

289. Otto Rosenheim und Julius Tafel: Ueber die Oxydation des *p*-Oxychinolins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Für die Frage nach der Constitution einiger Spaltungsproducte des Strychnins, welche der Eine von uns in der letzten Zeit erhalten hat, war es von Interesse, diejenigen Oxyderivate des Carbostyrls darzustellen, welche die zweite Hydroxylgruppe im Benzolkern gebunden enthalten. Wir versuchten u. a. das *p*-Oxycarbostyrl durch Einwirkung von Chlorkalk auf *p*-Oxychinolin nach der von Einhorn und Lauch¹⁾ für die Darstellung des Carbostyrls aus Chinolin angegebenen Methode zu gewinnen. Das ist uns bis jetzt nicht geglückt. Aber wir haben bei dieser Gelegenheit in reichlicher Menge ein schwerlösliches, chlorfreies Calciumsalz erhalten.

Aus diesem Calciumsalz kann unter bestimmten Umständen eine wasserlösliche zweibasische Säure der Formel $C_9H_9NO_6$ erhalten werden, bei Zersetzung mit Salzsäure aber erhält man eine einbasische, um die Elemente des Wassers ärmere Säure $C_9H_7NO_5$, von welcher wir das Calcium- und Silbersalz sowie den Aethylester dargestellt und analysirt haben.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht die Säure $C_9H_9NO_6$ in die wasserärmere über. Umgekehrt zeigt die neutral reagirende Lösung des Kalisalzes der Säure $C_9H_7NO_5$ auf Zusatz von wenig verdünnter Kalilauge alkalische Reaction; dieselbe verschwindet aber bald schon in der Kälte, sofort beim Kochen und sie verschwindet auch rasch und vollständig, wenn das Kalisalz mit einem Aequivalent Kali gekocht wird. Aus der so erhaltenen Lösung fällt in der Kälte durch Schwefelsäure die zweibasische Säure $C_9H_9NO_6$, durch Silbernitrat ihr Silbersalz $C_9H_7NO_6Ag_2$ aus.

Da in der Säure $C_9H_9NO_6$ weder eine Amido- noch eine Imidogruppe nachweisbar ist, so lassen die eben beschriebenen Beobachtungen keine andere Deutung zu, als dass die einbasische Säure $C_9H_7NO_5$ ein Lacton der zweibasischen Oxsäure $C_9H_9NO_6$ vorstellt.

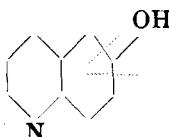
Aber auch unsere Säure $C_9H_7NO_5$ muss neben der Carboxylgruppe und einer Lactongruppe noch ein Hydroxyl enthalten, denn sie giebt in wässriger Lösung mit ganz verdünntem Eisenchlorid eine citronengelbe Färbung und geht beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid glatt in ein Acetylderivat der Formel $C_9H_6NO_5 \cdot C_2H_3O$ über.

Die Säure $C_9H_9NO_6$ ist also eine Dioxydicarbonsäure, und da sie mit Hydroxylamin nicht reagirt, so müssen die beiden Hydroxyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 342.

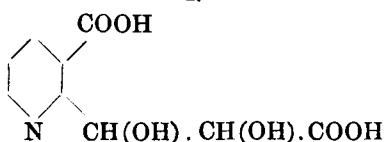
gruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein. Bei der Oxydation ihres Lactons mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man Chinolinsäure, sie muss also für ein Pyridinderivat angesehen werden. Ihre Entstehung aus dem *p*-Oxychinolin beruht auf einer Sprengung des Benzolkerns des letzteren.

Es ist wohl von vornherein anzunehmen, dass die Sprengung bei dem mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom statt habe. Eine Bestätigung findet diese Annahme in der Beobachtung, dass aus dem Acetyl-*p*-oxychinolin bei der Oxydation mit Chlorkalk dieselbe Säure, wie aus *p*-Oxychinolin, und nicht ihr Acetyllderivat entsteht. Die Sprengung kann also nur an den in der folgenden Formel bezeichneten Stellen geschehen sein:

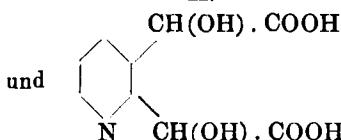


Für unsere Dioxydicarbonsäure lassen sich daraus zwei Formeln ableiten:

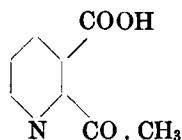
I.



II.



Zwischen diesen beiden hat das Verhalten der Säure beim Erhitzen mit Wasser Entscheidung getroffen. Schon bei 120° wird dabei Kohlensäure und Wasser (aus der Lactonsäure nur Kohlensäure) abgespalten und es entsteht eine einbasische Carbonsäure $C_8H_7NO_3$. Diese liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Chinolinsäure, ist also ein disubstituiertes Pyridinderivat. Sie reagiert ferner mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasseraustritt, ist also eine Keton- oder Aldehydcarbonsäure des Pyridins. Für die Bildung einer solchen Substanz aus einer Dioxydicarbonsäure der Formel II finden wir keine ungezwungene Erklärung, während der Uebergang einer Säure der Formel I z. B. in eine Ketonsäure der Form



als ein völliges Analogon der Bildung von Brenztraubensäure aus Weinsäure erscheint. Weiter unten wird gezeigt werden, dass das chemische Verhalten unserer Säure vollkommen mit dieser Formel einer α -Acetonicotinsäure übereinstimmt.

Für das directe Oxydationsproduct des *p*-Oxychinolins ist also nur mehr die oben unter I gegebene Formulirungsweise möglich. Die Säure ist eine Pyridyl- α -glycerin- β -carbonsäure.

Die Bildung einer solchen erinnert lebhaft an die Bildung von Phenylglycerin- α -carbonsäure resp. deren Lacton aus β -Naphtochinon, welche im letzten Jahre Zincke und Scharfenberg¹⁾ und Bamberger und Kitschelt²⁾ beobachtet haben. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen unsere Säure und ihre Derivate eine frappante Uebereinstimmung mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

Im chemischen Verhalten allerdings weicht unsere Säure in mancher Richtung von der Phenylglycerincarbonsäure nicht unwesentlich ab, so ist es uns nicht gelungen, nach dem Vorgange von Bamberger und Kitschelt³⁾ durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° eine ungesättigte Lactonsäure zu gewinnen, sondern wir erhielten dabei die schon erwähnte Säure C₈H₇NO₃. Ebenso wenig gelang es uns bisher, durch Jodwasserstoff und Phosphor die Hydroxylgruppen unserer Säure glatt zu eliminiren, wie dies Zincke und Scharfenberg⁴⁾ bei dem Benzolderivate ausführen konnten.

In bemerkenswerther Weise unterscheidet sich ferner unsere Pyridylglycerincarbonsäure vom entsprechenden Benzolabkömmling durch ihre grössere Beständigkeit. Weder Zincke und Scharfenberg noch Bamberger und Kitschelt haben ihre Dicarbonsäure in freiem Zustande erhalten, weil dieselbe offenbar spontan in das Lacton übergeht. Auch unsere Säure bildet leicht Lacton, aber sie bedarf hierzu doch der Einwirkung von Säuren oder wenigstens kochenden Wassers.

Ob das Lacton unserer Pyridylglycerincarbonsäure, wie das Bamberger und Kitschelt⁵⁾ für das Phenylglycerincarbonsäure-lacton aus ihren Versuchen schliessen, ein δ -Lacton oder aber ein γ -Lacton ist, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen. Für die erstere Annahme spricht das Verhalten unserer Lactonsäure gegen Ammoniak, welches mit dem des Benzolkörpers völlig übereinstimmt.

Wird das Pyridylglycerincarbonsäurelacton mit wässrigem Ammoniak auf 150° erhitzt, so entsteht eine Säure, C₉H₆N₂O₃, nach der Gleichung:



Das Product zeigt im Schmelzpunkt und in anderen physikalischen Eigenschaften überraschende Aehnlichkeit mit der zuerst von

¹⁾ Diese Berichte 25, 405.

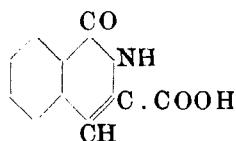
²⁾ Diese Berichte 25, 892.

³⁾ Diese Berichte 25, 896.

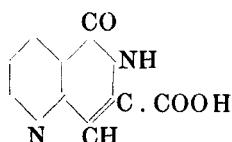
⁴⁾ Diese Berichte 25, 408.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 889.

Bamberger und Kitschelt¹⁾ beschriebenen, von Zincke²⁾ aus dem Lacton der Phenylglycerincarbonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhaltenen Isocarbostyrlcarbonsäure:

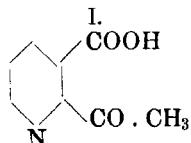


Sie spaltet, wie diese beim Erhitzen für sich Kohlensäure ab und geht in einen schön krystallisirenden, sublimirbaren Körper über. Wir stehen daher nicht an, unsere mit Ammoniak erhaltene Säure als ein Analogon der Isocarbostyrlcarbonsäure aufzufassen und schreiben ihr die Formel

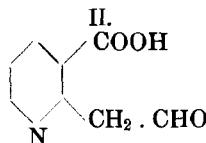


zu. Wir behalten uns vor, dem Körper eine Bezeichnung zu geben, wenn wir endgültige Beweise für diese Auffassung erbracht haben werden.

Die schon mehrfach erwähnte Säure, C₈H₇NO₃, kann ihrer Entstehung aus der Pyridyl- α -glycerin- β -carbonsäure und ihrer Ueberführbarkeit in Chinolinsäure gemäss nur nach folgenden Formeln zusammengesetzt sein:



oder



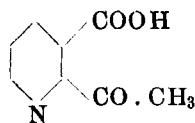
Gegen die Auffassung der Säure als Aldehyd spricht aber schon das Ausbleiben einer Färbung mit fuchsinschwefliger Säure und mehr noch die Art, wie die Säure auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt. Beide Stoffe wirken nämlich unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, also unter Bildung von Oximanhydrid und Hydrazonanhydrid auf die Säure ein. Die Bildungsweise und die physikalischen Eigenschaften lassen beide Stoffe völlig analog erscheinen dem von Gabriel dargestellten Oximanhydrid³⁾ und dem von W. Roser erhaltenen Hydrazonanhydrid⁴⁾ der Acetophenoncarbonsäure. Aus einer δ -Aldehydocarbonsäure, wie sie Formel II darstellt, dürften solche Derivate nicht zu erwarten sein. Wir halten demnach die Auffassung unserer Säure als einer α -Acetopyridin- β -carbonsäure (α -Acetonicotinsäure)

¹⁾ Diese Berichte 25, 1142.

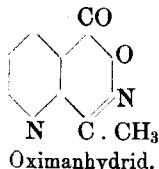
²⁾ Diese Berichte 25, 1496.

³⁾ Diese Berichte 16, 1995.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 803.

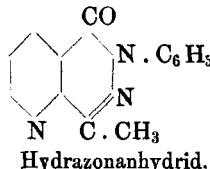


für erwiesen und geben den mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehenden Derivaten die Formeln:



Oximanhydrid.

und



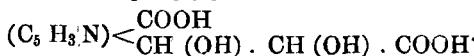
Hydrazonanhydrid.

Wir hoffen übrigens, mit neuem Material, aus der Ketonsäure die Carboxylgruppe abspalten und so zu dem von Engler und Rosumoff¹⁾ beschriebenen α -Methylpyridylketon gelangen zu können.

Die im Vorstehenden zusammengestellten Resultate laden in vielen Richtungen zu weiteren Versuchen ein; wir sind zum Theil mit diesen beschäftigt und bitten, uns das Gebiet für einige Zeit zu überlassen²⁾. Wir beabsichtigen auch, andere Oxychinoline der gleichen Behandlung mit Chlorkalk zu unterwerfen.

Experimentelles.

I. Pyridylglycerincarbonsäure,



Wenn man *p*-Oxychinolin mit concentrirter Chlorkalklösung verreibt, so geht unter ziemlich starker Erwärmung der grösste Theil der Masse in Lösung. Aber noch ehe vollständige Lösung eingetreten ist, beginnt schon die Abscheidung des Kalksalzes der Pyridylglycerincarbonsäure, aus welchem in diesem Falle nur mit Mühe reine Säure gewonnen werden kann. Wir haben daher folgendes Verfahren angewendet.

10 g fein zerriebenes *p*-Oxychinolin³⁾ wurden in einer von aussen stark gekühlten Schale mit 10 ccm Wasser angerieben und dann

¹⁾ Diese Berichte 24, 2527.

²⁾ Vor vier Jahren haben Zincke und Müller über die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von *p*-Oxychinolin in Eisessig berichtet (Ann. d. Chem. 264, 201) und Zincke sprach damals die Hoffnung aus, von den erhaltenen Chlorychinolinderivaten zu Pyridinderivaten zu gelangen, ohne dass dieselbe bis jetzt in Erfüllung gegangen zu sein scheint.

³⁾ Das zu den vorliegenden Versuchen nöthige *p*-Oxychinolin wurde uns durch Vermittlung Hrn. Dr. C. Glaser's von der Bad. Anilin- u. Sodaefabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsernen Dank sagen.

400 ccm einer eiskalten Chlorkalklösung (bereitet durch 12stündiges Stehenlassen von 1 Th. gutem englischen Chlorkalk mit 5 Th. Wasser) unter Umrühren zugesetzt. Sehr rasch löst sich die Masse auf. Zur Vermeidung jeglicher Erwärmung wird noch reines gestossenes Eis eingeworfen und dann von geringen Mengen brauner Substanz, wahrscheinlich Beimengungen des rohen Oxychinolins, durch möglichst rasches Filtriren getrennt. Das Filtrat darf nur schwach gelblich gefärbt sein. Hier und da erwärmt es sich noch nach dem Filtriren von selbst und dann tritt Geruch nach Chlor auf. Einerlei ob diese Erscheinung eintritt oder nicht, scheidet sich nach kurzer Zeit ein rein weisses krystallinisches Calciumsalz ab, so dass die ganze Masse breiartig erstarrt. Nach 5--10 Minuten wird das Kalksalz filtrirt und mit Wasser gewaschen. Ein längeres Stehen ist der Ausbeute nicht zuträglich.

Um aus dem Kalksalz die freie Dicarbonsäure zu gewinnen, löst man am einfachsten dasselbe in warmer Natronlauge, fällt den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure aus und säuert die kalte, alkalische, nicht zu verdünnte Lösung mit Schwefelsäure an. Bei längerem Stehen, rascher beim Reiben mit einem Glasstab, scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Sodalösung aufgenommen und wieder in der Kälte mit Schwefelsäure ausgefällt. Die solchermaassen bereitete, im Vacuum getrocknete Säure verliert bei 130° kein Wasser und zeigt die Zusammensetzung $C_9H_9NO_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.57, H 3.96, N 6.16.
Gef. » » 47.49, » 4.46, » 6.08.

Die Säure ist im kalten Wasser schwer, in heissem leicht löslich, geht aber beim längeren Kochen mit Wasser theilweise in die Lactonsäure über. Vollständig wird dieser Uebergang beim Kochen mit 10 pCt. Schwefelsäure. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und liefert mit ganz verdünnter Eisenchloridlösung eine citronengelbe Färbung. In Alkohol ist die Substanz auch beim Kochen sehr schwer, in Aether und Benzol gar nicht löslich.

Kalisalz. Wird die freie Dicarbonsäure in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphalein mit Normalkalilauge versetzt, so sind genau 2 Aequivalente Kali nöthig, um alkalische Reaction zu erzeugen.

Titration: 0.2158 g brauchen 19.0 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge. Berechn.: 19.01 ccm.

Beim Abdampfen bleibt das Kalisalz als leicht löslicher Syrup zurück.

Silbersalz. Wird die mit 2 Aequivalenten Kali bereitete Lösung der Säure mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, so

entsteht ein rein weisser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag:

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_6Ag_2$.

Procente: Ag 48.75.

Gef. » » 48.22.

Das Salz löst sich in warmem Wasser, dabei tritt aber theilweise Zersetzung ein.

Ebenso wie mit Silbernitrat, giebt die Lösung des Kalisalzes der Pyridylglycerincarbonsäure Niederschläge mit Blei- und Kupfersalzen. Wir haben dieselben nicht weiter untersucht.

Behandlung der Dicarbonsäure mit salpetriger Säure.

Wird 1 g Säure in 10 ccm Normalkalilauge gelöst, 0.4 g Natriumnitrit und unter guter Kühlung 15 ccm Normalsalzsäure zugefügt, so beginnt nach halbstündigem Stehen und besonders beim Reiben mit dem Glasstab, die Abscheidung der unveränderten Säure. Nach einer Stunde betrug ihre Menge 0.6 g.

Behandlung mit Hydroxylamin. Wird eine alkalische Lösung der Säure mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad erwärmt und nach einiger Zeit in der Kälte mit Schwefelsäure angesäuert, so krystallisiert die Säure wieder unverändert.

II. *Pyridylglycerincarbonsäurelacton.*

Zur Darstellung des Lactons wird das bei der Oxydation des *p*-Oxychinolins erhaltene Calciumsalz mit einer dem angewandten Ausgangsmaterial gleichen Menge Wasser aufgeschlämmt und unter Erwärmung durch Zugabe von concentrirter Salzsäure gelöst. Dabei tritt in der Regel deutliche Kohlensäure- und Chlorentwicklung auf und nach einigem Stehen scheidet sich die Lactonsäure krystallinisch ab.

Die Ausbeute an diesem Product betrug 50—60 pCt. des angewandten Oxychinolins. Zur Reinigung wird die Säure unter Zugabe von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie enthält nach dem Trocknen im Vacuum kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_5$.

Procente: C 51.92, H 3.35, N 6.69.

Gef. » » 51.66, » 3.66, » 7.04.

Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich und diese Lösung neigt sehr zur Uebersättigung. Wird nach dem Erkalten durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation hervorgerufen, so fällt die Säure pulverförmig aus, während bei freiwilliger Krystallisation sich ziemlich grosse dünne Tafeln bilden. In heissem Alkohol löst sich die Säure schwerer als in Wasser, aber weit leichter, als die Dicarbonsäure; in Aether und Chloroform ganz wenig, gar nicht in Benzol und Ligroin. Dagegen wird sie ziemlich leicht aufgenommen von heissem Eisessig.

Wird die Säure im Capillarrohr rasch erhitzt, so zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und Braufärbung etwa bei 210°. Doch waren die beobachteten Temperaturen ziemlich verschieden, so dass dies Verhalten zur Erkennung der Säure kaum angewendet werden kann. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt starke Verkohlung und Kohlensäureentwicklung ein, daneben destillirt ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches wir noch nicht genauer untersucht haben.

Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer. Mit ganz verdünnter Eisenchloridlösung entsteht eine citronengelbe Färbung.

Wird das Pyridylglycerincarbonsäurelacton, fein gepulvert, in der Kälte mit Kali versetzt, so ist gerade ein Aequivalent Kali nöthig, um alkalische Reaction zu erzeugen.

Titration: 0.1142 g brauchen kalt 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ Norm. Kali. Berechnet für 1 Aeq. 5.5 ccm.

Diese alkalische Reaction verschwindet aber sehr bald schon in der Kälte, sofort in der Wärme und die warme Lösung erfordert nochmals ein Aequivalent Alkali, bis sie alkalisch reagirt. Sie enthält dann das Kalisalz der Dicarbonsäure und lässt diese beim vorsichtigen Ansäuern mit Schwefelsäure auskrystallisiren.

Ammoniaksalz. — Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, kann aber krystallisiert erhalten werden.

Das Calciumsalz fällt bei Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Ammoniaksalzes als voluminöser, flockiger Niederschlag. Unter dem Mikroskop lassen sich büschelförmig vereinigte Nadeln erkennen, welche auch in kochendem Wasser kaum löslich sind.

Analyse: Ber. für $(C_9H_6NO_5)_2Ca$.

Procente: Ca 8.76.

Gef. » » 8.29.

Silbersalz. — Dasselbe kann direct aus der wässrigen Lösung der Lactonsäure durch Versetzen mit Silbernitrat gefällt werden. Es löst sich in heissem Wasser und krystallisiert daraus in seidenglänzenden Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_9H_6NO_5Ag$.

Procente: Ag 34.17.

Gef. » » 34.17.

Das Kupfersalz fällt als pulviger, in heissem Wasser schwer löslicher, blauweisser Niederschlag aus, wenn die wässrige Lösung der Säure mit Kupferacetat versetzt wird. Aus dem Ammoniaksalz können ferner das Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Bleisalz krystallisiert erhalten werden.

Oxydation der Lactonsäure zu Chinolinsäure. — Die Säure wird sowohl von alkoholischem Kaliumpermanganat als von Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen. Wir haben die concen-trirte wässrige Lösung von 1 Th. reiner Säure heiss mit einer Lösung

von 3 Th. Kaliumbichromat und 2 Th. Schwefelsäure versetzt, wobei stürmische Reaction stattfand. Nach kurzem Kochen wurde durch Alkohol noch vorhandene Chromsäure zerstört und mit Kali das Chromoxyd ausgefällt. Die farblose alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure beinahe neutralisiert und nach starkem Eindampfen mit Alkohol gefällt. Das Filtrat vom Kaliumsulfat ergab nach Verjagen des Alkohols beim Ansäuern und Stehen eine krystallinische Fällung von Chinolinsäure, welche durch ihr charakteristisches Verhalten beim Erhitzen (Kohlensäureentwicklung bei 190° und Schmelzen der entstandenen Nicotinsäure bei 224—226°) genügend identifiziert ist.

Aethylester des Pyridylglycerincarbonsäurelactons. — Das salzsaure Salz des Esters wird leicht erhalten, wenn man die Säure mit der 10fachen Menge absoluten Alkohols übergießt und Salzsäuregas einleitet. Vorübergehend tritt Lösung ein und dann scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab. Sie wird filtrirt und in concentrirt wässriger Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt. Der Ester krystallisiert dann direct in rein weissen verfilzten Nadelchen aus. Dieselben sind in heissem Wasser sehr leicht löslich, können aber daraus umkrystallisiert werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$.

Procente: C 55.69, H 4.64, N 5.90.

Gef. » » 55.45, » 4.87, » 5.86.

Der Ester ist in kaltem Alkohol und Chloroform äusserst leicht, in Aether und Benzol etwas schwerer und in heissem Ligroin ziemlich schwer löslich. Er schmilzt bei 135—136° (uncorr.) unter Gasentwicklung.

Der Methylester in analoger Weise bereitet krystallisiert aus Wasser in schön ausgebildeten Prismen und schmilzt bei 152° (uncorr.).

Acetyl derivat der Lactonsäure. — Die Säure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, es entsteht eine schwach gelbliche Lösung, aus der bei längerem Stehen das Acetylproduct auskrystallisiert. Am besten wird das Ganze in einer Schale im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen, wobei das Essigsäureanhydrid verhältnismässig rasch verdunstet. Die rückständige Krystallmasse ist fast reines Acetyl derivat und wird am besten aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_9H_6NO_5C_2H_3O$.

Procente: C 52.58, H 3.59, N 5.57.

Gef. » » 52.42, » 3.38, » 5.43.

Das Acetyl derivat schmilzt bei 177° (uncorr.). Es ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in langen dicken Nadeln. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer; sie

gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung keine Färbung. Ebenso leicht wie in Wasser ist der Körper in Alkohol löslich. Dagegen wird er von Aether, Benzol und Chloroform viel schwieriger, von Ligroin gar nicht aufgenommen.

III. Einwirkung von Ammoniak auf das Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure.

Beim Erhitzen des Lactons mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 140° bleibt der Haupttheil unverändert. Wird dagegen 2 Stunden auf $150-160^{\circ}$ erhitzt, so resultirt eine braune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen einen krystallinisch erstarrenden Syrup, das Ammoniaksalz einer neuen Säure hinterlässt, welche beim Ansäuern mit Schwefelsäure sofort als gelatinöser, thonerdeartiger Niederschlag ausfällt, der nach einiger Zeit pulverig wird. Die Säure wird zur Reinigung aus heissem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert und dann als fast weisse papierähnliche, verfilzte Masse¹⁾ erhalten, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_6N_2O_3$ zeigt.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_3$.

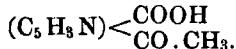
Procente: C 56.84, H 3.16, N 14.73.

Gef. » » 57.66, » 3.55, » 14.36.

Die Substanz färbt sich bei etwa 302° braun, schmilzt aber erst bei 321° (uncorr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Reagensrohr verkohlt ein Theil, daneben sublimirt ein neuer Körper, der sich in Alkali nicht mehr löst und aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Er schmilzt dann bei $236-238^{\circ}$.

Die ursprüngliche Säure $C_9H_6N_2O_3$ ist in heissem Wasser schwer löslich; die Lösung reagirt sauer. Mit Eisenchlorid liefert sie auch in sehr starker Verdünnung eine gelbrothe Färbung.

IV. α -Acetopyridin- β -carbonsäure (α -Acetonicotinsäure),



Aus dem Pyridylglycerincarbonsäurelacton wird diese Säure durch 2ständiges Erhitzen auf 140° mit der 5—6 fachen Menge Wasser gewonnen. Beim Oeffnen der Röhren ist starker Druck vorhanden. Die braune Reactionsflüssigkeit wird eingedampft und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer hellgelben krystallinischen Masse. Die reine Säure wird daraus am besten durch 3—4 maliges Ausziehen mit der 50fachen Menge warmen Aethers gewonnen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt sie als rein weisser Krystallbrei, der zur vollständigen Reinigung noch aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert wird.

¹⁾ vergl. Bamberger und Kitschelt, diese Berichte **25**, 1143.

Analyse¹⁾: Ber. für C₈H₇NO₃.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » » 57.79, » 4.52, » 8.21.

Die Acetonicotinsäure schmilzt bei 127° (uncorr.). In heissem Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadelchen. Die wässrige Lösung neigt zur Uebersättigung. In warmem Alkohol, Aceton und Essigester ist die Substanz leicht löslich, schwerer in Aether. In Benzol, Ligroin und Chloroform löst sich nur wenig.

Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Mit verdünntem Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, ebensowenig mit fuchsinschweißiger Säure. Geringe Mengen Brom bringen schon eine gelbe Färbung hervor.

In wässriger Lösung braucht die Säure nach Zusatz von Phenolphthalein auch in der Wärme ein Äquivalent Alkali bis zum Eintritt alkalischer Reaction.

Titration: 0.2182 g Substanz brauchen 0.0550 g NaOH.

Für 1 Aeq. berechnet 0.0528 g NaOH.

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird beim Abdampfen krystallisiert erhalten.

Das Ammoniaksalz wird als Syrup erhalten, der beim Reiben krystallinisch erstarrt. Es ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. In der wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen weissen, bald sich grau färbenden, flockigen Niederschlag, der nach einigem Stehen krystallinisch wird. Quecksilberoxydulnitrat ruft ebenfalls eine weisse flockige Fällung hervor. Mit Kupfersulfat, Bleinitrat, Chlorcalcium entstehen keine Niederschläge.

Aethylester der Acetonicotinsäure. — Das salzaure Salz dieses Esters wird beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Die klare Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen eine weisse Krystallmasse, die aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert werden kann.

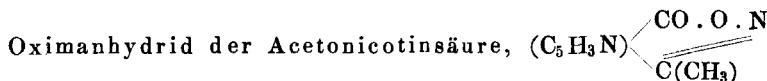
Analyse: Ber. für C₁₀H₁₂NO₃Cl.

Procente: Cl 15.28.
Gef. » » 14.85.

Das salzaure Salz krystallisiert aus Alkohol in weissen Tafeln vom Schmp. 133—134° (uncorr.). In Alkohol ist es leicht, schwerer in Aether, sehr schwer in Benzol löslich. Mit Wasser zersetzt es sich sofort und scheidet den ölförmigen freien Ester ab, der in Aether

¹⁾ Bei drei aufeinander folgenden Analysen, die im offenen Rohr ausgeführt wurden, blieb der gefundene Kohlenstoffgehalt stets bis um 1 pCt. hinter dem berechneten zurück, offenbar weil die Substanz sehr schwer verbrannte. Dieser Uebelstand verschwand, als sie mit Kupferoxyd fein vermischt analysiert wurde.

und sehr viel heissem Wasser leicht löslich ist, aber nicht weiter untersucht wurde.



Lässt man die Lösung des Kalisalzes der Säure mit der berechneten Menge Hydroxylamin eine Stunde lang in der Kälte stehen, so beginnt die Ausscheidung des Anhydrides in langen verfilzten Nadeln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn die Lösung der Säure in Wasser mit der berechneten Menge salzauren Hydroxylamins und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei verfilzter Nadelchen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden.

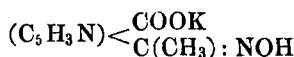
Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: C 59.25, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 59.38, » 4.06, » 17.05.

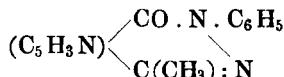
Aus Alkohol wird der Körper in langen, dünnen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 171° schmelzen, in Chloroform, Eisessig, Benzol in der Wärme leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind, ebenso in heissem Ligroin und Aether.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Oximanhydrid in der Kälte, krystallisiert aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser sofort wieder aus. Durch nicht zu verdünntes Ammoniak und durch Alkalien tritt schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, langsame Lösung ein. Wird die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert, so fällt zunächst nichts aus. Nach langem Stehen oder sofort, wenn die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht und dann gekühlt wird, scheidet sich das Anhydrid wieder ab. Wir nehmen an, dass in der alkalischen Lösung das Kalisalz der freien Oximsäure



vorhanden ist.

Hydrazonanhydrid der Acetonicotinsäure,



beim Versetzen der heissen Säurelösung mit der berechneten Menge salzauren Phenylhydrazins tritt sofort eine gelbe Trübung auf. Nach einigen Sekunden beginnt noch in der Hitze die Ausscheidung eines hellgelben Oels, das beim Erkalten oder beim Reiben krystallinisch erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.41.

Die Substanz schmilzt bei 121° (uncorr.). In heissem Wasser löst sie sich ziemlich schwer und kommt beim Erkalten in schönen farblosen Nadelchen heraus. Heisser Alkohol löst sehr leicht, die concentrirte Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei verfilzter Nadeln. In kaltem Aether ziemlich leicht löslich, ebenso in Eisessig.

Gegen Alkalien ist das Hydrazonanhydrid viel beständiger als das Oximanhydrid. Selbst beim Kochen mit zehnprozentiger Natronlauge wird es nur langsam und unvollständig in die Säure übergeführt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe. Ebenso schon in der Kälte in concentrirter Salzsäure. Beim starken Verdünnen scheidet sie sich in drusenförmig vereinigten Nadelchen wieder aus. Auch nach dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure reducirt der Körper die Fehling'sche Lösung nicht.

Ueberführung der Acetonicotinsäure in Chinolinsäure.
— In alkalischer Lösung wird die Säure von Kaliumpermanganat in der Kälte garnicht, in der Wärme nur sehr langsam angegriffen. Dagegen gelingt die Oxydation sehr leicht mit concentrirter Salpetersäure. Beim Kochen mit überschüssiger Säure findet anfangs heftige Einwirkung statt, die nach einer Viertelstunde beendigt ist. Nach dem Eindampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei von Chinolinsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, die Kohlensäureentwicklung bei 290° und das Schmelzen der entstandenen Nicotinsäure bei 226° identificirt wurde.

V. Einwirkung von Chlorkalk auf Acetyl-p-oxychinolin.

Werden 3 g fein zerriebenes Acetyl-p-oxychinolin¹⁾ mit 5 ccm Wasser verrieben und in der Kälte 75 ccm Chlorkalklösung zugegeben, so tritt unter vorübergehender Violettfärbung fast vollständige Lösung ein. Von einigen ungelösten Flocken wird rasch abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einigen Minuten reichliche Mengen eines Calciumsalzes ab, das nach dem Zersetzen mit Salzsäure das Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure gab.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_5$.

Procente: N 6.69.

Gef. » » 6.45.

¹⁾ Skraup, Monatshefte für Chemie 3, 555.