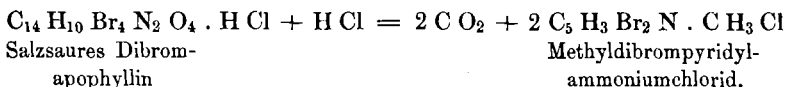


**246. E. v. Gerichten: Ueber das Betaïn des Pyridins.**

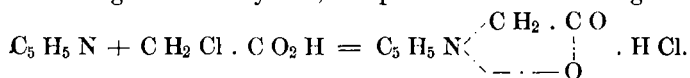
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
 (Eingegangen am 17. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich als Abbauprodukt des Narcotins, einen Körper, das Dibromapophyllin, beschrieben. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt dasselbe glatt gemäss der Gleichung:



Das freie Dibromapophyllin hat die doppelte Formel des Dibrompyridinbetaïns und man konnte vermuthen, dass es mit dem letzteren, dessen Molekulargrösse aus irgend welcher Ursache die doppelte von der theoretisch zu erwartenden sein konnte, identisch wäre. Ich habe aus diesem Grunde das Betaïn des Pyridins und auch das des Dibrompyridins dargestellt und untersucht und es hat sich ergeben, dass das letztere nicht identisch ist mit dem oben genannten Körper aus Cotarnin, dem Dibromapophyllin. Die früher a. a. O. mitgetheilten Anschauungen über die Constitution dieses Körpers gewinnen dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Das salzsaure Pyridinbetaïn bildet sich leicht bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Pyridin, entsprechend der Gleichung:

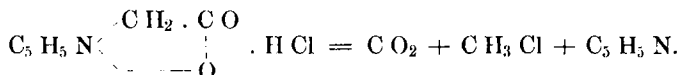


Erhitzt man Pyridin mit Monochloressigsäure im Molekularverhältniss 1:1 auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit bald gelb und es erfolgt nach einiger Zeit eine sehr energische Reaction. Der so entstandene braune Syrup giebt nach dem Erkalten beim Stehenlassen Krystalle von salzsaurem Pyridinbetaïn. Die Reaction erfolgt langsamer, aber auch sehr ruhig ohne wesentliche Braunfärbung der Flüssigkeit und mit vorzüglicher Ausbeute an Betaïn, wenn man in folgender Weise verfährt: 10 g Pyridin werden mit 20 g Chloressigsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich allmählich ein dunkelgelber Syrup, der bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade zu schönen, weissen, flachen Nadeln erstarrt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge werden dieselben aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. So dargestellt bildet das salzsaure Pyridinbetaïn grosse, farblose, glasglänzende, rhombische Tafeln. Die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 94.

Berechnet f. $C_7H_7NO_2 \cdot HCl$		Gefunden	
C	48.4	48.5	— pCt.
H	4.6	4.4	— »
N	8.0	8.0	— »
Cl	20.4	20.4	20.4 »

Es krystallisirt ohne Krystallwasser, ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, unlöslich in Aether. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Salzes mit Natronlauge bleibt dieselbe zunächst farblos und giebt auch beim Erwärmen kein Pyridin ab. Beim Concentriren der Flüssigkeit aber tritt allmählich Zersetzung ein unter Freiwerden von Pyridin. Sie färbt sich dabei gelb und schliesslich dunkelbraun. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer. Die concentrirte Lösung giebt mit Bromwasser gelbe Fällung eines Bromids. Beim Erhitzen wird das salzsaure Pyridinbetaïn bei etwa  $190^{\circ}$  weich und schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung zwischen  $202\text{--}205^{\circ}$  zu einer braunen Flüssigkeit. Das entweichende Gas ist grösstentheils Kohlensäure. Daneben wird auch Pyridin und ein durch Natronlauge nicht absorbirbares Gas frei. Das letztere wurde über Natronlauge aufgefangen. Es brannte mit russender, grün gesäumter Flamme und besass den Geruch des Chlormethyls. Die Zersetzung des salzsauren Pyridinbetaïns erfolgt demgemäss theilweise nach der Gleichung:



Die zurückbleibende, braune, syrupöse Masse löste sich leicht in kaltem Wasser, besass intensiven Pyridingeruch, färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge dunkelbraun und mag zum Theil aus unangegriffenem Betaïnsalz neben anderen Pyridinderivaten bestehen. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Gegen Salzsäure zeigte sich das Betaïn ziemlich beständig. Erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $200^{\circ}$  tritt langsam Zersetzung ein unter Abspaltung von Kohlensäure. Die Flüssigkeit färbt sich dabei braun und scheidet schwarze Flocken ab.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns mit etwas Salzsäure und dann mit Platinchlorid versetzt, so erhält man nach längerem Stehen orangerothe, derbe Krystalle eines Platindoppelsalzes. Dieselben sind frei von Krystallwasser. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_7H_7NO_2)_2PtCl_6H_2$			
Pt	28.5	28.4	28.5 pCt.

In kaltem Wasser ist es ziemlich gut löslich, leicht in heissem Wasser, unlöslich in kaltem und in kochendem Alkohol.

Zur Darstellung des freien Pyridinbetaïns wurde das salzsaure Salz mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt und das Filtrat vom Chlorsilber auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Stehen neben Schwefelsäure krystallisirte das Betaïn in glänzenden, rhombenförmigen Tafeln. Dieselben sind sehr hygroskopisch. Sie enthalten Krystallwasser. Bei 100° getrocknet verwittern sie unter Abgabe von einem Molekül Wasser. Bei längerem Trocknen bei 100° färbt sich die Substanz etwas.

Ber. für $C_7H_7NO_2 \cdot H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 11.6	12.2—11.1 pCt.

Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Betaïns ergab:

Ber. für $C_7H_7NO_2$	Gefunden
C 61.3	60.5—61.0 pCt.
H 5.1	5.1—5.1 »

Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen beginnt es schon bei 150° theilweise zu schmelzen unter Braunfärbung und bläht sich dann allmählich unter Gasentwicklung zu einer kohligen Masse auf. Dabei entweicht Kohlensäure unter Bildung eines schwarzen, öligen, basischen Destillats. Die wässrige Lösung des Betaïns reagirt neutral.

Die wässrige Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns färbt sich bei Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln der Lösung mit Luft, tritt aber dann beim Erwärmen wieder hervor. Beim Wiederholen dieser Operation wird die Flüssigkeit schliesslich beim Erwärmen nur noch schwach grün gefärbt. Zinkstaub und Kalilauge giebt in der wässrigen Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns keine Färbung. Beim Stehen an der Luft färbt sich dieselbe aber vorübergehend blau. Diese Reaction wurde vorerst nicht weiter verfolgt.

Ungleich schwerer als das Pyridinbetaïn bildet sich Dibrompyridinbetaïn. Auch bei tagelangem Erhitzen von Dibrompyridin (Schmp. 109°) mit Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre im Wasserbade ist die Reaction nur theilweise vollendet. Beim Verdünnen des Reaktionsproductes mit Wasser fällt zunächst unangegriffenes Dibrompyridin aus. Das Filtrat hiervon wurde auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz gebracht, dann wieder mit Wasser aufgenommen und wieder concentrirt. Auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure wird die roth gewordene Flüssigkeit fast farblos und es bilden sich darin rasch kugelförmig verwachsene Nadeln des salzsauren Dibrompyridinbetaïns. Dieselben scheinen beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung

Salzsäure zu verlieren. Bei ungefähr  $184^{\circ}$  beginnen sie sich zu zersetzen und bei  $193^{\circ}$  schmelzen sie unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich die wässrige Lösung des Betaïnsalzes braunroth unter Abgabe von Dibrompyridin. Das Platinsalz wird leicht erhalten beim Stehenlassen der concentrirten angesäuerten Lösung des salzsauren Betaïns mit Platinchlorid neben Schwefelsäure. Es krystallisirt in grossen, braungefärbten, glänzenden Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Trocknen bei  $110^{\circ}$  verloren dieselben 5,9 pCt. an Gewicht unter Gelbfärbung. Jedoch scheint dieser Gewichtsverlust nicht auf Rechnung von Krystallwasser gesetzt werden zu müssen. Es scheint vielmehr Salzsäure schon bei dieser Temperatur zu entweichen, denn die Platinbestimmung ergab etwa 0,8 pCt. zu viel Platin (verlangt für  $(C_7H_5Br_2NO_2)_2PtCl_6H_2$  : 19.5 pCt. Pt., gefunden 20.2 pCt. Pt.). — So ungenügend diese Beobachtungen im Allgemeinen auch sein mögen, eines geht doch mit aller Bestimmtheit daraus hervor, nämlich die völlige Verschiedenheit des Dibrompyridinbetaïns von dem Dibromapophyllin in seinen Eigenschaften und in seiner Molekulargrösse.

Beim Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure im Molekularverhältniss von 1:1 erhält man einen braunen Syrup, aus dem sich nach langem Stehen allmählich Krystalle absetzen. Dieselben wurden von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Die Platinbestimmung des Platindoppelsalzes lässt schliessen, dass das salzsaure Salz des Chinolinbetaïns vorlag:

Ber. f. $(C_{11}H_9NO_2)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt 23.6	23.9 pCt.

Das Platinsalz krystallisirt in sternförmig vereinigten, orange gelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei  $100^{\circ}$  4.3 pCt. an Gewicht verloren, entsprechend 2 Molekülen Wasser (verl. 4.3 pCt. Wasser).

#### 247. W. Spring: Ueber die Ausdehnung der Alaune.

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Folgende Zeilen haben den Zweck, die Resultate meiner Bestimmungen der Ausdehnung der Alaune mitzutheilen; das Nähere, in Bezug auf den experimentellen Theil, findet sich in der ausführlichen Arbeit, welche ich in den *Bulletins de l'Académie de Belgique; No. d'Avril, 1882*, veröffentlicht habe.