

Über Aminopyridincarbonsäuren

von

Dr. Hans Meyer.

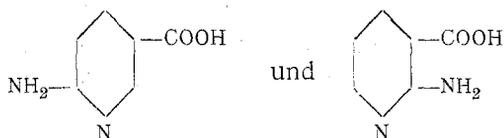
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Vor zwei Jahren habe ich¹ die Verhältnisse klargelegt, welche für den Aciditätsgrad von Aminosäuren bestimmend sind.

Den damals aufgestellten Thesen entsprechend erwiesen sich die Aminosäuren der aromatischen Reihe vollkommen glatt titrierbar, sind sonach als wahre Carbonsäuren anzusehen.

Auch die gleichzeitig untersuchten beiden Aminopyridin-carbonsäuren

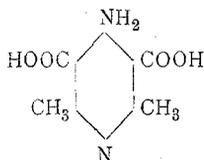


verbrauchten zur Neutralisation genau ein Äquivalent Kalilauge.

Schon damals wurden indessen, auf Grund von Beobachtungen, die bei anderen Gelegenheiten gesammelt worden waren, Zweifel ausgesprochen, ob die Pyridinderivate sich ganz allgemein gleichartig verhalten würden: »die eigenartigen Verhältnisse des Pyridinmolecöls lassen es denkbar erscheinen, dass unter gewissen Umständen, etwa aus der γ -Stellung, die Aminogruppe anders wirksam auftritt, als aus der α - oder β -Stellung.«

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

Es wurde auch eine Angabe von Marckwald¹ citiert, nach welchem Forscher die »sauren« Salze der Säure:

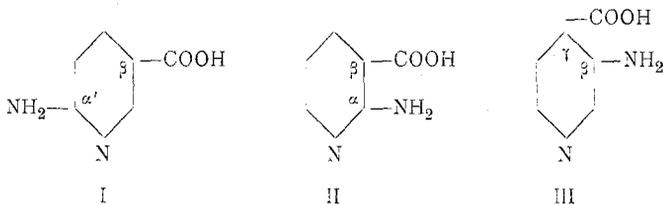


neutral reagieren.

Zur Zeit meiner Publication, »zur Kenntnis der Aminosäuren« war außer den erwähnten Säuren der α -Aminopyridin- β -carbonsäure von Markwald² der α -Aminopyridin- β -carbonsäure von Philips³ und der γ -Amino- $\alpha\alpha'$ -Lutidin- $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure⁴ nur die β -Aminopyridin- γ -carbonsäure⁵ von Blumenfeld bekannt.

Vor kurzem hat nun Kirpal⁶ noch die γ -Aminopyridin- β -carbonsäure dargestellt, es sind sonach jetzt Vertreter aller drei Reihen von Aminopyridincarbonsäuren bekannt, und es konnte die Entscheidung der eingangs angedeuteten Frage nach der Beeinflussung der Basicität der Säuren durch die relative Lage der NH_2 -Gruppe zum Stickstoff zur Entscheidung gebracht werden.

Es zeigte sich nun, dass von den untersuchten fünf Säuren:



¹ Ber., 27, 1323 (1894).

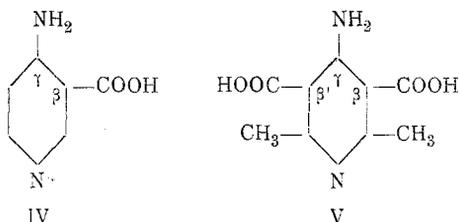
² Ber., 27, 1319 (1894).

³ Ann., 288, 262.

⁴ Marckwald, a. a. O.

⁵ Monatshefte für Chemie, 16, 702 (1895).

Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

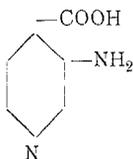


die mit I bis III bezeichneten sich glatt titrieren lassen; die beiden anderen nehmen nur einen Bruchtheil der zu erwarteten Kalimenge auf und verhalten sich dabei wie die Betaïne, d. h. die Menge der zur Neutralisation verbrauchten Base nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu.

Titration der Aminopyridincarbonsäuren.

Über die Titration der Säuren I und II habe ich bereits a. a. O. berichtet. Proben der Säuren III und IV verdanke ich der Freundlichkeit meines Collegen Kirpal, dem ich für die Überlassung dieser kostbaren Präparate sehr verbunden bin. Säure V habe ich nach den Angaben Markwalds aus Chlorlutidindicarbonsäure, diese nach Conrad und Epstein¹ aus Lutidondicarbonsäure, welche durch Einwirkung von NH_3 auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester und Verseifen erhalten wurde,² dargestellt. Sie konnte erst durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser aschefrei erhalten werden und schmolz dann, den Angaben ihres Entdeckers entsprechend, bei 263° unter Zersetzung.

Titration der Säure III.



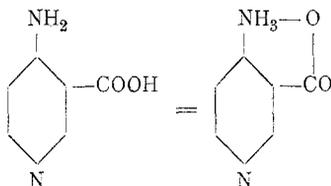
0·2318 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation $16\cdot8 \text{ cm}^3$
 $\frac{1}{10}$ normal KOH. Indicator: Phenolphthaleïn.

¹ Ber., 20, 163 (1887).

² Conrad und Guthzeit, Ber., 19, 19 (1886); 20, 154 (1887).

	Berechnet	Gefunden
Verbrauchte cm^3 KOH	16·8	16·8

Titration der Säure IV.

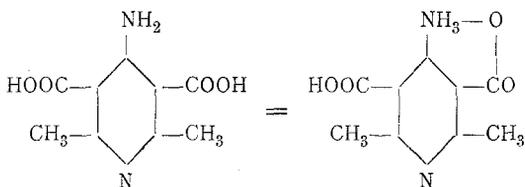


0·3556 g neutralisiert bei 20° 6·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ normal KOH, bei 100° 12·0 cm^3 $\frac{1}{10}$ normal KOH.

	Berechnet	Gefunden
Verbrauchte cm^3 KOH	25·6	6·6 12·0

Die Säure ist demnach bei Zimmertemperatur zu $\frac{3}{4}$, bei 100° mehr als die Hälfte in Betaïnform vorhanden.

Titration der Säure V.



0·420 g neutralisierten bei 20° 24 cm^3 $\frac{1}{10}$ normal KOH, bei 100° 27·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ normal KOH.

	Berechnet	Gefunden
Verbrauchte cm^3 KOH	40·0	24 27·2

Sonach reagiert diese Säure bei Zimmertemperatur nahezu einbasisch, und auch bei 100° ist noch nicht die Hälfte des zweiten Carboxyls in freier Form nachweisbar.

Bemerkenswert ist, dass bei den Säuren IV und V, ebenso wie dies nach meinen Erfahrungen bei Betaïnen und Lacton-

säuren der Fall zu sein pflegt, die Farbe des alkalischen Phenolphthaleins nicht wie sonst intensiv violettroth, sondern hellrosa ist. Erst auf Zusatz eines großen Überschusses von Lauge tritt allmählich eine Vertiefung des Farbtones ein.

Was nun das seltsame Verhalten der γ -Aminopyridin-carbonsäuren anbelangt, so wären Erklärungsversuche hiefür wohl noch verfrüht. Das Studium der Stammsubstanz dieser Verbindungen, des γ -Aminopyridins



habe ich aufgenommen, und hoffe aus dessen näherer Untersuchung Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse zu erlangen.
