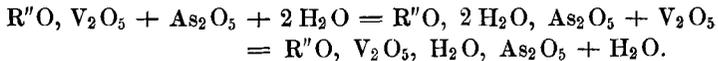
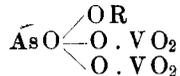


zunächst freie Vanadinsäure und Dihydroarseniat entsteht, welches letztere sich sofort mit der Vanadinsäure zur vorliegenden Verbindung vereinigt:



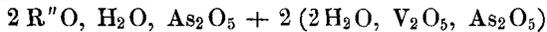
Analog verläuft die Bildung bei IIIc. —

Die Alkalidivanadiumarseniate:



können nach ihrer Bildungsweise (4b,  $\beta$  und  $\gamma$ , c) auch als Verbindungen von Alkalinanadat und Vanadiumarseniat betrachtet werden und entsprechen den neutralen Arseniaten; wie diese enthalten sie bei 100° kein Wasser mehr. —

Die Verbindungen der Reihe  $2R'O, 2V_2O_5, 3As_2O_5$  können, da aus Vanadinsäure und überschüssiger Arsensäure ein saures Vanadiumarseniat nicht entsteht, nur aufgefasst werden als Verbindung von Monohydroarseniat mit Vanadiumarseniat



und in der That enthält das Zinksalz bei 100° noch 5 Mol. Wasser fester gebunden. —

Alle weiteren, sich aus den bisher mitgetheilten Arbeiten ergebenden, Folgerungen bleiben späteren Mittheilungen vorbehalten.

Berlin, im August 1890. II. Chemisches Institut der Universität.

#### 418. Martin Krüger: Ueber Betaïne von Pyridinbasen.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. August.)

Wie von Gerichten<sup>1)</sup> zeigte, lässt sich das Pyridinbetaïn-Chlorhydrat gewinnen durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Pyridin, Rhoussopoulos<sup>2)</sup> erhielt aus Chloressigsäureäthylester und Chinolin das Chlorid des Chinolinbetaïnäthylesters. Diese beiden Methoden zur Darstellung von Betaïnen, welche auf der Einwirkung von Chloressigsäureäthylester, resp. Chloressigsäure auf tertiäre Basen beruhen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1251.

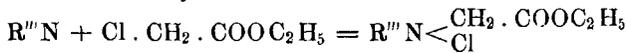
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2006.

sind Verallgemeinerungen der von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> und Liebreich<sup>2)</sup> angegebenen Reactionen. Ich habe diese Methoden auf eine Reihe von Pyridinbasen, Pyridin,  $\beta$ -Picolin und Aethylpiperidin ausgedehnt und im Besonderen das Pyridinbetaïn einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die Einwirkung der Chloressigsäure auf die Pyridinbasen vollzieht sich bei 100° und führt zur Bildung der Betaïn-Chlorhydrate nach folgender Formel:

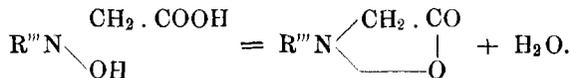


eine der drei Basen bedeutet. Chloressigsäureäthylester bildet schon bei Zimmertemperatur mit den Basen Additionsproducte, welche die Chloride der Betaïnäthylester sind:



Die Chlorhydrate der Betaïne haben folgende Eigenschaften mit einander gemein: es sind gut krystallisirende, doch hygroskopische Verbindungen, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Durch besondere Löslichkeit zeichnen sich die Chloride der Betaïnäthylester aus, gleichfalls stark hygroskopische Verbindungen, welche weder aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, noch aus alkoholischen Lösungen durch Aether in Krystallform erhalten werden können.

Sowohl die salzsauren Betaïne, als auch die Chloride ihrer Aethylester bilden mit Platinchlorid Doppelsalze und werden durch feuchtes Silberoxyd, letztere unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol, in Chlorsilber und die freien Betaïne zersetzt, welche beim Erhitzen auf 100°, beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum oder bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in innere Anhydride übergehen:



Das Pyridinbetaïn,  $C_7H_7NO_2 + H_2O$ , bildet mit Bromwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure gut krystallisirende Salze, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Chlorhydrat verhalten. Mit Chromsäure geht das Pyridinbetaïn eine Verbindung ein, in der es abweichend von seinem sonstigen Verhalten als zweisäurige Basis auftritt:  $C_7H_7NO_2 \cdot CrO_3$ . Gegen Essigsäure und Benzoësäure, gegen Alkyljodide verhält es sich indifferent. Mit Silbernitrat giebt es eine Verbindung  $C_7H_7NO_2 \cdot AgNO_3$ , welche sowohl aus Pyridinbetaïn und Silbernitrat als auch aus Pyridinbetaïn-

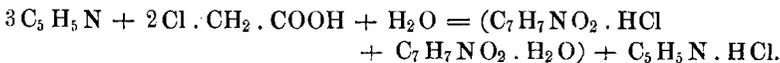
<sup>1)</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1862, 333.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 12.

Chlorhydrat auf Zusatz des Doppelten der zur Fällung der Salzsäure berechneten Menge an Silbernitrat erhalten wird. In wässriger verdünnter Lösung des Pyridinbetaïns entsteht durch Kaliumwismuthjodid ein hellrothes Doppelsalz; aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt entspricht es der Formel:  $C_7H_7NO_2 \cdot HJ \cdot BiJ_3 + 2H_2O$ .

Vom Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters sind ausser dem Platindoppelsalz noch Doppelsalze mit Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid dargestellt.

Das Pyridinbetaïn zeigt grosse Neigung mit Halogenwasserstoffsäuren basische Salze zu bilden, welche aus 1 Molekül Pyridinbetaïn und 1 Molekül seines halogenwasserstoffsäuren Salzes bestehen und nach der Formel zusammengesetzt sind:  $C_7H_7NO_2 \cdot HCl + C_7H_7NO_2 \cdot H_2O$ . Dieselben werden beim Umkrystallisiren der Gemische ihrer Bestandtheile oder beim Eindampfen der in Alkohol gelösten entsprechenden neutralen Salze mit stärkeren Basen, wie Pyridin, Picolin und Ammoniak erhalten. Das basische Pyridinbetaïn-Chlorhydrat bildet sich in sehr reichlicher Menge neben dem neutralen Salz durch Einwirkung von Chloressigsäure auf überschüssiges Pyridin nach der Gleichung:



Gleiche Eigenschaften zeigt auch das  $\beta$ -Picolinbetaïn; ausser seinem basischen Chlorhydrat ist noch ein basisches Salz dargestellt, welches ein Molekül des  $\beta$ -Picolinbetaïn-Chlorhydrats und ein Molekül Pyridinbetaïn enthält:  $C_8H_9NO_2 \cdot HCl + C_7H_7NO_2 \cdot H_2O$ .

Durch Einwirkung von Brom (4 Theile) auf Pyridinbetaïn (5 Theile) in wässriger Lösung entstehen beim Erhitzen auf  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr das neutrale und basische Pyridinbetaïn-Bromhydrat. Die beim Erhitzen des Pyridinbetaïns, resp. seines Chlorhydrates entstehenden basischen Destillate enthalten nur Pyridin. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der Gruppe  $CH_2 \cdot COOH$  in Pyridin über, und durch Reduction desselben mit Natriumamalgam entsteht unter Abscheidung eines humusartigen Körpers eine auch aus dem Pyridincholin  $C_5H_5N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2OH \\ OH \end{matrix}$  durch Einwirkung desselben Reduktionsmittels zu erhaltende Verbindung, deren wässrige Lösung beim Erwärmen mit fixen Alkalien sich blau färbt. Von derselben ist nur das Platindoppelsalz erhalten, das wahrscheinlich die Formel hat:  $(C_7H_{12}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Die ausführliche Mittheilung der vorliegenden Arbeit erfolgt später.