

ist ein gut krystallisierender, intensiv roter, aber durchaus nicht färbender Körper.

Aus diesem entstehen durch Kondensation, d. h., wenn man mit Schwefelsäure bei hoher, mit Anhydrid bei mäßiger Temperatur behandelt, Derivate, welche als Schwefelfarbstoffe zu bezeichnen sind.

Sie färben, nach Art dieser Farbstoffe angewendet, d. h. in Schwefelnatrium gelöst, deutlich, während das Dithiofluoresceinchlorid selbst völlig wieder von der Faser verschwindet.

Dadurch ist ein Weg bezeichnet, den ich weiter verfolge, um Schwefelfarbstoffe, deren chemische Natur richtig bestimmt werden kann, zu erhalten: es handelt sich darum, passende Schwefelverbindungen auszusuchen, die als solche nicht färben, aber durch leichte Kondensation in Produkte übergehen, welche nicht allein die Natur der Schwefelfarbstoffe, sondern auch sonst gute Eigenschaften besitzen.

463. P. Pfeiffer und A. Langenberg: Über Maleinsäure- und Acrylsäure-pyridiniumbetain und ihre Salze¹⁾.

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Im Folgenden soll über zwei einfach konstituierte Pyridiniumbetaine und ihre Salze berichtet werden, die durch Einwirkung von Pyridin auf Dibrom-bernsteinsäure entstehen. Sie bieten vielleicht deshalb einiges Interesse, weil nach neueren physiologischen Untersuchungen die Betaine zu den im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen gehören²⁾.

Behandelt man Dibrom-bernsteinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Pyridin, so bildet sich primär ein pyridinreiches, anomales Salz, dem etwa die Formel $\text{HOOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ zukommt; es verliert schnell Pyridin und geht dabei in das saure Salz $\text{HOOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ über.

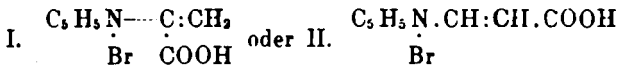
Erwärmt man aber die beiden Verbindungen mit einander, so entsteht unter starker Kohlendioxid-Entwicklung eine braunschwarze Masse, aus der sich zwei farblose Körper isolieren lassen, ein in

¹⁾ Siehe hierzu die im letzten Heft der »Berichte« erschienene Arbeit von O. Lutz »Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure« (S. 2636); ferner O. Lutz, Chem. Zentralbl. 1900, II, 1011 und Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 41, 1579 [1909].

²⁾ S. vor allem E. Schulze und G. Trier, diese Berichte 42, 4654 [1909].

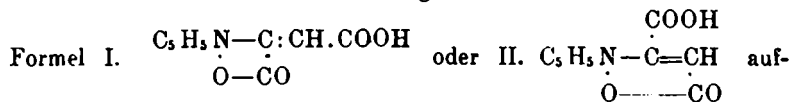
Wasser relativ schwer löslicher der Formel $C_5H_7NO_2$ und ein viel leichter löslicher der Zusammensetzung $C_5H_8NO_2Br$. Der erstere krystallisiert in farblosen Prismen, die sich bei höherer Temperatur unter Dunkelfärbung zersetzen, der letztere in farblosen Nadeln, die bei 216° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Am leichtesten hat sich die Konstitution der bromhaltigen Verbindung $C_5H_8NO_2Br$ aufklären lassen. Da sie saure Eigenschaften besitzt, ferner das Bromatom Ionen-Charakter hat, so muß ihr unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung und ihrer Entstehungsweise eine der folgenden beiden Formeln zukommen¹⁾:

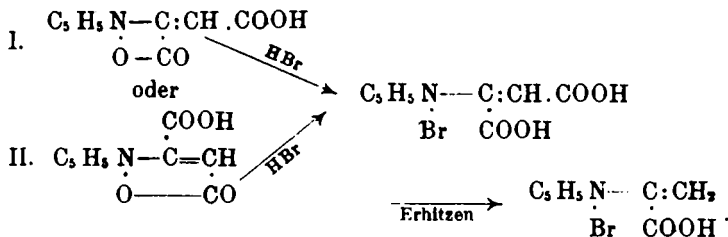


Eine Verbindung der Formel I konnte direkt aus α -Bromacrylsäure und Pyridin synthetisiert werden; sie erwies sich als identisch mit dem bromhaltigen Einwirkungsprodukt von Pyridin auf Dibrombernsteinsäure, so daß hiermit die Konstitution desselben im Sinne der Formel I sichergestellt ist. Wegen seiner Beziehungen zur Acrylsäure bezeichnet man den Körper zweckmäßig als Acrylsäure- α -pyridiniumbromid.

Die Konstitution der Verbindung $C_5H_7NO_4$ ist durch folgende Reaktion sichergestellt: Dampft man sie mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad ein und erhitzt dann den Rückstand, ein Bromwasserstoff-Additionsprodukt²⁾, auf ca. 110° , so findet Kohlendioxyd-Abspaltung statt, und es entsteht Acrylsäure- α -pyridiniumbromid. Hiernach wird man die Verbindung $C_5H_7NO_4$ als ein Betain der



fassen; ihr Übergang in das Bromid $C_5H_8NO_2Br$ läßt sich dann folgendermaßen formulieren:



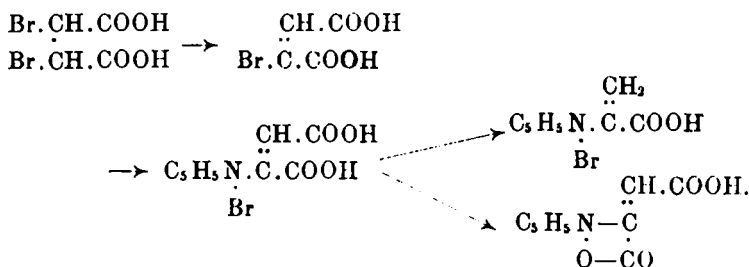
¹⁾ Erwähnt sei noch, daß sich beim Behandeln der Verbindung mit Kalilauge kein freies Pyridin bildet.

²⁾ Das Bromwasserstoff-Additionsprodukt entsteht so als Sirup; über die Darstellung des krystallisierten Salzes siehe weiter unten.

Zwischen den beiden Formeln I und II zu entscheiden, ist bisher nicht gelungen; der Einfachheit halber wird das Betain im Folgenden stets nach I formuliert.

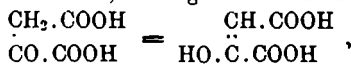
In stereochemischer Hinsicht könnte sich das Betain sowohl von der Maleinsäure, wie auch von der Fumarsäure ableiten. Da, wie weiter unten gezeigt werden soll, bei der Darstellung der Verbindung aus Dibrombernsteinsäure als Zwischenprodukt wahrscheinlich Brommaleinsäure auftritt, so ist die erstere Annahme vorzuziehen. Wir werden also die Verbindung $C_9H_7NO_4$ von nun ab als Maleinsäurepyridiniumbetain bezeichnen.

Die Entstehungsweise der beiden Verbindungen $C_9H_7NO_4$ und $C_8H_8NO_2Br$ aus Dibrombernsteinsäure haben wir uns folgendermaßen vorzustellen: Pyridin führt zunächst die Dibrombernsteinsäure normalerweise unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Brommaleinsäure über; in diese Verbindung schiebt sich zwischen das Bromatom und den organischen Rest Pyridin ein und das so gebildete Maleinsäurepyridiniumbromid verwandelt sich dann zum Teil unter Verlust von Bromwasserstoff in $C_9H_7NO_4$ = Maleinsäurepyridiniumbetain, zum Teil unter Kohlendioxyd-Abgabe in $C_8H_8NO_2Br$ = Acrylsäurepyridiniumbromid¹⁾:



Für die Zweckmäßigkeit der Annahme einer primären Bildung von Brommaleinsäure spricht vor allem der Umstand, daß bei der Einwirkung von Chinolin auf Dibrombernsteinsäure als Hauptreaktionsprodukt saures brommaleinsaures Chinolin entsteht, aus welchem leicht freie Brommaleinsäure isoliert werden kann.

¹⁾ Daß die in Bezug auf das Stickstoffatom β -ständige Carboxylgruppe Kohlendioxyd abspaltet, steht im Einklang mit der leichten Kohlendioxyd-Abgabe der β -Ketocarbonsäuren; z. B. geht die Oxalessigsäure,

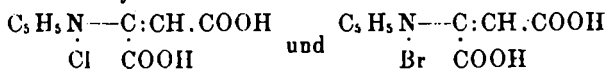


leicht in Brenztraubensäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{HO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOH} \end{array}$, über.

Chinolin hat eben keine Einlagerungstendenz, so daß hier die Reaktion schon in der ersten Phase Halt macht.

Über die speziellen Eigenschaften der Pyridiniumverbindungen sei noch Folgendes mitgeteilt:

Das Betain reagiert ausgesprochen sauer (bedingt durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe); es löst sich spielend leicht in wäßrigen Mineralsäuren. Aus den Lösungen in Salzsäure und Bromwasserstoffsäure krystallisieren über Natronkalk die Salze:



aus; im trocknen Zustand sind sie beständig, durch Wasser werden sie unter Rückbildung des Betains hydrolysiert. Das Bromid ist isomer mit dem sauren Pyridinsalz der Brom-maleinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, NC_5H_5 , welches auf Zusatz von Pyridin zur ätherischen Lösung der Brommaleinsäure als krystallinischer, weißer Niederschlag ausfällt.

Aus dem Acrylsäure- α -pyridiniumbromid läßt sich durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd eine Lösung des zugehörigen Betains,

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{---} \overset{\cdot}{\text{C}} \text{:CH}_2$, darstellen; sie reagiert völlig neutral; säuert man sie mit Salzsäure an, so entsteht das Pyridinium-

chlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{---} \overset{\cdot}{\text{C}} \text{:CH}_2$, H_2O , welches farblose, durchsichtige Nadeln

bildet, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Außer dem Chlorid und Bromid der Reihe sind noch das Chloroplatat, das Chloroplateat und das Pikrat isoliert worden.

Besonders interessant ist das Verhalten der Salze gegen Alkali. Es entstehen gelbe bis orangefarbene Lösungen, die allmählich blutrot werden. Diese Farbenercheinungen erinnern lebhaft an die eingehend von Zincke¹⁾ studierten Reaktionen der Dinitrophenylpyridiniumsalze. Wahrscheinlich wird auch in unserem Falle eine Aufspaltung des Pyridinrings stattfinden.

Experimenteller Teil.

1. Dibrom-bernsteinsaures Pyridin²⁾.

Überschichtet man Dibrombernsteinsäure mit überschüssigem Pyridin, so verwandelt sie sich in ein weißes Pulver. Läßt man nun die Masse zur Vollendung der Reaktion noch etwa 2 Tage lang in einem verschlossenen Ge-

¹⁾ S. z. B. Zincke und Weispfenning, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82, 1; Zincke, Journ. f. prakt. Chem [2] 82, 17.

²⁾ Das anomale Pyridinsalz ist von Frl. Birenzweig dargestellt worden; die Titrationen der Arbeit rühren ebenfalls von ihr her.

fäß stehen, preßt sie dann schnell auf Ton ab und analysiert sie sofort, so erhält man Analysendaten, die auf die Formel $\text{HOOC} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{COOH}$, $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ eines anomalen Pyridin-Salzes stimmen.

Analyse¹⁾: 0.2087 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 8 cem $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. — 0.1842 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7 cem $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

Ber. Säure 53.80. Gef. Säure 52.92, 52.44.

Über Schwefelsäure verliert das Tripyridinsalz schnell an Gewicht und geht dabei in das Monopyridin-Salz über, ein weißes Pulver, welches bei ca. 137° unter Zersetzung schmilzt; beim Verreiben mit Salzsäure entsteht stickstofffreie Dibrombernsteinsäure.

Analyse des Monopyridin-Salzes, $\text{HOOC} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{COOH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

0.3305 g Sbst.: 12.4 cem N (22.5°, 714 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.1135 g AgBr.

Ber. Br 45.07, N 3.95.

Gef. » 44.35, » 4.08.

1.014 g Dibrombernsteinsäure, mit überschüssigem Pyridin behandelt und dann bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure gestellt, zeigten eine Gewichtszunahme von 0.292 g = 28.80%; für die Aufnahme von 1 Mol. Pyridin berechnen sich 28.62%.

Analyse der regenerierten Dibrombernsteinsäure:

0.2376 g Sbst.: 0.3233 g AgBr.

Ber. Br 57.96. Gef. Br 57.90.

In krystallisiertem Zustand erhält man das Monopyridinsalz beim Umkrystallisieren des Tripyridinsalzes oder des amorphen Monopyridinsalzes aus heißem Alkohol (a resp. b) oder aus wenig warmem Wasser (c). Ferner entsteht krystallisiertes Monopyridinsalz, wenn man zu einer Aufschlämmung von 2.5 g Dibrombernsteinsäure in Wasser 1.45 g Pyridin gibt, die filtrierte Lösung im Vakuumexsiccator eindunsten läßt und die ausgeschiedenen Krystalle aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von etwas Pyridin umkrystallisiert (d).

Das Salz bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die bei ca. 143° unter Gasentwicklung schmelzen; sie sind gut löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, lösen sich aber kaum in Benzol, Ligroin und Äther. Mit Kalilauge entsteht eine gelbe Lösung; kocht man dieselbe, so tritt starker Pyridin-Geruch auf. Mineralsäuren regenerieren aus dem Pyridinsalz die Dibrombernsteinsäure.

Substanzprobe a: 0.1018 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 5.7 cem $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. — 0.1328 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7.45 cem $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

¹⁾ Man kann die Pyridin- und Chinolinsalze organischer Säuren direkt mit Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator auf den Gehalt an Säure titrieren.

Substanzprobe b: 0.1274 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7.15 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

Substanzprobe c: 0.1189 g Sbst.: 0.1254 g AgBr. — 0.1685 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 713 mm).

Substanzprobe d: 0.1356 g Sbst.: 0.1443 g AgBr. — 0.1560 g Sbst.: 0.1661 g AgBr. — 0.2102 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 720 mm). — 0.2518 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 718 mm).

	Ber.	a		b	c	d	
Säure	77.74,	77.27,	77.42,	77.45,	—	—	—
Br	45.07,				44.88,	45.29,	45.31.
N	3.95,				3.87,	3.96,	4.09.

2. Brom-maleinsaures Pyridin, HOOC.CH:CBr.COOH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^1$.)

Man löst Brommaleinsäure in Äther und gibt zur Lösung tropfenweise Pyridin. Es fällt dann ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der auf Ton an der Luft getrocknet wird. Das Salz ist isomer zu dem Maleinsäurepyridiniumbromid; es ist spielend leicht löslich in Wasser; außerdem löst es sich in Alkohol. Die wäßrige Lösung bleibt, auch bei längerem Stehen, vollständig klar (siehe hierzu das Verhalten des isomeren Salzes); auf Zusatz von KOH tritt Gelbfärbung ein. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 94—100°.

0.1389 g Sbst. verbrauchten bei der Neutralisation 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

0.1373 » » » » » » » » » » » » 9.9 » $\frac{1}{10}$ -KOH.

Ber. Säure 71.17. Gef. Säure 70.90, 70.30.

Auf analoge Weise wie brommaleinsaures Pyridin läßt sich auch bromfumarsaures Pyridin darstellen; die Analysendaten stimmen in erster Annäherung auf ein saures Salz der Formel HOOC.CH:CBr.COOH , Py.

3. Brom-maleinsaures Chinolin, HOOC.CH:CBr.COOH , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Man erhitzt in einem offenen Schälchen 2.5 g Dibrombernsteinsäure einige Stunden lang mit 3 ccm Chinolin. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, läßt man die braun gewordene Masse erkalten und preßt sie auf Ton ab. Es hinterbleibt ein braunes Pulver, welches mehrfach aus kaltem oder warmem Wasser, mit oder ohne Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird.

Das Chinolinsalz bildet farblose Nadeln, die bei 114—115° unter Gasentwicklung zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen. Es ist gut löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Benzol. Versetzt man die Substanz mit Kalilauge oder wäßrigem Ammoniak, so scheiden sich sofort in reichlicher Menge Chinolin-Tropfen ab; es tritt keine Gelbfärbung mit Kalilauge auf.

0.1083 g Sbst.: 0.0628 g AgBr. — 0.2037 g Sbst.: 0.1197 g AgBr. — 0.1926 g Sbst.: 7.40 ccm N (22°, 724 mm). — 0.1514 g Sbst.: 6.5 ccm N

¹⁾ Dargestellt von Frl. Birenckweig.

(21°, 733 mm). — 0.4985 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 30.65 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. — 0.1763 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 10.95 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

Ber. Br 24.69, N 4.33. Säure 60.18.
Gef. » 24.68, 25.01, » 4.24, 4.81, • 59.95, 60.55.

Die Doppelanalysen beziehen sich auf verschiedene Substanzproben.

Zur Isolierung der dem Chinolinsalz zugrunde liegenden Brommaleinsäure versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Ammoniak, äthert aus, säuert die wäßrige Schicht an und äthert wieder aus. Dann läßt man den Äther verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Wasser über Schwefelsäure um. Man erhält farblose Nadelchen vom Schmp. 128—129°, die im Gemenge mit Brommaleinsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Der Bromgehalt der Nadelchen stimmt gut auf Brommaleinsäure.

0.1099 g Sbst.: 0.1057 g AgBr.
Ber. Br 41.03. Gef. Br 40.93.

4 Maleinsäure-pyridiniumbetain, $C_5H_5N \begin{matrix} \text{C:CH.COOH} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO.}$

Man übergießt in einem Reagensglas 2.5 g Dibrombernsteinsäure mit 3—4 ccm reinem Pyridin¹⁾ und erhitzt das Gemenge ca. 1 Stunde lang im Wasserbade auf 60—70°. Unter starker Kohlensäure-Entwicklung entsteht eine rotbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten zum Teil krystallinisch erstarrt. Preßt man nun die erkaltete Masse auf Ton ab, so hinterbleibt ein blaßrotes bis braunes Pulver, welches in der Hauptsache aus einem Gemenge von Maleinsäure-pyridiniumbetain und Acrylsäure- α -pyridiniumbromid besteht.

Die Trennung der beiden Körper gelingt leicht auf Grund der Tatsache, daß das Betain im Gegensatz zum Bromid in Wasser schwer löslich ist. Verreibt man also das Gemisch mit wenig Wasser und saugt scharf ab, so erhält man einen Rückstand, der im wesentlichen aus dem Betain besteht, während sich das Bromid in der wäßrigen Lösung befindet²⁾.

Zur Reinigung des rohen Betains kann man folgendermaßen verfahren: Man schlämmt das Produkt in wenig Wasser auf, gibt soviel Salzsäure hinzu, daß sich bis auf geringe Verunreinigungen alles löst, filtriert und versetzt das Filtrat mit einem Überschuß an Pyridin. Es scheidet sich dann das Betain als halogenfreies, weißes, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute beträgt 0.5 g aus 5 g Dibrombernsteinsäure. Löst man das so gereinigte Betain in viel verdünnter

¹⁾ Gewöhnliches, käufliches Pyridin gibt kein luftbeständiges, festes Einwirkungsprodukt.

²⁾ Die Isolierung des Bromids siehe unter 7.

Salzsäure, gibt überschüssiges Pyridin hinzu und läßt die Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man den Körper in Form kleiner, farbloser Nadeln.

Schneller gewinnt man reines Betain, wenn man das Rohprodukt aus heißem Wasser bei Gegenwart von Tierkohle umkristallisiert. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich schöne, farblose, prismatische Nadeln ab.

Das Betain besitzt keinen Schmelzpunkt; bei ca. 195° färbt es sich hellbraun, bei ca. 215° ist die Farbe schon ganz dunkelbraun, also die Substanz weitgehend zersetzt.

Der Körper ist gut löslich in heißem Wasser; er löst sich spielend in wäßrigen Mineralsäuren, ist aber fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin und Aceton. In wäßriger Soda löst er sich leicht unter Kohlensäure-Entwicklung. Die Lösung in Kalilauge ist grünlichgelb gefärbt; kocht man dieselbe, so geht die Farbe in orangerot über, gleichzeitig tritt schwacher Pyridin-Geruch auf.

Man kann das Betain mit wäßrigen Mineralsäuren erwärmen, ohne daß Zersetzung erfolgt; dampft man z. B. die Lösung des Betains in wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein und versetzt den Rückstand, der aus dem Hydrochlorid des Betains besteht, mit etwas Wasser, so bildet sich durch Hydrolyse ein weißer Niederschlag von unverändertem Betain

Analyse. a) des mit Pyridin umgefällten Produkts.

0.1614 g Stbst.: 0.3293 g CO₂, 0.0569 g H₂O.

b) des aus heißem Wasser umkristallisierten Produkts.

0.1125 g Stbst.: 0.2321 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1325 g Stbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1075 g Stbst.: 0.2210 g CO₂, — 0.1134 g Stbst.: 0.0407 g H₂O. — 0.1729 g Stbst.: 11.0 ccm N (22°, 730 mm). — 0.0972 g Stbst.: 6.1 ccm N (18°, 714 mm).

C₉H₇NO₄.

Ber. C 55.96,

H 3.63,

Gef. » a) 55.64, b) 56.27, 56.28, 56.07, » a) 3.94, b) 4.32, 3.94, 4.01.

Ber. N 7.25.

Gef. » b) 7.07, 6.92.

5. Maleinsäure-pyridiniumchlorid,
$$\begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}- \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}:\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$$

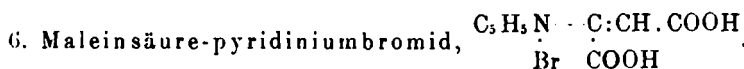
Dampft man die Lösung des Maleinsäure-pyridiniumbetains in konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so hinterbleibt das Pyridiniumchlorid als weiße, krystallinische Masse.

Zur Darstellung des reinen Salzes stellt man die Lösung des Betains in wenig konzentrierter Salzsäure über Natronkalk. Das Chlorid krystallisiert dann allmählich in durchsichtigen, farblosen, kleinen Täfelchen aus. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet.

Das Chlorid zersetzt sich stark bei 150° unter Gasentwicklung; einige Grade vorher tritt Bräunung ein. Verreibt man das Salz mit etwas Wasser, so erfolgt Hydrolyse, und es scheidet sich halogenfreies Betain als weißes Pulver aus. In angesäuertem Wasser ist das Chlorid klar löslich.

0.0996 g Subst.: 0.0617 g AgCl.

Ber. Cl 15.47. Gef. Cl 15.32.



Eine Lösung von Maleinsäure-pyridiniumbetain in konzentrierter, wäßriger Bromwasserstoffsäure gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen sirupösen Rückstand, in welchem als wesentlicher Bestandteil das Bromid der Reihe enthalten ist. In Wasser löst sich der Sirup primär klar auf; es erfolgt aber bald Hydrolyse, indem sich unverändertes Ausgangsmaterial abscheidet. Erhitzt man das Bromid im Trockenschrank auf ca. 110°, so verliert es Kohlendioxyd und geht in Acrylsäure- α -pyridiniumbromid über.

In krystallisierter Form erhält man das Bromid, wenn man in konzentrierte Bromwasserstoffsäure solange in kleinen Portionen pulverisiertes Betain einträgt, bis sich ein weißes, krystallinisches Pulver absetzt; man trocknet es auf Ton über Natronkalk (Methode a).

Außerdem entsteht krystallisiertes Bromid, wenn man die Lösung des Betains in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure neben Natronkalk stellt. Nach wenigen Stunden scheidet sich das Salz in großen, farblosen, prismatischen Krystallen ab, die wiederum auf Ton über Natronkalk getrocknet werden (Methode b).

Das krystallisierte Bromid zerfließt an der Luft allmählich. In Wasser löst es sich zunächst klar auf, bald aber erfolgt, wie bei dem sirupösen Bromid, Hydrolyse, indem sich ein weißer, pulveriger Niederschlag von Betain bildet. Bei ca. 170° zersetzt sich das Bromid im Schmelzpunktröhrchen unter Dunkelfärbung.

a) 0.1056 g Subst.: 0.0721 g AgBr. — 0.0810 g Subst.: 0.0551 g AgBr.

b) 0.1134 g Subst.: 0.0784 g AgBr.

Ber. Br 29.20. Gef. Br a) 29.06, 28.95, b) 29.42.

7. Acrylsäure- α -pyridiniumbromid,
$$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{C} : \text{CH}_2 \\ \text{Br} \quad \text{COOH} \end{array}$$

Das Salz läßt sich aus Dibrombernsteinsäure, Brommaleinsäure, Bromfumarsäure, α, β -Dibrompropionsäure und α -Bromacrylsäure durch Erwärmen mit Pyridin darstellen; ferner entsteht es durch Erhitzen von Maleinsäure- α -pyridiniumbromid.

a) Darstellung aus Dibrombernsteinsäure. Wie weiter oben angegeben worden ist, entsteht beim Erwärmen von Dibrombernsteinsäure mit Pyridin ein Gemenge von Maleinsäure-pyridiniumbetain und Acrylsäure- α -pyridiniumbromid, aus welchem sich das Bromid mit wenig Wasser herauslösen läßt. Kocht man nun die wäßrige Lösung mit Tierkohle, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine fast farblose, krystallinische Masse, die nach dem Abpressen auf Ton aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an reinem Bromid beträgt aus 2.5 g Dibrombernsteinsäure nur 0.3 g.

Das Bromid bildet sich ferner beim Erhitzen von saurem dibrombernsteinsäurem Pyridin im Trockenschrank auf ca. 100°. Die Aufarbeitung der Masse entspricht ganz der des Reaktionsprodukts von Brommaleinsäure mit Pyridin (s. unter b).

b) Darstellung aus Brommaleinsäure und Bromfumarsäure. Man versetzt 1 g Brommaleinsäure oder Bromfumarsäure mit 0.6 g reinem Pyridin und erhitzt das Gemenge $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang im Trockenschrank auf 110°. Unter Kohlensäure-Entwicklung bildet sich eine braune Masse, welche nach dem Erkalten mit ganz wenig Bromwasserstoff verrieben und dann auf Ton abgepreßt wird. Ist der Rückstand nur schwach gefärbt, so wird er direkt aus heißem Eisessig umkrystallisiert; andernfalls wird er zunächst in wäßriger Lösung mit Tierkohle gekocht, aus dem Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbad wieder isoliert und dann erst in Eisessig gelöst.

c) Darstellung aus α, β -Dibrompropionsäure¹⁾. Wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Man löst 1 g pulverisierte α, β -Dibrompropionsäure in 0.8 g Pyridin und erwärmt die zunächst farblose Lösung ca. $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 110—120°. Unter Gasentwicklung bildet sich eine sirupöse, bräunlich gefärbte Masse, welche mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erwärmt wird. Hierbei geht der größte Teil des Reaktionsproduktes in Lösung. Man filtriert ab, läßt das Filtrat erkalten, preßt die ausgeschiedenen Krystalle auf Ton ab und krystallisiert sie mehrfach aus heißem Eisessig um. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 0.4 g. Diese Darstellungsmethode gibt die besten Resultate.

d) Darstellung aus σ -Bromacrylsäure²⁾. Man löst 1 g Bromacrylsäure in $\frac{1}{2}$ g Pyridin und erhitzt die Lösung vorsichtig ca. $\frac{1}{2}$ Stunde

¹⁾ Die Darstellungsmethoden c) und d) sind von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Schacht, ausgearbeitet worden; ebenso rühren die bezüglichen Analysen von ihm her. Pfeiffer.

²⁾ Die Darstellung der α -Bromacrylsäure erfolgte nach Wagner und Tollens (Ann. d. Chem. 171, 341 [1874]).

lang im Trockenschrank auf 100–120°; das Reaktionsprodukt arbeitet man nach den Angaben unter c) auf.

e) Darstellung aus Maleinsäure-pyridiniumbetain. Man dampft eine Lösung des Betains in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad zur Trockne ein und erhitzt den sirupösen Rückstand ca. 5 Stunden lang im Trockenschrank auf etwa 110°. Sobald die Kohlensäure-Entwicklung beendet ist, löst man die braun gefärbte Masse in Wasser, kocht die Lösung mit Tierkohle, filtriert, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus heißem Eisessig um.

Das Bromid bildet schöne, farblose Nadeln, die bei 216° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform. Setzt man zur wäßrigen Lösung Silbernitrat hinzu, so fällt quantitativ Bromsilber aus; H_2PtCl_6 gibt einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst, beim Erkalten wieder auskrystallisiert; mit K_2PtCl_6 entsteht eine krystallinische, gelbe Fällung, die leichter löslich in Wasser ist, als der H_2PtCl_6 -Niederschlag; $K_2Cr_2O_7$ gibt eine gelbe Fällung, $AuCl_3$ in der angesäuerten Lösung einen blutroten, fein krystallinischen Niederschlag; KBr , KJ und $(NH_4)_2SO_4$ fällen nicht.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd und filtriert, so entsteht ein neutrales, halogenfreies Filtrat, welches das Betain, $C_5H_5N-\overset{\cdot}{C}:CH_2$, enthält; es färbt sich beim

Ein dampfen auf dem Wasserbade rot; gibt man zur Lösung des Betains Bromwasserstoffsäure, so wird das Pyridiniumbromid wieder regeneriert.

In wäßriger Soda löst sich das Bromid sofort unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Mit Kalilauge gibt es eine gelbe bis orangefarbene Lösung, die sich bald blutrot färbt; hierbei bildet sich kein freies Pyridin, auch nicht beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit. Erwärmt man das Bromid mit Anilin oder wäßrigem Ammoniak, so tritt ebenfalls Rotfärbung auf. Eine verdünnte, wäßrige Lösung von Kaliumpermanganat wird durch das Bromid sofort entfärbt.

a) Substanz dargestellt aus Dibrom-bernsteinsäure.

0.1131 g Sbst.: 0.0934 g AgBr. — 0.1476 g Sbst.: 0.1196 g AgBr. — 0.1100 g Sbst.: 0.0892 g AgBr¹⁾. — 0.1215 g Sbst.: 0.0994 g AgBr²⁾. —

¹⁾ Halogen im Einschmelzrohr bestimmt, sonst immer durch direkte Fällung mit Silbernitrat.

²⁾ Diese Bromanalyse bezieht sich auf ein Produkt, welches durch Erhitzen von saurem dibrombernsteinsäurem Pyridin erhalten wurde.

0.1515 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0519 H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 0.1522 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.1079 g Sbst.: 0.1665 g CO₂. — 0.1911 g Sbst.: 0.0625 g H₂O. — 0.0935 g Sbst.: 5.1 ccm N (20.5°, 723 mm). — 0.1966 g Sbst.: 10.7 ccm N (19°, 722 mm). — 0.1065 g Sbst.: 6.0 ccm N (21°, 717 mm).

b) Substanz dargestellt aus Brom-maleinsäure.

0.2132 g Sbst.: 0.1723 g AgBr. — 0.0940 g Sbst.: 0.0780 g AgBr.

c) Substanz dargestellt aus Dibrom-propionsäure.

0.1014 g Sbst.: 0.0829 g AgBr.

d) Substanz dargestellt aus α -Brom-acrylsäure.

0.0969 g Sbst.: 0.0812 g AgBr.

e) Substanz dargestellt aus Maleinsäure-pyridiniumbetain.

0.0888 g Sbst.: 0.0727 g AgBr.

Ber. Br 34.78, N 6.09, C 41.74, H 3.50.

Gef. Br a) 35.14, 34.48, 34.51¹⁾, 34.81²⁾, b) 34.39, 35.31,

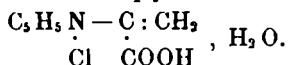
» » c) 34.79, d) 35.66, e) 34.84.

» N a) 6.03, 6.04, 6.17.

» C » 41.69, 41.76, 42.08.

» H » 3.83, 3.79, 3.66.

8. Acrylsäure- α -pyridiniumchlorid,



Man schüttelt eine wäßrige Lösung des Bromids der Reihe so lange mit einem Überschuß von feuchtem Silberoxyd, bis die bei Beginn der Reaktion milchig getrübe Flüssigkeit klar geworden ist. Dann filtriert man und säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an. Nachdem man geringe Mengen von ausgefälltem Chlorsilber entfernt hat, dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein und krystallisiert den etwas gefärbten Rückstand aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

Das Chlorid bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Sie enthalten 1 Mol. Wasser, welches schon bei 80—90° abgegeben wird; auch über Phosphorpentoxyd verwittern die Krystalle allmählich. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger gut löslich in Alkohol und Eisessig; in Äther und Ligroin löst es sich kaum. Seine wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat eine quantitative Fällung von Chlorsilber. Das Verhalten gegen Kalilauge entspricht dem des Bromids der Reihe.

¹⁾ und ²⁾ vergl. Fußnoten 1 und 2 auf vorhergehender Seite.

a) Lufttrockne Substanz (Monohydrat).

0.1289 g Sbst.: 0.0918 g AgCl. — 0.0706 g Sbst. verloren bei 110°
 0.0058 g H₂O. — 0.1735 g Sbst. verloren bei 80–90°: 0.0158 g H₂O.
 Ber. Cl 17.44, H₂O 8.84.
 Gef. • 17.61, • 8.22, 9.11.

b) Getrocknete Substanz (wasserfrei).

0.0640 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0496 g AgCl. — 0.1572 g Sbst.
 (bei 80–90° getrocknet): 0.1214 g AgCl.
 Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.16, 19.09.

9. Acrylsäure- α -pyridinium-chloroplatat, (C₈H₅NO₂)₂PtCl₄, 4 H₂O.

Man löst das Bromid der Reihe in Wasser und gibt zur Lösung einen Überschuß von K₂PtCl₆. Es scheiden sich bald gelbe, kleine Nadelchen ab, die mit 50-prozentigem Alkohol gewaschen werden. Das Salz färbt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur allmählich rotbraun; bei 196° zersetzt es sich völlig unter Aufschäumen. Es ist gut löslich in Wasser.

0.1000 g Sbst.: 0.0280 g Pt. — 0.0991 g Sbst.: 0.0272 g Pt. — 0.0830 g Sbst.: 0.0228 g Pt.
 Ber. Pt 27.50. Gef. Pt 28.00, 27.45, 27.47.

10. Acrylsäure- α -pyridinium-chloroplatat,
(C₈H₅NO₂)₂PtCl₆, 4 H₂O.

Man löst das Bromid der Reihe in Wasser und gibt etwas Salzsäure und dann einen geringen Überschuß von H₂PtCl₆ hinzu. Es entsteht eine reichliche, orangegelbe, kristallinische Fällung, die aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Das Salz bildet orangefarbene, glänzende Blättchen, die 4 Mol. Wasser enthalten, von denen ca. 2 Mol. bei 110° abgegeben werden. Bei 200° zersetzt sich das Salz unter Aufschäumen; es ist gut löslich in heißem Wasser, kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

a) Lufttrockne Substanz (Tetrahydrat).

0.0965 g Sbst.: 0.0242 g Pt. — 0.1008 g Sbst.: 0.0254 g Pt. — 0.0479 g Sbst. verloren bei 110°: 0.0023 g H₂O.
 Ber. Pt 25.00, 2 H₂O 4.62.
 Gef. » 25.08, 25.20, • 4.80.

b) Getrocknete Substanz (Dihydrat).

0.1036 g Sbst.: 0.0274 g Pt. — 0.0800 g Sbst.: 3.00 ccm N (21°, 717 mm).
 Ber. Pt 26.28, N 3.70.
 Gef. • 26.45, » 4.11.

11. Acrylsäure- α -pyridinium-pikrat, (C₈H₅NO₂)[O.C₆H₃(NO₂)₃].

Man versetzt eine Lösung des Bromids der Reihe in 50-prozentigem Alkohol mit einem Überschuß einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Es scheiden sich gelbgefärbte, radial angeordnete, lange Nadeln ab, die mit etwas Alkohol gewaschen werden. Das Salz schmilzt bei ca. 158° unter Zer-

setzung. Es ist gut löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

0.0700 g Sbst.: 9.50 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1612 g Sbst.: 21.45 ccm N (22°, 785 mm).

Ber. N 14.74. Gef. N 15.06, 14.89.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1910.

464. Fritz Reitzenstein und Wilhelm Breuning: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin, Bemerkung zur Arbeit: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α, γ, α' -Trioxypiperidins von Jul. Schenkel.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24 Oktober 1910.)

Bereits in ihrer ersten Abhandlung vermuteten Bucherer und Schenkel¹⁾ richtig, daß bei der Aufspaltung des Pyridin-Schwefligsäureesters mit Alkali neben Ammoniak das Auftreten einer fünfgliedrigen Kohlenstoffkette zu erwarten sei, die mit dem Zinckeschen Glutaconaldehyd, HO.CH:CH:CH:CH.CHO, identisch sein sollte. Der Beweis für diese Anschauung wurde damals nicht erbracht. Inzwischen ist es Jul. Schenkel²⁾ gelungen, aus dem hypothetischen Aldehyd das Zinckesche Dianilid zu isolieren. Hierzu erlauben wir uns zu bemerken, daß wir vor ca. 2 Jahren aus dem Pyridin-Schwefligsäureester durch geeignete Behandlung das Zinckesche Di-*p*-toluidid isolierten und identifizierten.

Die Einzelheiten sind in der Dissertation von Wilhelm Breuning, II. »Über die Aufspaltung des Pyridins«, Würzburg, 13. Mai 1909, S. 58, 79, niedergelegt.

Wir lassen hier die Angaben aus der Dissertation von Breuning (S. 79) folgen:

»Pyridin wurde mit Natriumbisulfit nach der Angabe von Bucherer und Schenkel 24 Stunden gekocht. In kleine Portionen des entstandenen labilen Esters wurde nun überschüssige Natronlauge gegeben. Dadurch schied sich ein hellgelbes Öl aus. Man ließ ungefähr 5 Minuten die Reaktionsmasse stehen und gab dann einen Überschuß einer alkoholischen Lösung von *p*-Toluidin hinzu. Es bildeten sich zwei Schichten. Das Gemenge erhitzte man nun kurze Zeit in einem Becherglas unter stetigem Umschütteln auf dem Wasserbad, bis

¹⁾ Diese Berichte 41, 1351 [1908].

²⁾ Diese Berichte 43, 2598 [1910].