisen Verwandlung, ein noch beständigeres lösliches Produkt abgetrennt werden kann.

Um das polymere Dichlorid zu depolymerisieren, kocht man es mit Thionylchlorid, bis wieder Lösung erfolgt ist, und setzt es aus dem so erhaltenen Chlorhydrat in Freiheit.

Aus beiden Formen des Chlorids und ebenso aus dem Dimethylester wurde das Diamid der Dinicotinsäure gewonnen.

Dasselbe bildet, aus Wasser umkrystallisiert, kleine Nadelchen, die bei 303 bis 304° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0·1468 g gaben 31·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 11° und 753 *mm* b.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₇H₇O₂N₃</u>	Gefunden
N	25·5	25·2

Anhang.

Über Dimorphie des Lutidinsäuredimethylesters.

Lutidinsäureester, der aus Petroläther in stark glänzenden, langen Nadeln erhalten wird, verliert beim längeren Aufbewahren (über ein Jahr) seinen Glanz. Die Nadeln zerfallen dabei in ein Haufwerk kleiner Kryställchen und der ursprünglich bei 56 bis 57° gelegene Schmelzpunkt liegt jetzt etwas höher, bei 60 bis 61°. Läßt man die bei 60 bis 61° geschmolzene Masse erstarren, so schmilzt sie bei erneutem Anwärmen bei 56 bis 57°. Krystallisiert man das höher schmelzende Produkt aus Petroläther um, so zeigt es auch wieder den niedrigeren Schmelzpunkt. Es ist selbstverständlich, daß die untersuchten Proben sorgfältig von anhaftendem Lösungsmittel befreit waren.

Offenbar liegt hier ein Fall von Dimorphie vor.

Unsere frühere Angabe, daß der Ester bei 58° schmelze, ist darauf zurückzuführen, daß wir zur Untersuchung auf den Schmelzpunkt ein bereits seit einiger Zeit aufbewahrtes Präparat verwendet haben, das schon teilweise umgewandelt war.