

## Farbenreaction zur Beurtheilung der Constitution von Carbonsäuren der Pyridin-, Chinolin- und verwandter Reihen.

Von Zd. H. Skraup.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XIX.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1886.)

Viele Carbonsäuren des Pyridins geben in wässriger Lösung mit Eisenvitriol versetzt eine und zwar gelbe bis braunrothe Färbung, andere wieder zeigen eine solche Färbung nicht. Von vielen und gerade den Monocarbonsäuren scheint das Verhalten in dieser Beziehung aber nie untersucht worden zu sein.

Letzteres erklärt wohl, warum eine einfache Beziehung zwischen Constitution der Pyridincarbonsäuren und ihrer Fähigkeit, durch Eisenvitriol gefärbt zu werden oder nicht, unbekannt blieb.

Auf diese Beziehung hat schon vor einigen Jahren im Zusammenhange mit sonst bekannten Reactionen das Verhalten der Carbonsäuren geführt, die durch Oxydation der Naphtochinoline und Phenanthroline entstehen, doch erst vor kurzer Zeit war es möglich geworden, mit ausreichendem Materiale die vermuthete Regel auf ihre Gültigkeit zu prüfen. Zum grössten Theile verdanke ich dasselbe dem Entgegenkommen mehrerer Fachgenossen, den Herren O. Doebner in Halle, A. Hantzsch in Zürich, C. F. Roth in Kiel G. Goldschmiedt, A. Lieben und L. Haitinger, dann H. Weidel in Wien, welchen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Den durch Schenkung erhaltenen Substanzen ist der Name der Spender, den von mir dargestellten nichts beigefügt.

Allgemein sei vorausgeschickt, dass wenn (soweit die Löslichkeit es zulässt) gleiche Concentrationen gewählt werden, die

Färbungen bei verschiedenen Säuren fast stets gleich ausfallen, wenn man immer so viel Eisenlösung zusetzt, bis der Farbenton sich nicht mehr ändert. Sind 8—10 Milligramm der Säuren in 2·5 bis 3 CC. Wasser gelöst, so entsteht mit wenig Ausnahmen ein schönes Rothgelb, das zwischen den Färbungen einer Kaliumbichromatlösung und von mässig verdünntem Eisenchlorid steht. Bei den Tricarbonensäuren ist die Färbung meist etwas dunkler und mehr blutroth, ebenso bei noch höher carboxylirten.

Die von mir untersuchten Präparate zeigten in der angeführten Concentration mit Eisenvitriol geprüft folgendes Verhalten:

Monocarbonsäuren:

$\alpha$ Picolinsäure	rothgelb
$\beta$ Nicotinsäure (Weidel) <sup>1</sup>	} keinerlei Färbung
$\gamma$ Pyridincarbonsäure (Weidel)	

Dicarbonensäuren:

$\alpha\alpha'$ Säure (Roth)	rothgelb lichter wie sonst, verblasst schon nach etwa 12 Stunden unter Abscheidung lichtgrüner Warzen.
$\alpha\beta$ Chinolinsäure (aus <i>p</i> Toluchinolin)	rothgelb auch nach 24 Stunden unverändert.
$\alpha\beta'$ Isocinchomeronsäure (Weidel)	rothgelb verblasst unter Abscheidung dunkler Krystalle.
$\alpha\gamma$ Lutidinsäure (Weidel)	rothgelb verblasst unter Abscheidung dunkler Krystalle.
$\beta\beta'$ aus Acridinsäure	ungefärbt.
$\beta\gamma$ Cinchomeronsäure (Weidel, und aus Tricarbopyridinsäure)	} ebenfalls.

---

<sup>1</sup> Ein Präparat meiner Sammlung, dargestellt durch Schmelzen von Chinolinsäure zeigte eine leichte Gelbfärbung, zweifellos verursacht durch anhängende Spuren unzersetzten Ausgangsmateriales.

## Tricarbonsäuren:

$\alpha\beta\gamma$ Pyridintricarbonsäure (aus Cinchonin- säure)	}	dunkelblutroth.
$\alpha\beta\beta'$ aus Acridinsäure		dunkelrothgelb.
$\beta\beta\gamma$ aus Pyridinpentacarbonsäure (Hantzsch)	}	ungefärbt.

Die Reactionen ergeben übereinstimmend, dass die rothe Färbung überall dort eintritt, wo eine  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe in der  $\alpha$ -Stellung vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle nicht.

Damit stehen die in der Literatur zerstreuten Angaben über Säuren mit und ohne Seitenketten ausnahmslos überein. So liefern die rothe Färbung mit Eisenvitriol<sup>1</sup> die Methylpyridindicarbonsäure ( $\alpha\beta$ ) aus Lepidin von Hoogewerff und Dorp<sup>2</sup>, die Picolintetra- ( $\alpha\alpha\beta\beta$ ) und Pyridinpentacarbonsäure ( $\alpha\alpha\beta\beta\gamma$ ) von Hantzsch<sup>3</sup>, die Picolintricarbonsäure von R. Michael<sup>4</sup> ebenso die mit ihr vermuthlich identische von Besthorn und Fischer aus Flavenol<sup>5</sup> ( $\alpha\alpha\beta$ ).

Es geben weiters, wie ich gelegentlich schon früher gefunden habe, die rothgelbe Reaction: die Metadipyridyldicarbonsäure ( $\alpha\alpha$ ) aus Pseudophenanthrolin<sup>6</sup>, die Dipyridyldicarbonsäure ( $\alpha\beta$ ) aus Phenanthrolin<sup>7</sup>, die  $\beta$ -Phenylpyridindicarbonsäure ( $\alpha$ ) aus  $\beta$ -Naphthylamin<sup>8</sup>; dagegen nicht: die  $\alpha$ -Phenylpyridindicarbonsäure ( $\beta$ ) aus  $\alpha$ -Naphthylamin<sup>9</sup> und die aus den genannten Dicarbonsäuren dargestellten Monocarbonsäuren, die entweder überhaupt nicht im Pyridinring oder in anderer als der

<sup>1</sup> In den Formeln werden in der Folge nur die  $\text{CO}_2\text{H}$ -gruppen der Stellung nach bezeichnet, und auch nur jene, die dem stickstoffhaltigen Ring angelagert sind, darum fehlt z. B. bei den Phenylpyridindicarbonsäuren die Ortsbezeichnung für den Benzolring.

<sup>2</sup> Ber. 1881, 645.

<sup>3</sup> Ann. 215, 58 u. 64.

<sup>4</sup> Ann. 225, 144.

<sup>5</sup> Ber. Ber. 16, 71.

<sup>6</sup> Monatshefte 1883, S. 586.

<sup>7</sup> Ebend. 1882, 591.

<sup>8</sup> Ebend. 1883, 444.

<sup>9</sup> Ebend. 464.

$\alpha$ -Stellung carboxylirt sind, so die Dipyridylmonocarbonsäure ( $\beta$ ) aus Phenanthrolin.

Herrn Hantzsch verdanke ich einige zum Theil noch nicht beschriebene Präparate die gleichfalls durchwegs der Regel folgen:

Es werden rothgelb gefärbt: Lutidintricarbonsäure ( $\text{CH}_3 \alpha \gamma$ ,  $\text{COOH } \alpha \beta \beta'$ ) Picolindicarbonsäure ( $\text{CH}_3 \alpha$ ,  $\text{CO}_2 \text{H } \alpha \gamma$ ); nicht gefärbt: Lutidincarbonsäurechlorhydrat ( $\text{CH}_3 \alpha \gamma$ ,  $\text{CO}_2 \text{H } \beta$ ), Lutidindicarbonsäure ( $\text{CH}_3 \alpha \alpha$ ,  $\text{CO}_2 \text{H } \beta \beta'$ ) Phenyllutidindicarbonsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5 \gamma$ ,  $\text{CH}_3 \alpha \alpha'$   $\text{CO}_2 \beta \beta'$ ) Collidindicarbonsäure ( $\text{CH}_3 \alpha \alpha \gamma$ ,  $\text{CO}_2 \text{H } \beta \beta'$ ).

Die berührte Regelmässigkeit scheint also durch den Eintritt von Seitenketten nicht gestört zu sein, inwieweit Sauerstoffeintritt von Einfluss ist, kann noch nicht entschieden werden, da nur spärliche Angaben vorliegen.

Die Ammonehelidonsäure ( $\alpha \alpha$ ) gibt, wie Lieben und Haitinger angeben, und ich an dem mir freundlichst überlassenen Präparat zum Überflusse neuerdings beobachten konnte, eine deutliche Rothgelbfärbung, die Oxychinolinsäure ( $\alpha \beta$ ) von Königs gibt sie aber nicht; bei den übrigen Oxysäuren fehlen Beobachtungen.

Mit dem Verhalten der Pyridincarbonsäuren übereinstimmend sind die Eigenschaften jener Carbonsäuren des Chinolins, die als Pyridincarbonsäuren betrachtet werden können, die also gleichfalls im Pyridinring substituirt sind:

$\alpha$ Chinaldinsäure (Doebner)	rothgelb nach kurzem Stehen schwach trüb.
$\beta$ Chinolincarbonsäure (aus Acridinsäure), $\gamma$ Cinchoninsäure	} keinerlei Färbung
$\alpha \beta$ Acridinsäure <sup>1</sup>	
	rothgelb nach einiger Zeit Abscheidung röthlichvioletter Fäden und dunkler Körner.

<sup>1</sup> Bei dieser Gelegenheit sei auf die sehr charakteristischen Reactionen aufmerksam gemacht, welche die Neutralsalze der vier Säuren mit Eisenvitriol geben:

$\alpha$  Chinaldinsäure . . . . . rothgelbe Färbung, dann reichliche Abscheidung rothvioletter glänzender Nadelchen.

Die Papaverinsäure (Goldschmidt) (COOH  $\alpha$ ,  $\beta$ ) wird äusserst schwach aber doch erkennbar gelblich, Chininsäure und Xantochinsäure (COOH  $\gamma$ ) werden gar nicht gefärbt.

Diejenigen aber, deren Carboxylgruppe im Benzolring sitzt, zeigen niemals die Rothfärbung in wässriger Lösung, so die vier Chinolinbenzcarbonsäuren und die drei bekannten Chinaldincarbonsäuren.

Doch ist bei den ersteren die Ortho- ( $\alpha$ ) Stellung wieder durch eine andere und zwar rothe Fällungsreaction characterisirt, die bei den Neutralsalzen eintritt.

So gibt nur die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure mit Eisenvitriol eine purpurrothe Fällung, die anderen drei, die *m*-, *p*-, und *ana*-, geben misfärbige Fällungen; die rothe Fällung liefert auch die *o*- $\alpha$  Dicarbonsäure, und die Phenanthrolincarbonsäure, die ein Derivat der *o*-Chinolinbenzcarbonsäure ist.

Bei den Chinaldincarbonsäuren bemerkt man diesen Unterschied nicht mehr. Herr Doeblner hatte die Freundlichkeit mir seine Präparate zu überlassen und fand ich, dass sie zwar in wässriger Lösung auch so gut wie keine Färbung geben, in Kalilauge vorsichtig gelöst, gab aber sowohl die *o*- als die vermuthliche *ana* (bisherige Metasäure) grünliche Flocken, die allmählig gelb werden, die *p*-Säure gelbbraunen flockigen Niederschlag.

Obzwar in fast 40 Fällen keinerlei Abweichung zu beobachten war, wird die Gesetzmässigkeit doch auch Grenzen finden, die festzustellen nur gelingen kann, wenn, wie ich hier bitte, die Fachgenossen bei neu dargestellten oder bisher nicht beschriebenen Substanzen der Reaction ihre Aufmerksamkeit zuwenden.

---

$\beta$ Chinolincarbonsäure . . . . .	anfangs keine Veränderung, dann rothgelbe Flocken, die in menigrothe Körner übergehen.
$\gamma$ Cinchoninsäure . . . . .	leichte Trübung, dann ockergelben körnigen Niederschlag.
Acridinsäure . . . . .	rothgelbe Färbung, dann rothe krystallinische Fällung von der Farbe des Roseokobaltchlorides.

Bei Säuren mit Kohlenwasserstoffseitenketten wird die Eisenoxydulreaction heute schon mit Sicherheit zu verwerthen sein und möchte ich beispielsweise anführen, dass die Berberonsäure, die gleichfalls Rothfärbung zeigt, darnach und nach ihrem sonstigen Verhalten<sup>1</sup> als  $\alpha'\beta\gamma$ -Tricarbonsäure aufzufassen wäre, dass die Monocarbonsäure aus der Dipyridyldicarbonsäure (aus Phenanthrolin), die keine Rothfärbung gibt, das COOH in der  $\beta$ - und nicht in der  $\alpha$ -Stellung des zweiten Pyridinringes haben muss.

---

<sup>1</sup> Durch Erhitzen ist aus ihr Nicotinsäure und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure erhalten worden. Fürth, Monatshefte 1881, 421 und 422.

---