

# Über eine neue Darstellungsweise der $\gamma$ -Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben

von

Ludwig Ternájjó.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Die bisher üblichen Methoden zur Darstellung der Isonicotinsäure führen zu keinem befriedigenden Resultate, da einerseits die Ausbeuten zu gering sind, anderseits die Trennung der Isonicotinsäure von der sie stets in überwiegender Quantität begleitenden Nicotinsäure sehr schwierig vollkommen auszuführen ist.

Da mir die Aufgabe gestellt war, einzelne Derivate der  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure eingehender zu studieren, musste ich damit beginnen, die Methoden zur Darstellung dieser Säure durchzuprüfen. Die von R. Mayer<sup>1</sup> angegebene habe ich derart modificiert, dass ich statt Chinolin das hochsiedende Amylbenzoat in Anwendung brachte. Ebenso habe ich die von Hoogewerff und van Dorp<sup>2</sup> erwähnte Destillation der Cinchomeronsäure im Wasserstoffstrom wiederholt. Beide Methoden lieferten zwar positive, aber quantitativ wenig befriedigende Resultate.

Etwas günstiger gestaltete sich die Ausbeute beim Erhitzen von Cinchomeronsäure im Einschmelzrohre, mit einem 10% Anhydrid enthaltenden Eisessig durch drei Stunden auf 215° C.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1892), XIII, S. 351.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie (1880), Band 204, S. 113.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie (1882), III, S. 604.

Auch Pyridintricarbonsäure lieferte beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 210 bis 215° mit 10% Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig kleine Quantitäten einer Verbindung, deren Analysen und Schmelzpunkt, den ich bei 310° (uncorr.) fand, die Identität mit Isonicotinsäure bewiesen.

Die Arbeiten von Goldschmiedt und Strache,<sup>1</sup> besonders aber die von Strache<sup>2</sup> verfolgend, tauchte der Gedanke auf, die Isonicotinsäure frei von der sie stets begleitenden Nicotinsäure aus dem Ester der Cinchomeronsäure darzustellen, umsomehr als auch schon Strache die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die beim Erhitzen des Cinchomeronsäuremonoäthylesters in Nadeln sublimierende, gegen 300° schmelzende Substanz als Isonicotinsäure anzusprechen wäre.<sup>3</sup> Ist in der That die beim Erhitzen des Monomethylesters entstehende Substanz nur reine  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, so wäre damit die Constitution der Verbindung als ein  $\gamma$ -Methylester der Cinchomeronsäure sehr wahrscheinlich gemacht. Neuerdings hat Kirpal,<sup>4</sup> von anderen Gesichtspunkten ausgehend, dieselbe Stellung für diesen Ester in Anspruch genommen.

Durch einen Versuch konnte ich mich überzeugen, dass die Zersetzung des Cinchomeronsäuremethylesters durchaus nicht sehr glatt vor sich geht, und dass daher dieselbe selbst für den Fall, als dabei thatsächlich nur  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure entstünde, sich keineswegs als eine Methode zur Darstellung dieser Säure eignen würde.

Man konnte aber nun daran denken, diesen Säureester durch Überführen in ein Metallsalz für die Zersetzung geeigneter zu machen, und eben diesen Weg habe ich in der That mit gutem Erfolge eingeschlagen, indem ich durch trockene Destillation des Silbersalzes des Cinchomeronsäuremonomethylesters zu einer relativ guten Ausbeute an Isonicotinsäuremethylester gelangen konnte.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1889), X, S. 157.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie (1890), XI, S. 135.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie (1890), XI, S. 136.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie (1899), XX, S. 768.

Bevor ich aber über diese Methode berichte, möchte ich noch über die Beschaffung der Ausgangsmaterialien einige Mittheilungen machen, da mir auch hier die Angabe einiger kleiner Modificationen zum Zwecke der Erhöhung der Ausbeuten von Wichtigkeit erscheint. Zur Darstellung der Cinchomeronsäure habe ich als Ausgangsproduct das Chinin gewählt, umso mehr als, wie Weidel und Schmidt<sup>1</sup> bei einer früheren Arbeit nachgewiesen haben, bei der vorsichtigen Oxydation des Chinins mittels concentrirter Salpetersäure nur Cinchomeronsäure entsteht. Das Chininum purum (Braunschweiger) wurde ohne weitere Reinigung verwendet; es hatte einen geringen Wassergehalt von 0·787% und den Schmelzpunkt von 164° (uncorr.), während chemisch reines Chinin bei 172·8° schmilzt und wasserfrei ist.

Durch eine kleine Abänderung bei der Darstellung der Cinchomeronsäure erzielte ich eine weitaus bessere Ausbeute, als die von Weidel und Schmidt angegebene (28%) war.<sup>2</sup>

In einer circa 10 l fassenden tubulierten Retorte wurden 250 g gepulvertes Chinin in 6 kg concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·400) gelöst und nach Zugabe von 1500 g rother rauchender Salpetersäure im schwachen Sieden erhalten. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, mäßigt sich jedoch nach 15 bis 20 Stunden, und die Entwicklung brauner Dämpfe wird immer schwächer. Nach etwa 150stündigem, schwachem Sieden ist die Operation beendet, wobei die Chininlösung schwach weingelb und die überdestillierende Salpetersäure wasserhell geworden ist. Bei starkem Siedenlassen entstehen auf Kosten der Cinchomeronsäure nicht unansehnliche Mengen von Oxalsäure. Nach dem Abdestillieren der Salpetersäure wird die Lösung am Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, sodann mit heißem Wasser aufgenommen und auskrystallisieren gelassen. Die schwach grünlichgelb gefärbten Krystalle werden nach dem Absaugen an der Wasserluftpumpe unter Zuhilfenahme von verdünnter Salpetersäure in heißem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und einigemal umkry-

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1879), XII. S. 1146.

<sup>2</sup> Berl. Ber. (1879), XII, S. 1148.

stallisiert. Die so gereinigte Cinchomeronsäure hatte einen constanten Schmelzpunkt von  $246^\circ$  (uncorr.) und wurde in diesem Zustande weiter verarbeitet (Weidel und Schmidt: Schmelzpunkt  $249$  bis  $251^\circ$ ). Die Ausbeute betrug  $42\%$  vom angewandten Chinin.

Die gepulverte Cinchomeronsäure wurde nach den Angaben von Goldschmiedt und Strache<sup>1</sup> in das Anhydrid (Ausbeute  $65\%$  der theoretischen) und dieses in den sauren Methylester der Cinchomeronsäure umgewandelt. Ich erhielt so eine nahezu quantitative Ausbeute (bis  $98\%$ ) des constant bei  $154^\circ$  schmelzenden Esters. Die Elementaranalyse dieses Esters lieferte Zahlen, die mit den berechneten in guter Übereinstimmung stehen:

- I.  $0.1980\text{ g}$  Substanz, bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben  $0.3865\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0711\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.2074\text{ g}$  Substanz gaben bei der nach Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmung  $0.2645\text{ g}$  Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{COOCH}_3 \cdot \text{COOH}$
C . . . . .	53.23	—	53.04
H . . . . .	3.98	—	3.87
$\text{OCH}_3$ . . . .	—	16.82	17.12

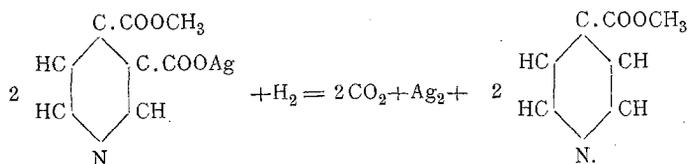
### Cinchomeronsäuremethylester-Silbersalz.

Zum Zwecke der Darstellung des Silbersalzes verfährt man am besten wie folgt: Der Ester wird in der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser gelöst, mit einer etwa siebenprocentigen titrierten Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und dann mit einem kleinen Überschusse von wässrigem Silbernitrat unter fortwährendem Umrühren gefällt. Der schneeweiße Niederschlag wird nach acht- bis zehnstündigem Stehen abfiltriert und bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction gewaschen. Bei

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1889), X, S. 157 und (1890), XI, S. 134.

100° getrocknet stellt das Salz zerrieben ein blendend weißes, luft- und lichtbeständiges Pulver dar, aus mikroskopisch kleinen Prismen und Täfelchen bestehend, welches ohne zu schmelzen sich zersetzt. Die Ausbeute ist sehr gut und erreicht nahezu 93% der Theorie.

Wird dieses Silbersalz im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich unter Abscheidung von kohligen Substanzen und Silber, indem sich unter Abspaltung von Kohlensäure Isonicotinsäuremethylester bildet, welcher sich dann im Vacuum destillieren lässt. Den chemischen Process bei der Bildung des Esters kann man durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Die Destillation wurde wie folgt ausgeführt: In ein circa 35 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 15 mm innerer Weite wurden je 20 g des Silbersalzes locker eingefüllt. Das Ende des Rohres war ausgezogen, in stumpfem Winkel nach abwärts gebogen und steckte in einem kleinen Dreikugelmühler, welcher mit der Vorlage in Verbindung stand. Außerdem wurden noch mehrere mit Methylalkohol gefüllte Waschflaschen vorgelegt, um die bei der Zersetzung entstehenden äußerst flüchtigen Dämpfe aufzufangen, wodurch ein erheblicher Verlust vermieden wurde. In dem vorderen Ende des schwerschmelzbaren Glasrohres steckte ein Capillarrohr, durch welches der ganze Apparat vorerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt wird. Beim Beginne der Operation wird der Apparat mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und evacuirt. Nach dem Evacuieren wird das Rohr vorsichtig und schwach erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit eine hellgelbe Flüssigkeit überdestilliert und die Vorlagen sich mit dichten, weißgelben bis braunen Dämpfen füllen, die durch den vorgelegten Alkohol absorbiert werden. Bei der bis zur schwachen Rothgluth fortgesetzten Destillation wird das Destillat dunkelfärbig bis

schwarz. Sobald die Entwicklung der Dämpfe aufhört, ist die Destillation beendet, und im Rohre selbst bleibt ein grauschwarzer, zerklüfteter, ziemlich harter, poröser Rückstand, aus kohligen Substanzen und fein vertheiltem Silber bestehend, zurück. Dieser Rückstand besitzt pyrophorische Eigenschaften, die er noch nach Monaten beibehält. Das in der ersten Vorlagflasche gesammelte Öl ist der noch nicht ganz reine

### Methylester der $\gamma$ -Pyridincarbonsäure.

Die vereinigten Flüssigkeiten aus den weiteren Vorlagflaschen gaben nach dem Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der mit dem rohen Ester vereinigt werden kann. Dieses Rohproduct wurde im Vacuum der Rectification unterworfen, wobei nach dreimaliger Wiederholung eine wasserklare, stark dispergierende, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten wurde, die bei 21 *mm* Druck constant bei 104° (uncorr.) siedet. Die Ausbeute an reinem Ester betrug über 58% der theoretischen.

Die Zahlen der Elementaranalyse und der Methoxylbestimmung stimmen mit den theoretisch geforderten vollkommen überein:

- I. 0·2047 *g* Substanz gaben 0·4618 *g* Kohlensäure und 0·1003 *g* Wasser.  
 II. 0·1798 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·3140 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4N \cdot COOCH_3$
	I.	II.	
C . . . . .	61·52	—	61·31
H . . . . .	5·42	—	5·11
OCH <sub>3</sub> . . . . .	—	23·03	22·62

Der Ester lässt sich auch bei gewöhnlichem Drucke unter minimaler Verfärbung und Zersetzung destillieren, wie das die mit einer bei 207 bis 209° übergegangenen Partie ausgeführte Methoxylbestimmung bestätigt:

0·2038 g Destillat gaben nach Zeisel 0·3477 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N.COOCH_3$
$OCH_3$ . . . .	22·51	22·62

Trotz dieses Befundes ist die Destillation bei gewöhnlichem Drucke nicht zu empfehlen, weil, abgesehen von der Bräunung, auch der Geruch des Destillats nicht mehr rein aromatisch, an Krauseminzen erinnernd ist, wie der des reinen Esters. Es lässt sich vielmehr durch den Geruch die Anwesenheit von Pyridin deutlich nachweisen.

Der  $\gamma$ -Pyridinmonocarbonsäuremethylester erstarrt bei circa  $1\cdot5^\circ$  (uncorr.) zu einer aus feinen, langen, weißen Nadeln bestehenden Krystallmasse; die zu Büscheln vereinigten Nadeln schmelzen dann bei circa  $8\cdot5^\circ$  (uncorr.). Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzol löslich. An der Luft verfärbt er sich, während er im Dunkeln monatelang unverändert haltbar ist.

### $\gamma$ -Pyridinmonocarbonsäure.

Die Verseifung des  $\gamma$ -Pyridinmonocarbonsäureesters geht bei Anwendung von einer 4 bis 5%igen Lösung von Ätzkali glatt vor sich und ist in 1 bis 2 Stunden vollendet, wobei der aromatische Geruch des Esters verschwindet. Nach der Verseifung wurde die Lösung in der Siedehitze mit essigsauerm Kupfer gefällt und der Niederschlag, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so aus Wasser gewonnenen, zumeist sternförmig gruppierten Krystallnadeln zeigten den Schmelzpunkt von  $310^\circ$  (uncorr.). Die Elementaranalyse lieferte das folgende Resultat:

0·1974 g bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben 0·4209 g Kohlen- säure und 0·0705 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4NCOOH$
C . . . . .	58·15	58·53
H . . . . .	3·96	4·06

Schon der Schmelzpunkt und die Analyse sprechen für die Identität dieser Säure mit der Isonicotinsäure. Die Säure liefert übrigens mit Bleizucker keinen Niederschlag und auch Eisenchlorid ruft in der Lösung keine Färbung hervor. Um aber die Identität sicher nachzuweisen, bediente ich mich des charakteristischen Platindoppelsalzes, welches auf gewöhnliche Weise in großen Krystallen erhalten werden kann. Das aus prachtvollen orangegelben Krystallen bestehende Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 110 bis 115° vollständig entweichen.

0·3680 g lufttrockene Substanz verloren bei 115° 0·0194 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	5·27	5·21

Die ausgeführte Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2493 g wasserfreie Substanz hinterlassen nach dem Glühen  
0·0739 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 \cdot HCl) + PtCl_4$
Pt . . . . .	29·64	29·77

Die beiden Analysen bestätigen die Formel:  $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ , wie sie bei der  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure beobachtet wurde. Die krystallographische Bestimmung des salzsauren Platindoppelsalzes der Isonicotinsäure, die Herr Hofrath v. Lang auszuführen die Güte hatte, bewies zum Überflusse, dass das Salz mit dem Platindoppelsalze der  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure identisch ist. Er berichtet darüber Folgendes:

»Die Messungen an den mir übergebenen Krystallen stimmen vollkommen mit den Angaben Brezinas für salzsaures Platinchlorid-Isonicotinsäure.<sup>1</sup> Es wurden an den

<sup>1</sup> Sitzungsber. der Wiener Akad., II. Abth., Bd. LXXX (1879), S. 5853.

Krystallen die Form (011) und die Fläche ( $\bar{2}\bar{1}1$ ) gefunden, welche von Brezina nicht angegeben sind«.

### Chlorhydrat des Isonicotinsäuremethylesters.

Analog den Verbindungen der Nicotin- und Picolinsäure habe ich auch hier einige dargestellt, um eine Parallele zwischen diesen Säuren ziehen zu können. So gibt der Isonicotinsäuremethylester eine schön krystallisierte Salzsäureverbindung, wenn man den Ester, in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure vermischt, im Vacuum über Calciumoxyd und concentrirter Schwefelsäure stehen lässt; es entstehen große weiße Krystalltafeln und Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser als analysenrein betrachtet werden können. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich bei  $257^\circ$  (uncorr.). Die directe Halogenbestimmung der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung ergab das folgende Resultat:

0·2440 g Substanz gaben 0·2057 g Chlorsilber.

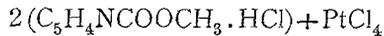
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4NCOOCH_3 + HCl$
Cl . . . . .	20·30	20·24

### Chlorplatinat des Isonicotinsäuremethylesters.

Dasselbe wird erhalten, wenn eine wässrige Lösung der Salzsäureverbindung des Isonicotinsäuremethylesters nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einer concentrirten Lösung (1:4) von Platinchlorid vermischt wird, oder der Ester mit der circa gleichen Menge Wasser und der doppelten Menge concentrirter Salzsäure versetzt, und ihm etwas über die berechnete Menge einer Platinchloridlösung hinzugefügt wird; kühlt man dabei das Gemisch auf etwa  $0^\circ$  ab, so schießen schon nach kurzer Zeit lange nadelförmige Krystalle, zu Büscheln vereinigt, hervor, die sich im Vacuum noch vermehren. Die aus salzsäurehaltigem Methylalkohol umkrystallisierten, prachtvoll glänzenden, orangerothen Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von  $174$  bis  $175^\circ$

(uncorr.). Die Platin- und Methoxylbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, die mit der Formel



im besten Einklange stehen:

I. 0·3006 g Substanz lieferten 0·0851 g Platin.

II. 0·3276 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2282 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$
Pt . . . . .	28·31	—	28·55
OCH <sub>3</sub> . . . . .	—	9·19	9·04

### Jodmethyladditionsproduct des Isonicotinsäuremethylesters.

Wie bei den Äthylestern der Nicotinsäure,<sup>1</sup> Picolinsäure<sup>2</sup> und Isonicotinsäure,<sup>3</sup> kann man die directe Anlagerung von Jodmethyl an das Stickstoffatom auch bei dem Methylester der Isonicotinsäure erzielen. Vermischt man unter Eiskühlung den Ester mit einem Überschusse von Jodmethyl, so scheiden sich aus der weinroth gewordenen Lösung plötzlich kleine ziegelrothe Krystalle aus, die, eine ziemlich feste Kruste bildend, an der Gefäßwand haften und sich auch nach weiterer Zugabe von Jodmethyl nicht auflösen. Wird nun das Reactionsproduct einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, hierauf das überschüssige Jodmethyl vollständig abdestilliert, so hinterbleibt ein ziegelrothes Krystallmehl, welches mit Wasser leicht eine schwachgelbe, opalisierende Lösung gibt. Das aus Wasser eingemal umkrystallisierte Jodmethyladditionsproduct bildet prachtvolle, scharlachrothe, lange Krystallnadeln und Prismen, die bei 179° (uncorr.) sich bräunen und bei 183 bis 184° (uncorr.) total zersetzen. Die directe Jodbestimmung und die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz gaben der Annahme entsprechende Zahlen:

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1895), XVI, S. 49.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 168.

<sup>3</sup> Bertelsmann, Inaug.-Dissert. Basel, 1895, S. 34.

- I. 0·2477 g Substanz gaben 0·2075 g Jodsilber.  
 II. 0·2319 g Substanz lieferten 0·2874 g Kohlensäure und  
 0·0762 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_4NCOOCH_3 \cdot J \cdot CH_3$
J . . . . .	45·27	—	45·52
C . . . . .	—	33·79	34·41
H . . . . .	—	3·65	3·58

Obige Formel wird auch durch die nach Herzig und Meyer<sup>1</sup> ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff neben Methoxyl bestätigt.

0·2174 g getrocknete Substanz gaben:

- I. bei der Methoxylbestimmung 0·1948 g Jodsilber;  
 II. bei der Methylbestimmung 0·1582 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	1 $CH_3$
$CH_3$ als $OCH_3$	5·72	—	5·37
$CH_3$ als $N \cdot CH_3$	—	4·64	

### Isonicotinsäuremethylbetaïn.

Das Betaïn kann sowohl aus dem Jodmethyl-, als auch aus dem Chlormethyladditionsproducte des Isonicotinsäureesters dargestellt werden. Man schüttelt die wässrige Lösung der genannten Additionsproducte mit frischgefälltem, feuchtem Silberoxyd so lange, bis eine Reaction auf Halogen in der wässrigen Lösung negativ ausfällt, und behandelt das Filtrat warm mit Schwefelwasserstoff, weil, wie es scheint, das Betaïn etwas Silber in Lösung hält. Nach dem Einengen am Wasserbade wird nochmals filtriert und liefert die wässrige Lösung, im Vacuum abgedunstet, schöne, glänzende, lange Krystallnadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 264°

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 622.

(uncorr.) unter totaler Zersetzung schmolzen. Das Methylbetaïn krystallisiert mit einem Molecül Krystallwasser, das bei  $105^\circ$  vollkommen entweicht:

0·2573 g im Vacuum zur Constanz getrocknete Substanz verloren bei  $105^\circ$  0·0296 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
$H_2O$ . . . . .	11·50	11·61

Das wasserfreie Betaïn ist äußerst hygroskopisch und kann infolge dessen nur in geschlossenen Gefäßen gewogen werden. Die Analyse der wasserfreien Substanz entspricht vollständig der Formel des Betaïns:

0·2277 g bei  $105^\circ$  getrocknetes Betaïn gaben 0·5145 g Kohlensäure und 0·1067 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2$
C . . . . .	61·62	61·31
H . . . . .	5·20	5·11

Dass es sich hier wirklich um eine betaïnartige Verbindung handelt, wird durch die nach J. Herzig und H. Meyer<sup>1</sup> ausgeführte, kombinierte Bestimmung des Methyls an Sauerstoff und Stickstoff bestätigt, da die erstere ganz negativ ausfiel, während die letztere die geforderte Zahl lieferte:

0·2058 g vacuumtrockene Substanz gaben bei der Methylbestimmung 0·3037 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
$CH_3$ an N gebunden . .	9·41	9·67

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 622.

Zur größeren Sicherheit wurde noch eine Analyse der wasserhältigen Substanz vorgenommen, welche folgendes Resultat lieferte:

0·2239 g vacuumtrockene Substanz gaben 0·4422 g Kohlensäure und 0·1196 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
C.....	53·86	54·19
H.....	5·93	5·81

Bertelsmann nimmt bei der Darstellung des Äthylbetaïns der Isonicotinsäure die intermediäre Bildung eines Silbersalzes des Äthoxyipyridylum- $\gamma$ -carbonsäureäthylesters an,<sup>1</sup> ohne aber irgend einen Beweis für dessen Existenz zu erbringen. In dem Falle des Methylbetaïns war die Ausscheidung von Schwefelsilber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff so gering, dass ich aus diesem Grunde das Vorhandensein eines ähnlich constituierten Salzes für nicht wahrscheinlich halten kann.

Das Methylbetaïn gibt auch ein Platindoppelsalz, wenn man die wässrige Lösung des Betaïns mit einem kleinen Überschusse an Platinchloridlösung gemengt im Vacuum der Krystallisation überlässt. Nach 12 bis 15 Stunden schießen riesige, über 2 cm lange Krystallnadeln und große Tafeln aus der Lösung, die, von der Mutterlauge befreit, mit wenig Alkohol gewaschen, nach dem Umkrystallisieren prachtvolle orangerothe Tafeln und Nadeln liefern. Die Messung der Krystalle hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte zu übernehmen, und berichtet hierüber Folgendes:

»Lange, glänzende Nadeln von licht gelbrother Färbung. Dieselben gehören dem triklinen Krystallsystem an. Außer den zur Längsrichtung parallelen Flächen (100), (010), ( $\bar{1}$ 10), von denen die erste vorherrscht, wurden noch die Flächen (001), (101), (011), ( $\bar{1}$  $\bar{1}$ 1) und ( $\bar{1}$  $\bar{2}$ 1) beobachtet. Für die krystallographischen Elemente wurde gefunden:

<sup>1</sup> Bertelsmann, Inaug.-Dissert. Basel, 1895, S. 38.

$$a : b : c = 0.7242 : 0.8439 : 1$$

$$bc = 92^\circ 20'$$

$$ca = 94^\circ 56'$$

$$ab = 102^\circ 14'.<$$

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen den aus der Formel  $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$  berechneten:

- I. 0.1986 g im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0.0553 g Platin.
- II. 0.2042 g im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei  $110^\circ$  0.0054 g Wasser.
- III. 0.2292 g im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei  $120^\circ$  0.0058 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt + H_2O$
Pt .....	27.84	—	—	27.75
H <sub>2</sub> O .....	—	2.64	2.53	2.55

0.2234 g bei  $110^\circ$  getrocknete, wasserfreie Substanz gaben nach dem Glühen 0.0634 g Platinrückstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt$
Pt .....	28.33	28.59

### Isonicotinsäureamid.

Der Methyl ester der Isonicotinsäure lässt sich in ziemlich guter Ausbeute mit Hilfe von Ammoniak in das entsprechende Säureamid überführen. Zur Darstellung des Amides wurden 15 g Isonicotinsäuremethylester mit 60 cm<sup>3</sup> einer methylalkoholischen Ammoniaklösung, die bei  $-10^\circ$  gesättigt war, 12 Stunden hindurch in einer Pfungst'schen Röhre einer Temperatur von 140 bis  $150^\circ$  ausgesetzt. Beim Öffnen der Röhre entweicht das überschüssige Ammoniak, und die gelbbraune Lösung

hinterließ nach dem Verdunsten am Wasserbade einen gelblichen Krystallkuchen. Dieser gab nach dem Entfärben mit Thierkohle als erste Ausscheidung eine geringe Menge von Krystallen, die bis  $270^\circ$  nicht schmolzen. Diese Fraction war wahrscheinlich Isonicotinsäure oder deren Ammonsalz, aber sie konnte leider wegen der geringen Menge nicht genau untersucht werden. Die überwiegende Menge aber bilden Krystallblättchen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol constant bei  $155.5$  bis  $156^\circ$  (uncorr.)<sup>1</sup> schmelzen. Schöne, perlmutterglänzende Blättchen werden erhalten, wenn man die Substanz, in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Benzol versetzt und ruhig der Krystallisation überlässt. Die Analyse ergab Werte, welche mit den aus der Formel  $C_5H_4.N.CO.NH_2$  berechneten im Einklange stehen:

0.2159 g Substanz, bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben 0.4635 g Kohlensäure und 0.1006 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6N_2O$
C .....	58.55	59.01
H .....	5.17	4.91

Zur Darstellung des  $\gamma$ -Amidopyridins aus dem Amid fehlte es mir an Material, so dass dieselbe unterbleiben musste.

Diese Arbeit war beim Tode meines hochverehrten Lehrers Prof. Weidel bereits vollendet, und die Publication derselben ist nur durch äußere Umstände verzögert worden.

Von der einschlägigen Dissertation von Bertelsmann habe ich erst nach der Vollendung der Arbeit erfahren.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank ausdrücken zu dürfen.

<sup>1</sup> Bertelsmann gibt beim Amid einen Schmelzpunkt von  $117^\circ$  an. Ich habe mich überzeugt, dass auch mit wässrigem Ammoniak ein Amid entsteht, welches einen Schmelzpunkt von  $155^\circ$  besitzt.