

Über die Veresterung der α, γ -Lutidintricarbonsäure

Von

Alfred Kirpal und Karl Reimann

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1917)

Bei der Veresterung von Chinolinsäure hat der eine von uns¹ Ausnahmen von den Wegscheider'schen² Esterregeln beobachten können, die es wünschenswert erscheinen ließen, noch andere Polycarbonsäuren des Pyridins in dieser Richtung zu untersuchen. Zunächst wurde die Veresterung der α, γ -Lutidintricarbonsäure in Angriff genommen, deren Verhalten von besonderem Interesse schien, weil dieselbe neben ihrer asymmetrischen Struktur auch sterisch behinderte Carboxylgruppen enthält. Das Ergebnis dieser Untersuchung bildet den Gegenstand vorliegender Abhandlung.

Veresterung mit Alkohol und Salzsäure.

Erster Versuch. 3 g wasserfreie Säure wurden mit 40 cm³ absolutem Äthylalkohol versetzt und unter Einleiten von Salzsäure so lange zum Sieden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die Lösung wurde zur Sirupdicke eingeeengt, mit wenig Wasser versetzt und der beim Verreiben entstehende Krystallbrei nach längerem Stehen abgesaugt. Beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser blieb ein Teil ungelöst, der aus unveränderter Säure bestand. Die Lösung

¹ A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, 27, 363 (1906); 28, 439 (1907).

² Monatshefte für Chemie, 16, 142, 144 (1895); 18, 418, 630 (1897).

schied nach einiger Zeit reichliche Mengen einer einheitlichen Substanz aus, die in farblosen Prismen krystallisierte und bei 100° schmolz. Bei weiterem Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die wässrige Lösung des Esters gab mit Eisenvitriol keine Färbung.

Zweiter Versuch. 3 g Säure wurden in derselben Weise mit Alkohol und Salzsäure behandelt wie vorher, nur mit dem Unterschied, daß nach eingetretener Lösung noch eine Stunde zum Sieden erhitzt wurde. Aus der Lösung konnte neben wenig unveränderter Säure fast quantitativ der Ester vom Schmelzpunkte 100° abgeschieden werden.

0·2803 g lufttrockene Substanz verloren bei 80° an Gewicht 0·0331 g.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{13}O_6N + 2H_2O$ |
|------------------------|----------|---|
| H ₂ O | 11·82 | 11·88 |

0·1096 g lufttrockener Substanz verbrauchten zur Neutralisation 7·2 cm³ zehntelnorm. Lauge.

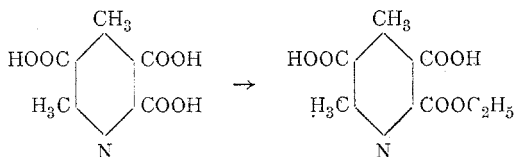
Berechnet: 7·23 cm³ zehntelnorm. Lauge.

0·1754 g lufttrockener Substanz gaben 0·1358 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_5N(OC_2H_5) + 2H_2O$ |
|--------------------------------------|----------|---|
| OC ₂ H ₅ | 14·84 | 14·85 |

Die Struktur des neuen Esters erscheint auf Grund der V. Meyer'schen Esterregel genügend sicher bestimmt. Die α , γ -Lutidintricarbonsäure enthält nur eine Carboxylgruppe, die nicht von zwei Orthosubstituenten umgeben ist, es mußte demnach die Veresterung an dieser Gruppe eingetreten sein.



Das Entstehen eines anderen Produktes konnte nicht beobachtet werden, auch dann nicht, wenn das Reaktionsgemisch viele Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, dementsprechend bleibt auch der α -Ester beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure unverändert.

Bei energischer Behandlung mit Alkohol und Salzsäure kann mitunter eine beiderseits sterisch behinderte Carboxylgruppe direkt verestert werden, wie dies der eine von uns¹ bei der α -Pyridintricarbonsäure nachgewiesen hat, indem er zeigen konnte, daß deren α, γ -Dimethylester hierbei teilweise in Neutralester übergeführt wird. Das Zustandekommen der Reaktion ist in der Weise zu erklären, daß die beiden Orthosubstituenten bei genügendem Energieaufwand seitlich ausweichen.

In dem vorliegenden Falle der Lutidintricarbonsäure handelt es sich um ein Gebilde, in welchem alle Wasserstoffatome des Pyridinringes durch Atomgruppen ersetzt sind, die Raumerfüllung ist dadurch eine so vollständige, daß die einzelnen Atomgruppen in ihrer Bewegungsfreiheit stärker gehindert sind als beispielsweise bei der Pyridintricarbonsäure und dem Eintritt von Substituenten daher einen noch größeren Widerstand entgegensetzen.

Die Frage, ob durch energischere Reaktionen als die genannten eine weitere Alkylierung erzielt werden könnte, ist von nebensächlicher Bedeutung, da das Maß der sterischen Hinderung ein relatives ist.

Von Interesse wären systematische Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten bei der Veresterung sterisch bereits behinderter Säuregruppen.

Veresterung mit Alkohol allein.

0.4 g bei 100° getrockneter Lutidintricarbonsäure wurden mit einem großen Überschuß von absolutem Alkohol 16 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die Säure größtenteils gelöst, das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und der

¹ A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, 26, 53 (1905).

Krystallisation überlassen. Es schied sich zunächst reiner α -Ester aus, beim Eindunsten des Filtrats weitere, geringe Mengen desselben Esters, schließlich wurde eine Krystallauscheidung beobachtet, die kein einheitliches Aussehen hatte und deren Schmelzpunkt bei 60° lag. Eine Lösung dieser Esterpartie zeigte die Skraup'sche Eisenreaktion und ließ daher das Vorhandensein von β -Ester vermuten; durch sehr sorgfältig geführte fraktionierte Krystallisation konnte eine kleine Menge des fraglichen Esters, auf dessen nähere Beschreibung später eingegangen werden soll, abgeschieden werden.

Im ganzen wurden bei dem Versuch gewonnen 0.3 g reiner α -Ester, geringe Mengen β -Ester und 0.04 g Säure blieben unverändert.

Die Lutidintricarbonsäure ist eine ungewöhnlich starke Säure, ihre molekulare Leitfähigkeit kommt nach unseren Messungen der Leitfähigkeit der stärksten Mineralsäuren gleich. Es wird darum leicht verständlich, warum die Bildung von α -Ester beim Erwärmen mit Alkohol glatt vor sich geht, werden doch schon schwache organische Säuren, wie Wegscheider in zahlreichen Fällen nachgewiesen hat, unter gleichen Bedingungen durch Autokatalyse teilweise verestert. Wenn die Veresterung der Lutidintricarbonsäure mit Alkohol allein eine viel längere Zeit in Anspruch nimmt als die bei Gegenwart von Salzsäure, so ist dies wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß die Säure in Alkohol sehr schwer löslich ist, beim Einleiten von Salzsäure aber rasch vollständige Lösung eintritt.

Das Entstehen geringer Mengen des sterisch behinderten β -Esters ist hier wie in ähnlichen, von Wegscheider¹ beobachteten Fällen, intermediärer Anhydridbildung zuzuschreiben.

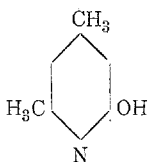
Abbau des α -Esters.

Lutidintricarbonsäure- α -äthylester geht bei der Behandlung mit wässrigem, konzentriertem Ammoniak leicht in das zugehörige Säureamid über. Letzteres haben wir durch Hofmann'schen Abbau, welchen der eine von uns² wiederholt

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 652 (1897); 21, 807 (1900).

² A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, 21, 957 (1900); 23, 317 (1902).

mit Erfolg zur Konstitutionsbestimmung von Estersäuren zur Anwendung gebracht hat, in α -Amidolutidindicarbonensäure überführen können. Durch Behandlung der Amidosäure mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung wurde eine Oxysäure erhalten, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, unter Verlust von 2 Molekülen Kohlensäure, in glatter Reaktion in ein Oxylutidin überging, welches sich in allen seinen Eigenschaften mit dem von Hantzsch¹ entdeckten Pseudolutidostyryl



als identisch erwies, wodurch auch ein direkter Beweis für die Konstitution des fraglichen Esters erbracht wurde.

2, 4-Dimethylpyridinricarbonsäure- α -Amid. 5 g Ester wurden mit der vierfachen Menge einer kalt gesättigten Ammoniaklösung 2 Tage im Druckgefäß stehen gelassen, das anfangs ausgefallene Ammonsalz des Esters hatte sich nach dieser Zeit vollkommen gelöst, nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks im offenen Gefäß bei Zimmertemperatur wurde das Säureamid durch Einleiten von schwefliger Säure gefällt. Die Substanz wird beim Kochen mit Wasser leicht verseift. Zur Analyse wurde ein Teil in verdünntem wässrigen Ammoniak gelöst und abermals mit schwefliger Säure gefällt. Es wurden so kleine, farblose Prismen erhalten, die bei raschem Erhitzen bei 240° unter Gasentwicklung schmolzen.

0·3215 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 33·4 cm^3 Stickstoff bei 23° und 745 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2$ |
|---------|----------|---------------------------------------|
| N | 11·37 | 11·76 |

¹ Berl. Ber., 17, 2904 (1884).

α -Amido-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure. 2·5 g Aminsäure wurden in 50 cm^3 dreiprozentiger Natronlauge in der Kälte gelöst und eine Lösung von 2·5 g Brom in 35 cm^3 sechsprozentiger Natronlauge in kleinen Portionen bis zur Gelbfärbung zugesetzt, nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten durch Einleiten von schwefliger Säure die Aminosäure abgeschieden. Aus Wasser umkrystallisiert, wurden monokline Tafeln erhalten.

Ausbeute 70 $\frac{0}{0}$ der Theorie. Schmelzpunkt 242° unter Gasentwicklung.

0·2853 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 33·6 cm^3 Stickstoff bei 19° und 742 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$ |
|---------|----------|------------------------------------|
| N | 13·10 | 13·33 |

Die α -Amido-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure läßt sich nicht titrieren. Ihr Verbrauch an Alkali ist geringer, als für eine zweibasische Säure erforderlich wäre.

0·2109 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 18·3 cm^3 zehntelnorm. Lauge.

Berechnet für eine zweibasische Säure: 20·1 cm^3 zehntelnorm. Lauge.

Ein gleichartiges Verhalten beobachtete H. Meyer¹ an der γ -Aminonikotinsäure und γ -Amino- α , α' -Lutidindicarbonsäure, während andererseits α -Amidonikotinsäure, α' -Amidonikotinsäure und β -Amidoisonikotinsäure genau ein Äquivalent Lauge zur Neutralisation verbrauchten.

Das abnormale Verhalten der Amidosäuren des Pyridins bei der Neutralisation mit Alkali schien an die γ -Stellung der Amidogruppe gebunden zu sein und wurde von H. Meyer ganz allgemein durch Betainbildung erklärt; nunmehr liegt auch ein Beispiel für eine α -Amidosäure vor, die sich nicht titrieren läßt.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 942 (1902).

α -Oxy-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure. 4 g Amidosäure wurden in so viel doppelt normaler Schwefelsäure gelöst, daß beim Erkalten der Lösung keine Krystallabscheidung mehr erfolgte, hierauf wurde eine Lösung von 2 g Natriumnitrit eingetragen und nach einiger Zeit zum Sieden erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Beim Abkühlen der Lösung schied sich die Oxysäure in langen, feinen Nadeln ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 232° zeigten.

0·2049 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0166 g.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_9O_5N + H_2O$ |
|--------------|----------|--------------------------------------|
| H_2O | 8·1 | 7·86 |

0·1884 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben $11\cdot9\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 21° und 726 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_9O_5N$ |
|---------|----------|-------------------------------|
| N | 6·84 | 6·64 |

α -Oxy-2, 4-Dimethylpyridin. Ein Teil der Oxysäure wurde im Metallbad bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung vorsichtig erhitzt und das entstandene Öl bei 300° überdestilliert. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Hantzsch für das Lutidon angegebenen Schmelzpunkt von 180° ; v. Pechmann führt einen niedrigeren Schmelzpunkt an, der auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln, aus Wasser in feinen Fasern; er löst sich in warmer konzentrierter Kalilauge. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in silberglänzenden Blättchen aus. Auch das Platindoppelsalz ist charakteristisch, es bildet braungefärbte Prismen.

Esterbildung aus Anhydrid und Alkohol.

Das Anhydrid der α, γ -Lutidinricarbonsäure war bisher nicht bekannt, wir haben es durch Einwirkung von Essig-

säureanhydrid auf die krystallwasserhaltige Säure leicht darstellen können. Wird die Säure durch Trocknen bei 100° vom Krystallwasser befreit, so geht sie beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid nur schwer in Lösung; die Lösung bräunt sich bei längerem Erhitzen und gibt kein reines Anhydrid.

10 g krystallwasserhaltige Säure wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid durch eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dieser Zeit war die gesamte Säure in Lösung gegangen und gleichzeitig hatten sich bereits schwach gelbgefärbte Krystalle des Anhydrids abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und zur Analyse eine Partie aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Es wurden so farblose, rhombische Tafeln erhalten, die bei 232° unter stürmischer Zersetzung schmolzen. In Benzol ist das Anhydrid ziemlich schwer löslich.

Ausbeute an reinem Anhydrid: 86% der Theorie.

0·1990 g Anhydrid, bei 100° getrocknet, verbrauchten nach dem Lösen in Wasser $27\cdot1\text{ cm}^3$ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet: 27 cm^3 zehntelnorm. Lauge.

5 g Anhydrid, bei 100° getrocknet, wurden mit absolutem Alkohol übergossen und bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefäß 24 Stunden stehen gelassen, innerhalb welcher Zeit das Anhydrid vollkommen in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde nun zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand in warmem Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur durch einige Stunden der Krystallisation überlassen. Die zunächst ausgeschiedene Krystallmasse bestand ausschließlich aus α -Äthylester; bei vorsichtigem Eindunsten der Lösung konnten weitere Mengen α -Esters gewonnen werden, aus dem Filtrat schied sich dann nach längerem Stehen ein Krystallgemisch ab, welches den Schmelzpunkt von 60° zeigte.

Durch vorsichtige fraktionierte Krystallisation gelingt es, aus dem Krystallgemisch den β -Ester in reinem Zustand abzuscheiden, rascher kommt man zum Ziele, wenn man die wässrige Lösung zunächst eine zeitlang kocht, wodurch ein Teil des α -Esters verseift wird und die Abscheidung des β -Esters dann leichter erfolgt.

Der β -Ester ist in Wasser etwas leichter löslich als der α -Ester, er krystallisiert in spitzen, farblosen Prismen, die beim Erhitzen bei 80° im Krystallwasser zu schmelzen beginnen. Wasserfrei schmilzt der Ester bei 170° unter Zersetzung.

Er gibt die Skraup'sche Eisenreaktion und unterscheidet sich dadurch leicht und rasch von seinem Isomeren.

0·1451 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0175 g.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{13}O_6N + 2H_2O$ |
|------------------------|----------|---|
| H ₂ O | 11·99 | 11·88 |

0·1704 g lufttrockener Substanz gaben 0·1307 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_5N(OC_2H_5) + 2H_2O$ |
|--------------------------------------|----------|---|
| OC ₂ H ₅ | 14·73 | 14·88 |

0·1069 g lufttrockener Substanz verbrauchten zur Neutralisation 7·1 cm³ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet: 7·1 cm³ zehntelnorm. Lauge.

Beim Kochen mit Wasser wird der Titer der Lösung nur wenig verändert, zum Unterschied vom α -Ester, dessen wässrige Lösung beim Kochen rasch verseift wird. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Theorie der sterischen Hinderung, welche verlangt, daß der Ester, welcher sich bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure leichter bildet, auch leichter verseift wird.

0·1245 g α -Ester verbrauchten zur Neutralisation nach halbstündigem Kochen der wässrigen Lösung 10·3 cm³ zehntelnorm. Lauge.

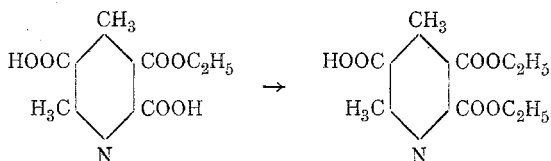
Berechnet für eine zweibasische Säure 8·2 cm³ zehntelnorm. Lauge.

Es war somit nach halbstündiger Kochzeit bereits die Hälfte der Substanz verseift worden.

0·1069 g β -Ester verbrauchten zur Neutralisation nach halbstündigem Kochen der Lösung 7·2 cm³ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet für eine zweibasische Säure: 7·1 cm³ zehntelnorm. Lauge.

Der Lutidintricarbonsäure- β -Äthylester enthält in α -Stellung eine freie Carboxylgruppe und verwandelt sich dementsprechend bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure glatt in α, β -Diäthylester



Der α -Ester bleibt bei gleicher Behandlung, wie schon bemerkt, unverändert.

Lutidintricarbonsäure- α, β -Diäthylester. 0.5 g β -Ester wurden in absolutem Alkohol gelöst, kurze Zeit Salzsäure eingeleitet und 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt; es schied sich ein farbloses Öl ab, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser wurden dicke, kurze Prismen erhalten, beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung große, wohlausgebildete, rhombenförmige Tafeln. Der Ester schmilzt wasserfrei bei 107°.

0.0940 g lufttrockener Substanz verloren bei vorsichtigem Trocknen an Gewicht 0.0056 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O$ |
|------------------------|----------|--|
| H ₂ O | 5.95 | 5.75 |

0.0870 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.1381 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_7O_4N(OC_2H_5)_2$ |
|--------------------------------------|----------|---|
| OC ₂ H ₅ | 30.46 | 30.51 |

Die Leitfähigkeitsbestimmung der beiden isomeren sauren Ester der Lutidintricarbonsäure hat Reimann im physikalisch-

chemischen Institut des Herrn Prof. Rothmund durchführen können und danken wir auch an dieser Stelle für dessen freundliches Entgegenkommen.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25° durchgeführt.

2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure- α -Äthylester.

$$\mu_{\infty} = 367$$

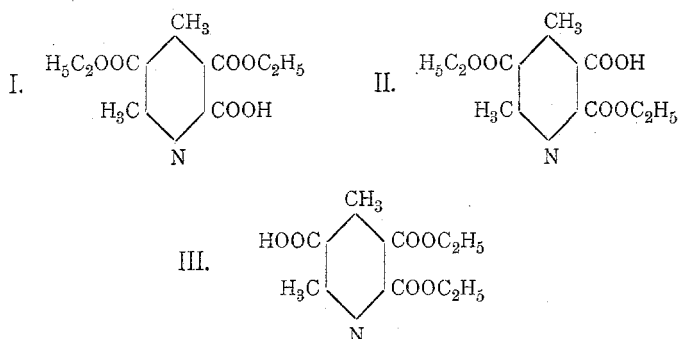
| ν | μ | m | k |
|-------|-------|-------|-------|
| 32 | 263·6 | 0·718 | 0·057 |
| 64 | 308·6 | 0·841 | 0·069 |
| 128 | 352·2 | — | — |
| 256 | 427·1 | — | — |
| 512 | 476·3 | — | — |
| 1024 | 535·9 | — | — |
| 2048 | 642·1 | — | — |

2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure- β -Äthylester.

| ν | μ | m | k |
|-------|-------|-------|-------|
| 32 | 277·9 | 0·757 | 0·073 |
| 64 | 310·5 | 0·846 | 0·072 |
| 128 | 335·1 | 0·961 | 0·074 |
| 256 | 355·1 | — | — |
| 512 | 371·4 | — | — |
| 1024 | 387·5 | — | — |
| 2048 | 407·4 | — | — |

Die sauren Ester der Lutidintricarbonsäure sind ungewöhnlich gute Leiter und befinden sich bei größerer Verdünnung schon im Stadium der zweibasischen Dissoziation; aus der Leitfähigkeit der ersten Verdünnungsstufen kann indes annähernd eine Konstante gerechnet werden.

Aus dem Vergleiche der gefundenen Leitfähigkeitswerte können wir entnehmen, daß von den beiden benachbarten Carboxylgruppen der Lutidintricarbonsäure die α -ständige die stärkere ist. Ein sichereres Urteil über die relative Stärke der verschiedenen Carboxylgruppen ließe sich aus der Leitfähigkeit der drei möglichen isomeren Diäthylester gewinnen.



Bisher haben wir nur den α , β -Diäthylester (Formel III) darstellen können, dessen Leitfähigkeitsbestimmung wir später folgen lassen.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren wird nach den Wegscheider'schen Esterregeln vorwiegend die stärkere Carboxylgruppe esterifiziert. In zahlreichen von Wegscheider untersuchten Fällen, so bei der Hemipinsäure, Kampfersäure, Hemimellithsäure und den substituierten Phtalsäuren fand diese Regel ihre Bestätigung.¹ Unregelmäßigkeiten zeigten sich bei der Phenylbernsteinsäure und Homophtalsäure, deren Anhydride mit Alkoholen *b*-Estersäuren gaben,² nach der Wegscheider'schen Bezeichnungsweise Estersäuren, deren schwächere Carboxylgruppe verestert ist.

Zur Erklärung dieser Ausnahmen nimmt Wegscheider an, daß der Verlauf der Veresterung asymmetrischer Polycarbonsäuren im allgemeinen von zwei Einflüssen bestimmt wird, von den negativierenden und sterischen. Treten letztere in den Vordergrund, können Abweichungen von obiger Regel eintreten; wenn demnach bei der Einwirkung von Alkohol auf Phenylbernsteinsäure oder Homophtalsäureanhydrid die schwächere Carboxylgruppe verestert wird, so bedeutet das ein Vorwalten des sterischen Einflusses.

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 418 (1897); 20, 685 (1899); 21, 638, 787 (1900).

² R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 24, 413 (1903). — Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 915 (1903).

Der Ansicht Kahn's,¹ daß die Gesetze der sterischen Hinderung bei der Aufspaltung vizinal substituierter Dicarbonsäuren gerade umgekehrt die Veresterung der sterisch behinderten Carboxylgruppe verlangen, können wir uns ebenso wenig anschließen, wie Wegscheider und Glogau.²

Das Entstehen von Lutidinricarbonsäure- α -Äthylester als Hauptprodukt der Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid ist nach den Wegscheider'schen Esterregeln zu erwarten, da die α -Carboxylgruppe als die sterisch weniger behinderte, auch die stärkere ist, indes lehren die Versuche bei der Veresterung der Chinolinsäure, daß diese Regeln nicht ohne weiteres auf die Pyridincarbonsäuren anwendbar sind. Leitfähigkeitsmessungen an den sauren Chinolinsäureestern haben ergeben,³ daß von den beiden Carboxylgruppen jene in β -Stellung die stärkere ist (α -Methylester $K = 0.265$, β -Methylester $K = 0.138$); da ungleichartige sterische Einflüsse nicht in Betracht kommen, wäre bei der Veresterung von Chinolinsäure mit Alkohol vorwiegend β -Ester zu erwarten, der Versuch lehrt aber das Gegenteil, es entsteht als Hauptprodukt α -Ester.

Gelegentlich der Besprechung von Veresterungsversuchen der Papaverinsäure hat Wegscheider auf die Möglichkeit eines spezifischen Einflusses des Stickstoffes hingewiesen. Bei der Chinolinsäure ist diese Voraussagung in Erfüllung gegangen; auch die Esterbildung aus dem Anhydrid der Lutidinricarbonsäure wird zweifellos unter dem Einfluß des Stickstoffes vor sich gehen, nur läßt sich dieser Einfluß hier weniger deutlich erkennen, weil die Esterbildung auch mit den für stickstofffreie Säuren gegebenen Regeln übereinstimmt.

¹ Berl. Ber., 35, 3857 (1902).

² L. c.

³ A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, 28, 439 (1907).

⁴ Monatshefte für Chemie, 18, 418 (1897).

2, 4-Dimethylpyridinetricarbonsäure- α , β -Diäthylester.

$$\mu_{\infty} = 366$$

| ν | μ | m | k |
|-------|-------|-------|--------|
| 64 | 239·2 | 0·653 | 0·0193 |
| 128 | 278·8 | 0·761 | 0·0190 |
| 256 | 332·9 | 0·909 | 0·0178 |
| 1024 | 347·0 | 0·948 | 0·0169 |

$$K = 1·9$$

Die Substanz war wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt, dennoch deutet die stetige Abnahme des k -Wertes auf mangelhafte Reinheit.

Ostwald hat die Leitfähigkeit der meisten bekannten Pyridincarbonsäuren untersucht; die Bestimmung der Lutidinetricarbonsäure fehlt seiner wertvollen Zusammenstellung,¹ es galt daher hier eine Lücke auszufüllen.

2, 4-Dimethylpyridinetricarbonsäure.

| ν | μ | ν | μ |
|-------|-------|-------|-------|
| 32 | 319 | 512 | 560 |
| 64 | 384 | 1024 | 623 |
| 128 | 440 | 2048 | 692 |
| 256 | 491 | 4096 | 743 |

Die Lutidinetricarbonsäure ist schon bei einer Verdünnung von 32*l* so weit dissoziiert, daß die Berechnung der Konstanten nicht mehr möglich ist, sie ist stärker als alle bisher untersuchten Pyridinetricarbonsäuren, ja sogar stärker als α , β , γ , β' -Tetracarbonsäure.

Pyridintetracarbonsäure.

| ν | μ (Ostwald) |
|-------|-----------------|
| 265 | 466 |
| 512 | 531 |
| 1024 | 590 |
| 2048 | 647 |
| 4096 | 692 |

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 3, 393 (1889).

Der von Ostwald bei den Pyridincarbonsäuren beobachtete verstärkende Einfluß der Methylgruppen kommt auch bei der Lutidintricarbonsäure deutlich zum Ausdruck; der Einfluß der Methylgruppe ist nach den Ostwald'schen Versuchen an Derivaten der α, β, β' -Tricarbonsäure von der γ -Stellung aus der größte.

Lutidintricarbonsäureimid.

Durch Erhitzen des Ammonsalzes der Lutidintricarbonsäure auf 160 bis 170° bis zur Gewichtskonstanz entsteht das Ammonsalz der Imidsäure, aus der wässrigen Lösung desselben fällt beim Einleiten von schwefliger Säure die freie Imidsäure in kurzen, durch Verunreinigung gelb gefärbten Prismen aus. Bei raschem Umkrystallisieren aus Wasser bleibt das Imid größtenteils unverändert und ist so in breiten, farblosen Prismen mit 1 Molekül Krystallwasser erhältlich.

Das Imid der Lutidintricarbonsäure hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich unter Bräunung oberhalb einer Temperatur von 300°.

0·2302 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0183 g.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2 + H_2O$ |
|------------------------|----------|---|
| H ₂ O | 7·94 | 7·57. |

0·2881 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 32·8 cm³ Stickstoff bei 21° und 740 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2$ |
|---------|----------|------------------------------------|
| N | 12·6 | 12·73 |

Nach den Versuchen von H. Meyer¹ lassen sich die meisten Säureimide in der Siedehitze verzögert titrieren, indem sie durch Wasseraufnahme in Säureamide übergehen.

Das Imid der Lutidintricarbonsäure läßt sich in dieser Weise nicht titrieren, die Substanz verbraucht zunächst ent-

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 913 (1900).

sprechend der vorhandenen freien Carboxylgruppe ein Äquivalent Lauge bei längerem Stehen der Lösung, rascher beim Kochen, nimmt der Titer zu; der Grenzpunkt, bei welchem die Aufspaltung des Imids beendet ist, läßt sich indes nicht erkennen.

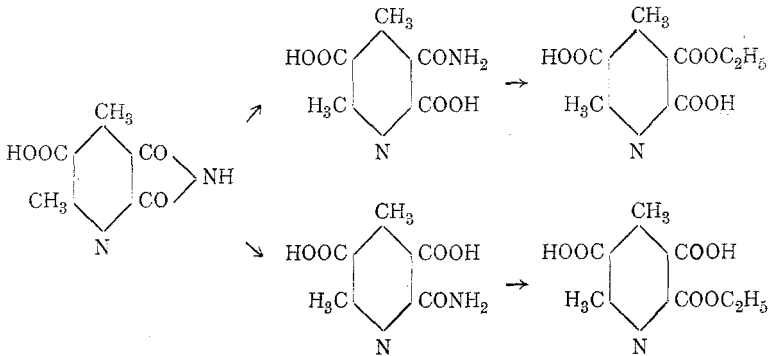
0.1660 g Substanz, fein gepulvert und in Wasser suspendiert, verbrauchten zur Neutralisation 7.7 cm^3 zehntelnorm. Lauge; berechnet für eine einbasische Säure 7.65 cm^3 zehntelnorm. Lauge. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden weitere 0.6 cm^3 Lauge verbraucht. Bei darauffolgendem Kochen der Lösung wurden unter sukzessivem Zusatz von Alkali im Verlaufe von 2 Stunden im ganzen 18.5 cm^3 zehntelnorm. Lauge verbraucht. Nach dieser Zeit blieb der Titer annähernd stationär; berechnet für eine zweibasische Säure 15.1 cm^3 , für eine dreibasische Säure 22.65 cm^3 zehntelnorm. Lauge.

Bei der Aufspaltung von Imiden asymmetrischer Dicarbonsäuren durch Wasser ist das Entstehen zweier isomerer Amidsäuren zu erwarten, die Bildung der verschiedenen Amidsäuren dürfte dabei ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sein wie die Bildung der isomeren Estersäuren aus asymmetrischen Anhydriden. Um den Reaktionsverlauf im vorliegenden Falle zu untersuchen, haben wir von der leichten Überführbarkeit der Säureamide in Ester beim Erhitzen derselben mit Alkohol unter Druck Gebrauch gemacht.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Partie des Imids der Lutidintricarbonsäure mit zehntelnorm. Lauge neutralisiert, die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt¹ und nach dem Erkalten die Aminsäuren durch Einleiten von schwefliger Säure gefällt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen mit Alkohol im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert.

¹ Nach unseren bei der Titration des Imids gemachten Erfahrungen steigt der Titer einer mit zehntelnormaler Lauge neutralisierten Lösung der Substanz nach halbstündigem Erhitzen um nahezu das Doppelte; es ließ sich daher erwarten, daß nach diesem Zeitpunkt die Aufspaltung des Imids beendet sein würde.

Nach längerem Stehen schieden sich reichlich Krystalle ab, die sich als ein Gemisch annähernd gleicher Mengen von Lutidintricarbonsäure- α - und β -Ester erwiesen.



Die Aufspaltung des Imids der Lutidintricarbonsäure vollzieht sich demnach in der von uns bezeichneten Richtung, das Entstehen annähernd gleicher Mengen von α - und β -Aminsäure läßt sich übrigens auch aus dem Ergebnis der Titration des Imids erschließen.

Wir haben gesehen, daß der Zeitpunkt, in welchem die Aufspaltung beendet ist, maÑanalytisch nicht erkennbar war. Der Titer wurde beim Kochen der Lösung erst nach Verbrauch einer Menge von Alkali stationär, die ungefähr in der Mitte lag zwischen der für eine zweibasische und dreibasische Säure berechneten Menge. Die α -Aminsäure wird, wie gezeigt wurde, beim Kochen mit Wasser leicht verseift, die β -Aminsäure, welche wir bisher in reinem Zustande nicht dargestellt haben, wird als sterisch behindertes Amid schwer verseift werden. Liegt nun ein Gemisch gleicher Teile beider Substanzen vor, so wird bei der Titration einer in anhaltendem Sieden erhaltenen, vorher neutralisierten Lösung des Gemisches offenbar nur die Hälfte der zur Verseifung der Säureamidgruppen berechneten Menge von Alkali erforderlich sein, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Die bei der Aufspaltung von asymmetrischen Säureimiden obwaltenden Gesetzmäßigkeiten beabsichtigen wir näher zu studieren.