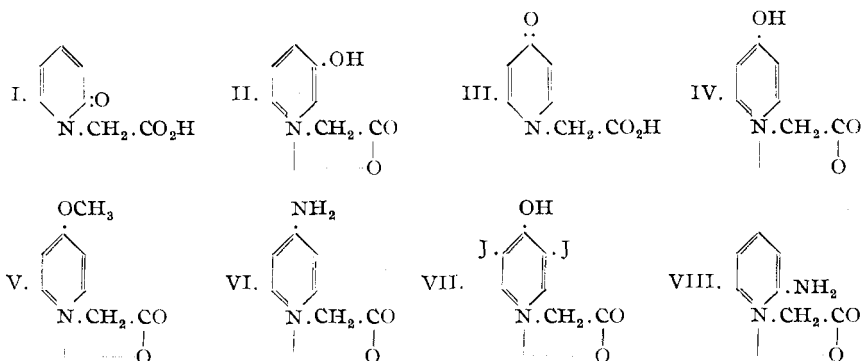


400. Alfred Kirpal und Franz Poisel: Über γ -Oxy-pyridin-betain.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Der eine von uns hat vor längerer Zeit zeigen können¹⁾, daß bei der Anlagerung von Chlor-essigsäure an α - und β -Oxy-pyridin mit nachfolgender Abspaltung von Chlorwasserstoff die Reaktion verschiedenartig verläuft; aus ersterem entsteht α -Pyridon-essigsäure (I), aus letzterem β -Oxy-pyridin-betain (II).



Die Fähigkeit des α - und γ -Oxy-pyridins, in zwei tautomeren Formen reagieren zu können, legt die Vermutung nahe eines gleichartigen Verhaltens der beiden Verbindungen gegenüber von Chlor-essigsäure. Wir haben jedoch mit Sicherheit festgestellt, daß nicht γ -Pyridon-essigsäure (III), sondern γ -Oxy-pyridin-betain (IV) entsteht. Der Beweis einer aromatisch gebundenen Hydroxyl-Gruppe wurde durch Darstellung eines Methyl-äthers (V) und Überführen desselben in γ -Amino-pyridin-betain (VI) erbracht, welch letzteres auch aus γ -Amino-pyridin und Chlor-essigsäure synthetisiert werden konnte. Das γ -Oxy- und γ -Amino-pyridin-betain zeigen alle charakteristischen Eigenschaften der Betaine.

Nach dem Gesagten wären für 3,5-Dijod-4-oxy-pyridin-*N*-essigsäure von Dohrn und Diedrich²⁾ sowie für das Pyridyl-glycin F. Reindels³⁾, die Betainformeln VII und VIII in Erwägung zu ziehen.

Die Anlagerung von Chlor-essigsäure an γ -Amino-pyridin erfolgt demnach am Ring-Stickstoff, ebenso dürfte diesem die Befähigung zur Salzbildung zukommen, die durch die Aminogruppe verstärkt wird. γ -Amino-pyridin ist eine einwertige Base und läßt sich als solche glatt titrieren. In der interessanten Abhandlung von O. A. Seide und A. J. Titow⁴⁾ werden die chemischen Eigenschaften des α -Amino-pyridins mit der Lage der Doppelbindungen im Pyridinkern in Beziehung gebracht.

Beschreibung der Versuche.

γ -Oxy-pyridin-betain: Eine schwach soda-alkalische Lösung gleicher Teile γ -Oxy-pyridin und Chlor-essigsäure wurde 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und bis zum Schluß der Reaktion durch zeit-

¹⁾ Kirpal, Monatsh. Chem. **29**, 471 [1908]; B. **57**, 1954 [1924].

²⁾ A. **494**, 284 [1932]; B. **57**, 1381 [1924].

³⁾ B. **57**, 1381 [1924].

⁴⁾ B. **69**, 1884 [1936].

weisen Zusatz von Soda schwach alkalisch erhalten. Nach dem Erkalten schied sich, bei vorsichtigem Ansäuern, das Betain in reichlichen Mengen ab. Aus heißem Wasser erhält man farblose kurze Prismen, die sich bei 270° unter Bräunung zersetzen. Das Betain ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, vereinigt sich sowohl mit Metalloxyden als auch mit Säuren und wirkt daher auf Metallsalze in wäßriger Lösung ein.

0.1022 g Sbst.: 8.1 ccm N (16°, 756 mm).

$C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.14.

0.2400 g Sbst. verbr. zur Neutralisation 15.1 ccm n_{10} -Lauge; ber. für eine einbasische Säure 15.1 ccm n_{10} -Lauge.

Beim Eindampfen einer Lösung des Betains in konz. Salzsäure erhält man das Chlorhydrat, das bei längerem Erhitzen auf 200° die angelagerte Salzsäure wieder abspaltet.

0.2570 g Sbst. verbr. zur Neutralisation 26.3 ccm n_{10} -Lauge und 13.2 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_7H_6O_3NCl$. Ber. 27 ccm n_{10} -Lauge und 13.5 ccm n_{10} -AgNO₃.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $C_5H_4(OH)N(Cl)(CH_2.CO_2H) + 2 NaOH = C_5H_4(ONa)N.CH_2-CO + NaCl + 2 H_2O$.



γ -Oxy-pyridin-betain-natrium wurde durch Neutralisation der wäßrigen Lösung des Betains mit Natronlauge dargestellt. In einem Arbeitsgang kann die Verbindung aus dem mit Soda neutralisierten Umsetzungsprodukt von γ -Oxy-pyridin und Chlor-essigsäure durch Eindampfen und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol gewonnen werden. Aus absol. Alkohol lange farblose Nadeln, die an der Luft rasch $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser aufnehmen und dann bei 122° schmelzen.

0.2775 g Sbst. ergaben bei 100° 0.0570 g H₂O.

$C_7H_6O_3NNa + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H₂O 20.44. Gef. H₂O 20.55.

0.1460 g Sbst.: 0.0464 g Na₂SO₄.

$C_7H_6O_3NNa + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. Na 10.45. Gef. Na 10.29.

γ -Oxy-pyridin-betain-silber wird aus der Natrium-Verbindung durch Ausfällen mit konz. Silbernitrat-Lösung gewonnen. Aus heißem Wasser farblose, glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Zers.-Pkt. 252°.

1.2042 g Sbst. ergaben bei 130° 0.0776 g H₂O.

$C_7H_5O_3NAg + H_2O$. Ber. H₂O 6.47. Gef. H₂O 6.45.

0.1567 g Sbst.: 0.1013 g Ag.

$C_7H_5O_3NAg + H_2O$. Ber. Ag 38.82. Gef. Ag 38.61.

γ -Methoxy-pyridin-betain: 2 g der getrockneten, fein gepulverten Silberverbindung wurden in 20 ccm absol. Methylalkohol suspendiert und nach Zusatz von 1.2 g Jodmethyl 24 Stdn., unter zeitweisem Umschütteln, bei einer Temperatur von 0—10° der Einwirkung überlassen. Von dem gebildeten Jodsilber wurde abfiltriert und die Lösung im Vak. über Kali zur Trockne gebracht. Der strahlige krystalline Rückstand ist nicht einheitlich; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol erhält man das gesuchte Produkt in großen prismatischen, wasserhaltigen Tafeln, die nach dem Trocknen bei 182° unter Zersetzung schmelzen.

0.1437 g Sbst. ergaben bei 100° getrocknet 0.0253 g H₂O.

$C_8H_9O_3N + 2 H_2O$. Ber. H₂O 17.74. Gef. H₂O 17.61.

0.2303 g Sbst.: 0.2600 g AgJ.

$C_8H_9O_3N + 2 H_2O$. Ber. OCH₃ 15.27. Gef. OCH₃ 14.90.

γ -Amino-pyridin-betain entsteht aus γ -Methoxy-pyridin-betain durch Einwirkung von konz. wäßrigen Ammoniak bei Zimmertemperatur und scheidet sich nach einigen Stunden aus der Lösung in prismatischen, wasserfreien Täfelchen ab. Es kann auch durch Einwirkung von Chlor-essigsäure auf γ -Amino-pyridin gewonnen werden. Zu diesem Zweck erhitzt man eine mit Soda neutralisierte wäßrige Lösung gleicher Teile beider 3 Stdn. zum Sieden, nach dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen des Betains ab. Aus heißem Wasser spitze Prismen oder Täfelchen. Zers.-Pkt. 315°.

0.1673 g Subst.: 26.8 ccm N (14°, 754 mm).

Ber. N 18.42. Gef. N 18.60.

Beim Kochen der Verbindung mit Kalilauge spaltet sich Ammoniak ab unter Bildung von γ -Oxy-pyridin-betain.

401. Hermann Leuchs und Klaus Tessmar: Über das dem Pseudo-strychnin analoge 9-Monoxo-brucin (Über Strychnos-Alkaloide XCVI. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. November 1937.)

Vor kurzem wurde berichtet¹⁾, daß man Strychnin $C_{21}H_{22}O_2N_2$ in Gegenwart von Cupritetramminsulfat durch Sauerstoffgas zu dem sog. *ps*-Strychnin $C_{21}H_{22}O_3N_2$ Warnats oxydieren kann. In derselben Weise gelang auch die Umwandlung von Brucin. Aber während beim Strychnin in 8-tägiger Reaktion 38.5% Ausbeute erzielt wurden, lieferte Brucin nach 25 Tage Schütteln nur 6% der bisher unbekanntenen Pseudobase $C_{23}H_{26}O_5N_2$. In einer Menge von 36% konnte es aber erhalten werden, als die Oxydation bei Gegenwart von Fehlingscher Lösung vorgenommen wurde. Dieses neue Verfahren wandelt auch das Strychnin erheblich schneller um, gibt allerdings dann ein schwieriger zu reinigendes Produkt.

Das Pseudo-brucin ließ sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Aceton von noch vorhandenem Brucin trennen. Es ist auch in heißem Wasser sehr schwer und in Chloroform nicht leicht löslich. Der Schmelzpunkt schwankt etwas: er liegt bei 258—263° bei dem Präparat aus Aceton und dem aus essigsaurer Lösung abgeschiedenen, bei 268° bei dem heiß mit Ammoniak gefällten. Bei den Drehungen in Chloroform war kaum ein Unterschied zu bemerken: sie waren — 100°/d bzw. — 96.5°/d. Anders als das *ps*-Strychnin scheint also diese Base nicht in verschiedenen Formen auszufallen. Auch beim Perchlorat wurde bisher nur das normale Salz $C_{23}H_{26}O_5N_2 \cdot HClO_4$ beobachtet.

Als Nebenprodukt entstanden ähnlich wie bei der Strychnin-Oxydation geringe Mengen des Brucin-aminoxids²⁾, das schon durch schweflige Säure zu Brucin reduziert wird. Diese Umwandlung erfuhr das *ps*-Brucin erst bei der Behandlung mit Zinkstaub in heißer Salzsäure. Der durch Aufnehmen des Monoxo-brucins entstandene Methyläther war leicht löslich und blieb amorph. Sonst wurden noch dargestellt eine Monobenzal-Verbindung und das nicht mehr basische *N*-Nitroso-*sek. ps*-brucin, das so bezeichnet wird, weil es sich nicht

¹⁾ H. Leuchs, B. 70, 1543 [1937].

²⁾ Da dieses Oxyd aus Brucin mit Wasserstoffperoxyd leicht erhalten wird, kann man in seinem Auftreten den Nachweis von H_2O_2 bei dieser Autoxydation sehen.