

eine Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht dunkelbraungelb durchsichtig ist, im auffallenden Licht aber grauweiss erscheint. Sie wurde dreimal gegen je drei Liter Wasser dialysirt und war dann relativ beständig. Freilich bewahrten diese Lösungen ihren colloidalen Charakter selten länger als einen halben Monat. — Man kann diese Lösungen beliebig oft durch dasselbe Filter giessen, ohne dass ein Rückstand hinterbleibt. Auch beim Kochen unter Rückfluss trat keine Gelbildung ein. Dagegen wurde das Metall beim Gefrieren und durch Salze leicht abgeschieden. Es genügen zwei Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n.-Chlorcalcium-, Chlorbaryum- oder Chlorzink-Lösung, um 5 ccm Quecksilberhydrosol rasch und vollständig zu klären. Zwei Tropfen $\frac{1}{10}$ -n.-Sublimatlösung wirken langsamer, während fünf Tropfen $\frac{1}{1}$ -n.-Kochsalzlösung auch nach zehnstündigem Stehen keine Gelbildung hervorgerufen hatten. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefel- und Salz-Säure, sowie Kalilauge und Soda, zu 5 ccm Quecksilberlösung gesetzt, hatten diese nach zehn Stunden nicht verändert.

115. Hans Meyer: Ueber eine Darstellungsmethode für Betaïne.

(Eingegangen am 10. Februar 1903).

Wie ich an anderer Stelle gezeigt habe¹⁾, lassen sich die homologen Alkylanthranilsäuren ganz glatt durch Erhitzen von anthranilsaurem Kalium mit der berechneten Menge Jodalkyl und Wasser erhalten. Bei der weiteren Ausarbeitung dieser Methode hat es sich gezeigt, dass bei ortho-substituirten *o*-Aminobenzoësäuren sterische Behinderung der Alkylierbarkeit des Stickstoffs auftritt, was, namentlich im Hinblick auf ähnliche Beobachtungen von Salkowski²⁾, Zacharias³⁾ und Anderen, nicht befremden kann.

Es lag nun nahe, die erwähnte Reaction auf die Pyridincarbonsäuren zu übertragen, bei welchen, ähnlich wie bei den aromatischen Aminosäuren, die Einwirkung von Jodalkyl in verschiedener Weise erfolgen kann: entweder entsteht durch Anlagerung des Reagens an den Stickstoff das Jodalkylat der Säure, resp. ein Betaïn; oder es findet Esterificirung statt, und das Resultat der Reaction ist ein Säureester; oder endlich, beide Processe verlaufen nebeneinander oder combinirt.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. **21**, 930 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. **163**, 11 [1872].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **43**, 437 [1891].

Es hat sich nun gezeigt, dass alle Pyridincarbonsäuren, welche nicht in beiden α -Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, glatt und ausschliesslich in die zugehörigen Betaïne, bezw. Jodalkylate verwandelt werden, wenn man sie längere Zeit mit überschüssiger wässriger Sodalösung und Jodalkyl auf den Siedepunkt des Letzteren erwärmt, oder andauernd bei Zimmertemperatur schüttelt.

$\alpha\alpha'$ -substituierte Pyridincarbonsäuren dagegen werden unter diesen Umständen durchaus nicht angegriffen; lässt man aber ihre trocknen Kalium- oder Silber-Salze längere Zeit mit Jodmethyl in Berührung, so werden sie quantitativ in ihre Methylester verwandelt.

So wurde erhalten:

Aus Picolinsäure . . .	+ JC_2H_5 :	Picolinsäureäthylbetaïn,
» Nicotinsäure . . .	+ JCH_3 :	Trigonellin,
» Isonicotinsäure . . .	+ JC_2H_5 :	Isonicotinsäureäthylbetaïn,
» Cinchoninsäure . . .	+ JCH_3 :	Cinchoninsäure-methylbetaïn,
» » . . .	+ JC_2H_5 :	» -äthylbetaïn,
» Chinolinsäure . . .	+ JCH_3 :	Chinolinsäuremethylbetaïn,
» Cinchomeronsäure . . .	+ JCH_3 :	Apophyllensäure.

Ebenso wurde aus Pyridin- β -sulfosäure das entsprechende Betaïn erhalten. Dagegen wurden selbst nach 48-stündiger Reaktionsdauer:

Lutidindicarbonsäure, Collidindicarbonsäure,
Dipicolinsäure und Chelidonsäure

nach dem Verjagen des überschüssigen Jodalkyls und Ansäuern unverändert wiedererhalten.

Beispielsweise wurden 4 g Cinchomeronsäure mit der nothwendigen Menge 10-procentiger Sodalösung neutralisirt und noch die gleiche Quantität der Letzteren zugefügt, überschüssiges Jodmethyl eingetragen und die Mischung 12 Stunden lang am Rückflusskühler auf ca. 45^o erhitzt.

Nunmehr wurde das unverbrauchte Jodmethyl abgetrennt und die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Nach kurzem Stehen krystallisirten 3.2 g vollkommen reine Apophyllensäure aus. Die eingeengte Mutterlauge lieferte noch 0.3 g derselben.

Die Ausbeuten sind in allen untersuchten Fällen gleich vorzügliche und die gebildeten Betaïne sofort analysenrein.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen weitergeführt, und die Versuchsergebnisse werden ausführlich in den »Monatsheften für Chemie« mitgetheilt werden.

Es sei nur noch angedeutet, wie die besprochene Gesetzmässigkeit der Betaïn- bezw. Ester-Bildung sich zu Constitutionsbestimmungen verwerthen lässt.

Ramsay¹⁾ hat bekanntlich eine Pyridincarbonsäure aus Lutidin erhalten, welche als mit der von Weidel und Herzig²⁾ beschriebenen Isocinchomeronsäure identisch angesehen wurde, bis Epstein³⁾ die Vermuthung äusserte, dass dieselbe als Dicolinsäure anzusprechen sei, während Weidel und Herzig⁴⁾ nach wie vor die Ramsay'sche Substanz für verunreinigte Isocinchomeronsäure erklärten.

Dementsprechend figurirt auch jetzt noch im »Beilstein«⁵⁾ der von Ramsay aus dem Silbersalze und Jodmethyl erhaltene Ester unter den Derivaten der Isocinchomeronsäure.

Nach meinen oben erwähnten Versuchen dürfte nur die α, α' -Pyridindicarbonsäure beim Behandeln ihrer Salze mit Jodmethyl einen Ester geben und die Ramsay'sche Säure muss mit der Dicolinsäure identisch sein.

Durch Darstellen des Chlorids, Diamids und Dimethylesters von reiner α, α' -Pyridindicarbonsäure — der Ester wurde aus dem Kalium- und Silber-Salze, sowie aus dem Chlorid bereitet — konnte ich auch wirklich Substanzen erhalten, welche der Beschreibung, die Ramsay von den entsprechenden Derivaten seiner Säure giebt, in allen Stücken entsprachen.

Prag, Chem. Labor. d. Deutschen Universität, 8. Februar 1903.

116. C. Neuberg und H. Wolff: Ueber α - und β -2-Amino-*d*-glucoheptonsäure.

[Aus dem chem. Laborat. d. s. Patholog. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Februar 1903.)

Vor kurzem⁶⁾ haben wir über eine neue α -Oxy- β -aminosäure berichtet, zu der man durch Anlagerung von Blausäure an Glucosamin und nachfolgende Verseifung gelangt. Da bei dieser Cyanhydrinreaction die ursprüngliche Aldehydgruppe zur Trägerin eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms wird, muss nach der Theorie die entstehende 2-Aminoglucoheptonsäure in zwei isomeren Formen auftreten. In der That haben wir nunmehr die früher nicht erhaltene isomere Säure aufgefunden, die wegen ihrer grossen Empfindlichkeit bei der damals angewandten Isolirungsmethode völliger Zersetzung anheimfällt.

¹⁾ Jahresber. 1877, 436; 1878, 438.

²⁾ Monatshefte für Chem. 1, 4 [1880].

³⁾ Ann. d. Chem. 231, 1 [1885]. ⁴⁾ Monatshefte f. Chem. 6, 980 [1885].

⁵⁾ IV. Bd. S. 163.

⁶⁾ C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 35, 4018 [1902].