

4. Zur Erkennung eines in nur sehr geringer Menge vorliegenden Harzes, Gummiharzes o. ä.
 5. Zur Unterscheidung von Galbanum, Ammoniacum, Asa foetida, Sagapen.
 6. Zur quantitativen Bestimmung des Pflanzengummis in Gummiharzen.
 7. Zur Isolierung des ätherischen Oels aus Copaiva- und Gurjunbalsam.
 8. Zur Untersuchung des Copaivabalsams auf eine Verfälschung mit Gurjunbalsam oder Terpentin.
 9. Zur Prüfung des Perubalsams auf Rizinusöl, Copaiva- und Gurjunbalsam.
 10. Zur Untersuchung ätherischer Oele, besonders des Copaivaöls auf Verfälschung mit Gurjunbalsam.
 11. Zur Extraktion von Farbstoffen.
 12. Zur Darstellung von reinem Amylodextrin und Amylogen.
-

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

150. Ueber einige Abkömmlinge des α -Picolins.

Von Dr. Karl Feist¹⁾.

(Eingegangen den 15. II. 1902.)

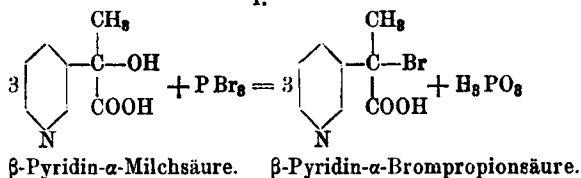
Im Jahre 1887 berichteten Hardy und Calmels²⁾, dass es ihnen gelungen sei, die Konstitution des Pilokarpins durch Abbau desselben zu ermitteln. Auf Grund dieser Beobachtungen gelang es jenen Forschern sogar, aus den bei diesem Abbau erhaltenen Körpern eine Base zurückzubilden, welche als „Pilokarpin“ angesprochen wurde. Es schien somit, die Richtigkeit jener Angaben vorausgesetzt, hierdurch eine Partialsynthese dieses Alkaloides realisiert zu sein.

Der Prozess sollte dabei in der Hauptsache in folgender Weise verlaufen:

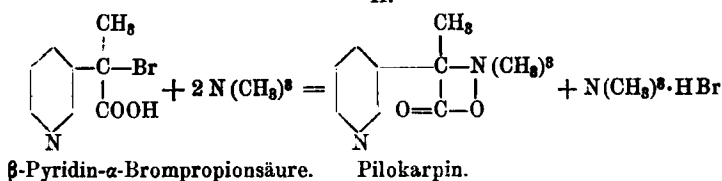
¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation Marburg 1901.

²⁾ Compt. rend. 105, 68.

I.



II.



Die Angaben von Hardy und Calmels sind jedoch später stark in Zweifel gezogen, sodass das Pilokarpin, namentlich unter Berücksichtigung der neuesten Arbeiten von Jowett und von Pinner und Kohlhammer, nicht mehr zu den künstlich dargestellten Alkaloiden gerechnet werden kann.

Angeregt durch die Arbeiten von Hardy und Calmels, wurde bereits von P. Knudsen¹⁾ versucht, durch Einwirkung von Trimethylamin auf Picolin- α -Brompropionsäure zu einem Körper zu gelangen, der sich vom Pilokarpin nur durch einen Mehrgehalt einer CH_3 -Gruppe im Pyridinkern unterschied. Diese Versuche waren jedoch insofern von negativem Erfolg, als hierbei nur eine sehr leicht zersetzliche Base resultierte, die anscheinend keine Betainbindung enthielt, und somit zu dem Pilokarpin von Hardy und Calmels nicht in Beziehung stehen konnte. Wenn auch die Versuche von P. Knudsen nicht zu dem gewünschten Resultate führten, so war doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, unter Anwendung eines noch einfacheren Pyridinderivates zu einem dem Pilokarpin nahestehenden Betain zu gelangen.

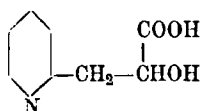
A. Einhorn²⁾ stellte ein Additionsprodukt des Chlorals mit α -Picolin, das Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropan dar, das er einerseits in Pyridyl- α -Milchsäure, andererseits in Pyridylacrylsäure und diese weiter in Pyridyl- β -Brompropionsäure überführte. Wenn es gelang, aus der Pyridyl- α -Milchsäure eine Pyridyl- α -Brompropionsäure darzustellen und diese sowohl, wie auch die bereits von Einhorn dargestellte Pyridyl- β -Brompropionsäure mit Trimethylamin unter geeigneten Bedingungen in Reaktion zu setzen, so war bei normalem Reaktionsverlauf die Möglichkeit gegeben, zu zwei Körpern zu ge-

¹⁾ Ber. 28, 1762.

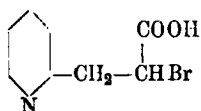
²⁾ Ann. d. Chem. 265, 208.

langen, die zu dem Pilocarpin in Beziehung stehen, bezüglich mit diesem isomer sein mussten.

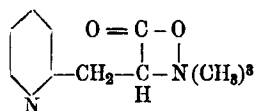
Die Beziehungen der in Frage kommenden Körper lassen sich folgendermaßen veranschaulichen:



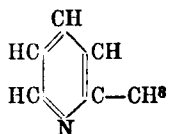
Pyridyl- α -Milchsäure.



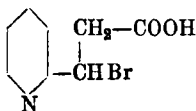
Pyridyl- α -Brompropionsäure.



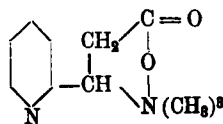
α -Betain.



α -Picolin.



Pyridyl- β -Brompropionsäure.



β -Betain.

Es war ferner naheliegend, die Einhorn'sche Reaktion, welche sich zwischen α -Picolin und Chloral, unter Bildung eines gut krystallisierbaren und sehr reaktionsfähigen Körpers vollzieht, auch auf andere Aldehyde auszudehnen, umsomehr, als bereits Ladenburg¹⁾ konstatierte, dass sich α -Picolin mit Aldehyden leicht zu Kondensationsprodukten vereinigt. Bei letzteren Versuchen sollte ferner ermittelt werden, in wieweit die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde durch die Anwesenheit elektronegativer Gruppen auf α -Picolin beeinflusst, bezüglich erhöht wird (s. II. Teil, Heft IV).

Dies waren die Gesichtspunkte, die Herrn Geh. Rat E. Schmidt leiteten, als er mich zur Ausführung dieser Arbeit veranlasste.

Das zu den nachstehenden Versuchen dienende α -Picolin wurde als Picolin von Th. Schuchardt-Görlitz bezogen und daraus durch fraktionierte Destillation gewonnen, wobei die zwischen 128 und 134° übergelenden Anteile als α -Picolin Verwendung fanden. Wenn auch natürlich auf diese Weise kein reines α -Picolin erhalten wurde, so genügte es doch vollkommen für vorliegende Zwecke.

Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropan: $C_5H_4N - CH_2 - CHOH - CCl_3$.

Bevor ich die Gewinnung einer grösseren Menge des Additionsproduktes von α -Picolin und Chloral in Angriff nahm, suchte ich mich über den Reaktionsverlauf zu orientieren, indem ich zuerst eine geringe Menge darzustellen versuchte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 8.

Ich löste nach den Angaben von Einhorn zu diesem Zwecke 10 ccm α -Picolin in 35 ccm Amylacetat, setzte 9 ccm Chloral hinzu und erhitzte 10—12 Stunden lang im Paraffinbade auf 140—150° unter Rückflusskühlung. Die Flüssigkeit trennte ich hierauf von den ausgeschiedenen schwarzen Massen, schüttelte sie einigemal mit salzsäurehaltigem Wasser aus und kochte die vereinigten Ausschüttelungen einige Stunden lang mit frisch geglühter Tierkohle. Ein Entfärben des Reaktionsproduktes wurde jedoch durch diese Behandlung mit Tierkohle nicht erreicht; die Flüssigkeit war nahezu unverändert geblieben.

Nach dem Eindunsten der Flüssigkeit und Stehenlassen hatten sich reichliche Mengen von Krystallkrusten ausgeschieden, die ich durch Absaugen von der Mutterlauge trennte. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen weitere Krystallisationen erhalten. Die Krystallkrusten zerkleinerte ich und presste sie zwischen Thontellern.

Die schwarzen Massen, die sich aus der Amylacetatlösung ausgeschieden hatten, zog ich getrennt mit salzsäurehaltigem Wasser aus und versuchte diese schwarzgefärbte Lösung ebenfalls durch Tierkohle zu entfärben, aber auch diese Lösung blieb vollkommen unverändert. Nach dem Eindunsten und längerem Stehen resultierten jedoch auch hier Krystallkrusten, die allerdings stark gefärbt waren.

Die zwischen Thontellern getrocknete erste Krystallisation suchte ich nun nach Angabe von Einhorn in absolutem Alkohol zu lösen. Es löste sich jedoch, selbst beim Kochen am Rückflusskühler, nur eine kleine Menge davon auf; die Hauptmenge blieb ungelöst. Auf Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure fand jedoch Lösung bis auf einen kleinen Rückstand statt.

Dieses eigentümliche Verhalten des Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropans findet vielleicht dadurch eine Erklärung, dass unter dem Einflusse des siedenden absoluten Alkohols Salzsäure abgespalten und infolgedessen ein in absolutem Alkohol schwer lösliches Salz gebildet wird.

Die nach Zusatz von Salzsäure erhaltene, heiss filtrierte Lösung schied beim Erkalten reichliche Mengen farbloser Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt wurden.

Die lufttrockenen Krystalle schmolzen bei 199—200° unter Zersetzung, nach Einhorn bei 201—202°.

Das aus den schwarzen Krusten erhaltene braunschwarze Salz krystallisierte ich ebenfalls aus salzsäurehaltigem Alkohol um und erhielt auch hier ein ziemlich reines Material, das für die weiteren Zwecke direkt verwendbar war.

Da ein Behandeln mit Tierkohle nur wenig genutzt hatte, so versuchte ich die letzten Mutterlaugen durch Behandeln mit Bleiacetat zu reinigen.

Ich versetzte zu dem Zwecke die dunkelen Mutterlauge, aus denen nichts mehr auskrystallisieren wollte, nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, mit soviel Bleiacetatlösung, bis nichts mehr ausfiel, filtrierte das ausgeschiedene Chlorblei ab und entbleite die Flüssigkeit durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff. Die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung, die nur noch wenig gefärbt war, versetzte ich mit einer genügenden Menge Salzsäure und dampfte sie auf ein kleines Volumen ein. Nach längerem Stehen resultierten auch hier noch beträchtliche Mengen von krystallisierten Massen.

Nach diesen Erfahrungen stellte ich nun weitere Mengen des Additionsproduktes dar, indem ich jedesmal 48,5 g α -Picolin, 153,5 g Amylacetat und 67,5 g Chloral anwandte. Noch grössere Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen, empfahl sich nicht, da sich dann allzu beträchtliche Mengen von verkohlter Substanz ausschieden.

Das nach obigen Angaben gewonnene Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropan entsprach sowohl in den Eigenschaften, wie auch in der Zusammensetzung den Angaben von Einhorn, wie folgende Analysen zeigen:

0,2588 g lieferten beim Verbrennen im Bleichromatrohr 0,3368 g CO_2 und 0,0848 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOCl}_3 \cdot \text{HCl}$:
H	3,64 %	3,57 %
C	35,09 %	34,66 %

Das als HCl vorhandene Chlor liess sich direkt bestimmen; ich führte die Bestimmung desselben sowohl maß-, wie auch gewichtsanalytisch aus.

Gewichtsanalytisch lieferten 0,2102 g des Salzes 0,1089 g AgCl = 0,02694 g Cl = 12,81 % Cl. Maßanalytisch fand ich 12,95 % Cl.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOCl}_3 \cdot \text{HCl}$:
1. gewichtsanalytisch:	Cl 12,81 %	
2. maßanalytisch:	Cl 12,95 %	12,81 %

Zur Bestimmung des gesamten Chlors führte ich eine Bestimmung nach Carius aus und erhitze dabei das Rohr 6 Stunden lang auf 200—210°; 0,204 g Substanz lieferten 0,42 g AgCl .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NOCl}_3 \cdot \text{HCl}$:
Cl	50,93 %	51,2 %

Aus dem erhaltenen Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropan suchte ich, da bezüglich Angaben hierüber bisher nicht vorlagen, folgende Doppelsalze darzustellen: Gold-, Platin- und Quecksilbersalz und Pikrat.

Goldsalz. Zur Darstellung des Goldsalzes löste ich 0,5 g des salzsauren Salzes in wenig Wasser, säuerte mit Salzsäure an und setzte eine genügende Menge Goldchloridlösung hinzu. Es entstand hierbei eine geringe Trübung, die bei gelindem Erwärmen wieder

verschwand. Nach einigem Stehen hatten sich schöne gelbe, prismatische Krystalle gebildet, die ich durch Absaugen von der Mutterlauge trennte. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle lag bei 152° .

0,2582 g verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0884 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8NOCl_3 \cdot HCl, AuCl_3$:
Au 34,23 %	33,89 %.

Platinsalz. Das Platinsalz wurde in derselben Weise wie das Goldsalz erhalten und resultierte in braunroten, säulenförmigen Krystallen.

0,200 g des Salzes verloren bei 100° 0,0062 g und lieferten 0,042 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $[(C_8H_8NOCl_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O]$:
Pt 21,00 %	21,15 %
H ₂ O 3,10 „	2,92 „

Pikrat. Ein Vorversuch hatte gezeigt, dass man am besten die freie Base zur Darstellung des Pikrats verwendet. Ich löste daher dieselbe in Alkohol und versetzte diese Lösung mit der Lösung einer berechneten Menge Pikrinsäure. Nach einigem Stehen hatten sich schöne lange, nadelförmige Krystalle gebildet, die lufttrocken bei 167° schmolzen.

Die Chlorbestimmung des Pikrats nach Carius bei $200-210^{\circ}$ ergab: 0,213 g lieferten 0,1946 g AgCl = 0,0481 g Cl.

Gefunden:	Berechnet für $[C_8H_8NOCl_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH]$:
Cl 22,58 %	22,68 %.

Quecksilbersalz. Die Lösung des Ausgangsmaterials in salzsäurehaltigem Wasser, mit einem Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung versetzt, lieferte beim freiwilligen Verdunsten vierseitige, quadratische, schön ausgebildete Täfelchen, die bei 148° schmolzen.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte das Salz die Eigentümlichkeit, dass es bereits bei 80° zu sintern begann, aber erst bei 148° vollständig geschmolzen war.

0,2723 g lieferten 0,1797 g HgS = 0,17 g Hg = 62,43 % Hg und 0,2503 g AgCl = 0,0619 g Cl = 22,73 % Cl.

Diese Werte würden annähernd für ein Salz von folgender Zusammensetzung stimmen: $(C_8H_8NOCl_3 + 5HgCl_2)$.

Um noch eine grössere Gewissheit für diese aussergewöhnliche Zusammensetzung zu bekommen, krystallisierte ich das Salz, das in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich war, aus verdünntem Alkohol um. Die Form des hierbei erhaltenen Salzes war eine wesentlich andere, als die des aus Wasser krystallisierten; es bildete strahlige federbartartige zusammenhängende Krystalldrüsen.

Beim Schmelzen zeigte das Salz dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende; bei 148—149° war es vollständig geschmolzen.

0,1993 g des Salzes lieferten 0,1442 g HgS und 0,1807 g AgCl.

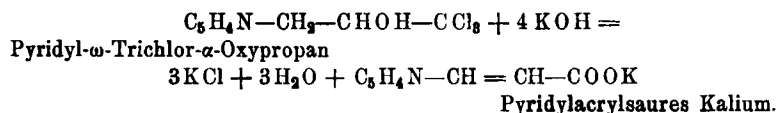
Gefunden:			Berechnet für
I.		II.	($C_8H_8NOCl_3 + 5 HgCl_2$):
Hg	62,43 %	62,36 %	62,6 %
Cl	22,73 „	22,42 „	22,206 „

Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wird das Hydrochlorid des Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropans nur in die freie Base übergeführt: sechseitige, bei 83—84° schmelzende Tafeln. Einhorn giebt den Schmelzpunkt zu 86—87° an. Die gleiche Reaktion findet auch bei Einwirkung von Anilin bei 100° statt. Dagegen konnte bei der Einwirkung von starkem wässerigen Ammoniak bei 100° kein glatter Reaktionsverlauf konstatiert werden.

Die Versuche, die Verbindung $C_8H_8NOCl_3$ zu $C_8H_8NOH_3$ zu reduzieren, ergaben nur negative Resultate.

Pyridylacrylsäure: $C_6H_4N-CH=CH-CO \cdot OH$.

Die Darstellung der Pyridylacrylsäure geschah nach den Angaben von Einhorn¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Hydrochlorid des Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropans:



Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich die Pyridylacrylsäure in farblosen, feinen Nadelchen, die bei 200° unter Zersetzung schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2181 g lieferten 0,0982 g H_2O und 0,5188 g CO_2 , entsprechend 5,00 % H und 64,9 % C.

Diese Zusammensetzung entspricht aber nicht dem erwarteten salzsauren Salze, sondern der freien Pyridylacrylsäure; es hatte hier ebenfalls, wie auch die Reaktion bestätigte, beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol eine Abspaltung von Chlorwasserstoff stattgefunden, das gleiche Verhalten, welches sich schon beim Ausgangsmaterial gezeigt hatte. Der gefundene Schmelzpunkt 200° stimmte auch mit dem von Einhorn für die freie Pyridylacrylsäure angegebenen überein.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 222.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pyridylacrylsäure. (Pyridylpropionsäure).

Entsprechend der Bildung von Pyridyl- β -Brompropionsäure durch Behandeln von Pyridylacrylsäure mit Bromwasserstoff, war zu vermuten, dass sich beim Behandeln derselben mit Jodwasserstoff ein entsprechendes Jodwasserstoffadditionsprodukt bilden würde.

Zur Prüfung dieser Annahme brachte ich 1 g freie Pyridylacrylsäure und 3 g bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure in einem Fläschchen zusammen und liess die Mischung unter bisweiligem Umschütteln 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit trennte ich die ausgeschiedene krystallinische Masse von der Flüssigkeit, trocknete dieselbe und bestimmte den Schmelzpunkt; derselbe lag bei 186°, wobei Zersetzung eintrat.

Da Umkrystallisationsversuche zu keinem befriedigenden Resultate führten, so versuchte ich das Reaktionsprodukt durch Ausziehen mit wenig Alkohol zu reinigen. Es sah alsdann wesentlich heller aus und schmolz erst bei 196—197°, wobei ebenfalls Zersetzung eintrat; über 170° erhitzt hatte sich das Jodid bereits schwarz gefärbt.

0,1884 g der Verbindung lieferten 0,1561 g AgJ = 0,08436 g J = 45,74 % J.

Dieses Resultat lehrt, dass bei der Einwirkung von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf Pyridylacrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur jodwasserstoffsäure Pyridylacrylsäure gebildet wird; letztere enthält 45,85% J. Anders verläuft die Reaktion bei erhöhter Temperatur, wobei der Jodwasserstoff die Pyridylacrylsäure glatt zu Pyridylpropionsäure reduziert. Der Vorgang entspricht somit dem, welchen Koenigs¹⁾ bei der Ueberführung von α -Chinolyacrylsäure in α -Chinolypropionsäure beobachtete.

5 g freie Pyridylacrylsäure wurden mit 20 ccm Eisessig, 35 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und 1 g roten Phosphors in einem Rundkolben 10 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht. Das Reaktionsprodukt dampfte ich alsdann zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf und behandelte die Lösung mit Chlorsilber. Als alles Jod durch Chlor ersetzt war, filtrierte ich ab und dunstete das Filtrat zur Sirupkonsistenz ein. Die eingedampfte Masse nahm ich mit Ammoniak auf, dampfte wieder ein, verdünnte mit Wasser, um nochmals einzudampfen. Als alles Ammoniak entfernt war, zog ich den trockenen Rückstand mit heissem Aceton wiederholt aus, dunstete die filtrierten Auszüge zur Trockne ein und krystallisierte den Rückstand aus Benzol um.

¹⁾ Ber. 33, 220.

Ich erhielt auf die Weise einen feinkrystallinischen, rein weissen Körper, der bei 141° zu einer klaren Flüssigkeit schmolz. Die Verbindung erwies sich als leichtlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des erhaltenen Körpers führte ich eine Elementaranalyse aus, und zwar wandte ich dazu die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz an.

0,1723 g verloren über Schwefelsäure nichts und lieferten 0,0902 g H_2O und 0,403 g CO_2 .

Gefunden: Berechnet für $C_5H_4N-C_2H_4COOH$:

H	5,81%	5,99%
C	63,84 „	63,57 „

Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Verbindung zeigen, dass eine Reaktion im gewünschten Sinne eingetreten und die bisher nicht bekannte α -Pyridylpropionsäure gebildet ist. Zur weiteren Charakterisierung des erhaltenen Körpers suchte ich noch ein Gold- und Platinsalz desselben darzustellen.

Goldsalz. Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer ziemlich konzentrierten salzsauren Lösung der α -Pyridylpropionsäure schied sich bald ein gelbes, fein krystallinisches Golddoppelsalz aus. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnteren Lösung erhielt ich es in schönen durchsichtigen und rechtwinkeligen Tafeln, die bei 164° schmolzen.

0,206 g verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0827 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_5H_4N-C_2H_4COOH \cdot HCl \cdot AuCl_3$:

Au	40,14%	40,12%
----	--------	--------

0,1860 g trockenes Salz lieferten 0,0394 g H_2O , 0,1357 g CO_2 und 0,0754 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_5H_4N-C_2H_4COOH \cdot HCl \cdot AuCl_3$:

H	2,35%	2,03%
C	19,85 „	19,55 „
Au	40,53 „	40,12 „

Platinsalz. Das Platinsalz der α -Pyridylpropionsäure resultiert in grossen, flachen, mehrseitigen Tafeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Ich erhielt dasselbe durch Zusatz von Platinchlorid zu einer nicht zu konzentrierten, wässrigen und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der α -Pyridylpropionsäure. Nach einigem Stehen schied sich das oben beschriebene Salz aus.

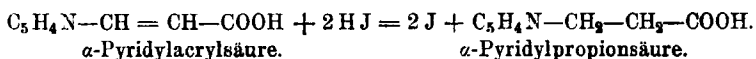
0,1952 g verloren bei 100° 0,010 g H_2O .

0,1852 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,051 g Pt.

Gefunden: Berechnet für $[(C_5H_4N-C_2H_4 \cdot COOH \cdot HCl)^2PtCl_4 + 2H_2O]$:

H_2O	5,12%	4,81%
Pt	27,54 „	27,38 „

Aus diesen Daten geht hervor, dass sich die α -Pyridylacrylsäure bezüglich ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoffsäure an die Seite der α -Chinolyacrylsäure stellt. Die Ueberführung der Pyridylacrylsäure in Pyridylpropionsäure ist in folgender Weise zu denken:



Pyridyl- β -Brompropionsäure: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung brachte ich nach Angaben von Einhorn (l. c.) 10 g salzsaure Pyridylacrylsäure mit 20 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig zusammen und erhitze das Gemisch im geschlossenen Rohre im siedenden Wasserbade unter bisweiligem Umschütteln. Nach mehrstündigem Erhitzen blieb der Rohrinhalt nach dem Erkalten sirupartig flüssig. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur ein geringer Druck. Den Rohrinhalt dunstete ich darauf auf dem Dampfbade ein, wobei eine krystallinische Masse hinterblieb. Zur Identifizierung des Reaktionsproduktes trocknete ich eine kleine Menge desselben vollständig und ermittelte den Schmelzpunkt. Derselbe lag bei 200°.

Das Goldsalz, das ich nach dem Umsetzen mit Chlorsilber aus diesem Produkte darstellte, bildete gelbe Krystallnadeln, die bei 193° schmolzen. 0,2628 g lieferten 0,1048 g Au = 39,878 % Au.

Dem Goldsalze der Pyridylacrylsäure entsprechen 40,22 % Au. Der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes, wie auch der des daraus dargestellten Golddoppelsalzes, sowie dessen Zusammensetzung zeigten, dass der vorliegende Körper nur unveränderte Pyridylacrylsäure war; es musste daher beim Eindampfen wieder eine Abspaltung von Bromwasserstoff und infolgedessen eine Rückbildung von Pyridylacrylsäure stattgefunden haben. Nach diesen Erfahrungen liess ich den auch nach eintägigem Stehen flüssig gebliebenen Rohrinhalt in einer offenen Schale freiwillig verdunsten. Schon nach kurzer Zeit schieden sich strahlig krystallinische Massen aus. Letztere schmolzen nach dem Trocknen zwischen Thonplatten bei 163—164°; gleich darauf fand ein Aufschäumen statt und die Masse wurde wieder undurchsichtig; bei 220° fand dann erneutes Schmelzen unter Zersetzung statt. Anscheinend fand also bei 163—164°, dem Schmelzpunkte der Pyridyl- β -Brompropionsäure nach Einhorn, eine Abspaltung von Bromwasserstoff statt, infolgedessen blieb bromwasserstoffsäure Pyridylacrylsäure zurück, die nach Einhorn bei 220° schmilzt.

Zur weiteren Reinigung krystallisierte ich das bei 163—164° schmelzende Reaktionsprodukt aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig,

worin es nur mässig leicht löslich war, um; dasselbe resultierte hierdurch in feinen, flachen, farblosen Nadeln.

0,2971 g dieses Körpers lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,3515 g AgBr = 50,35 % Br. Bromwasserstoffsäure Pyridyl- β -Brompropionsäure würde 51,40 % Br enthalten.

Einen Teil dieser Pyridyl- β -Brompropionsäure löste ich nun in wenig bromwasserstoffhaltigem Wasser und liess die Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Bald krystallisierte auch hier ein vollständig farbloses Produkt aus, das ich sammelte und wiederum zu einer Brombestimmung, in derselben Weise wie vorher, verwandte.

0,2168 g desselben lieferten dabei 0,2603 g AgBr = 50,80 % Br.

Auch in diesem Falle war somit der Bromgehalt noch zu niedrig gefunden worden, es war daher zu vermuten, dass unter diesen Bedingungen nicht alles Brom gefällt wurde. Infolgedessen führte ich nun eine weitere Brombestimmung nach Carius aus:

0,1931 g Substanz lieferten 0,2321 g AgBr.

Gefunden: Berechnet für $C_5H_4N-CHBr-CH_2-COOH \cdot HBr$:
 Br 51,27 % 51,40 %

Es ergibt sich aus obigen Daten, dass der an die Pyridylacrylsäure angelagerte Bromwasserstoff nur lose gebunden ist, sodass derselbe beim Erhitzen leicht wieder abgespalten wird. Diese lose Bindung des Bromwasserstoffs erklärt es auch, dass das Brom fast quantitativ durch Silbernitrat direkt fällbar ist; eine kleine Menge des Broms entzieht sich hierbei, wie die Analysen zeigen, der Einwirkung.

Um zu ermitteln, welche Verbindung bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Pyridyl- β -Brompropionsäure gebildet wird, befreite ich die von den direkten Brombestimmungen stammenden Filtrate durch Zusatz von Salzsäure zunächst vom überschüssigen Silber, stimpfte das Filtrat mit Ammoniak ab und dampfte es zur Trockne ein. Den trockenen Rückstand zog ich zur Abscheidung des Chlorammoniums mit absolutem Alkohol aus und dampfte von neuem ein, um den verbleibenden Rückstand abermals mit absolutem Alkohol auszu ziehen. Nachdem ich diesen Prozess einigemale wiederholt hatte, und die Hauptmenge des Chlorammoniums entfernt war, säuerte ich mit Salzsäure schwach an und versetzte einen Teil der Flüssigkeit, zur Isolierung von etwa gebildeter Pyridyl- β -Milchsäure, mit schwach ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, die, wie Einhorn¹⁾ angiebt, unter diesen Bedingungen ein schwer lösliches Kupfersalz giebt. Nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 231.

mehrtägigem Stehen in einer offenen Schale hatte jedoch keinerlei Abscheidung eines Salzes stattgefunden.

Den anderen Teil der schwach salzsauren Flüssigkeit versetzte ich mit Goldchlorid und liess die klare Lösung über Schwefelsäure stehen. Nach einiger Zeit hatten sich drusig gruppierte, kompakte Krystalle ausgeschieden, die bei 174° schmolzen.

0,2513 g lieferten 0,0953 g Au = 37,92 % Au. Das Goldsalz einer Pyridyl- β -Milchsäure enthält 38,82 % Au.

Wenn auch der gefundene Wert nicht genau für das Goldsalz einer Pyridylmilchsäure stimmt, so scheint doch bei der Einwirkung des Silbernitrats ein Ersatz des Broms durch Hydroxyl stattgefunden zu haben und Pyridyl- β -Milchsäure und nicht Pyridylacrylsäure gebildet zu sein. Die gleiche Umsetzung scheint bei der Behandlung von Pyridyl- β -Brompropionsäure mit Chlorsilber stattzufinden.

Um festzustellen, ob die Pyridyl- β -Brompropionsäure durch Behandeln mit Chlorsilber in die entsprechende Pyridyl- β -Chlorpropionsäure übergeführt werden könnte, löste ich eine kleine Menge derselben in wenig Wasser auf und suspendierte in der Lösung eine genügende Menge Chlorsilber. Die Mischung schüttelte ich öfter um und erwärmte gelinde, bis eine herausgenommene klare Probe mit Goldchlorid nur noch eine gelbe Färbung gab. Alsdann filtrierte ich, versetzte das Filtrat mit einer genügenden Menge Goldchloridlösung und liess die klare Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten. Nach einiger Zeit hatten sich kleine, rotgelbe, kompakte Krystalldrusen ausgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 168° lag.

0,1831 g lieferten 0,0706 g Au = 38,77 % Au.

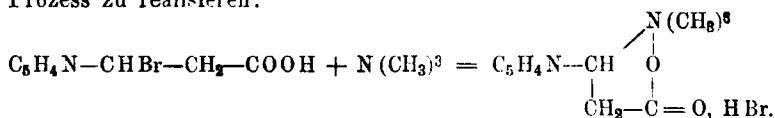
Das Goldsalz einer Pyridyl- β -Chlorpropionsäure müsste 37,69 % Au enthalten; dem Goldsalze einer Pyridylmilchsäure entsprechen dagegen 38,82 % Au. Es ist daher anzunehmen, dass unter diesen Bedingungen, ebenso wie bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Pyridyl- β -Brompropionsäure, ein Ersatz des Broms durch die OH-Gruppe stattfindet, sodass Pyridyl- β -Milchsäure gebildet wird. Letztere ist von Einhorn¹⁾ dargestellt, indem er Natriumkarbonat auf Pyridyl- β -Brompropionsäure einwirken liess, wobei als Nebenprodukte Pyridylacrylsäure und Pyridyläthylen entstehen.

Einwirkung von Trimethylamin auf Pyridyl- β -Brompropionsäure.

Bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Pyridyl- β -Brompropionsäure war es mein Bestreben, zu einem Körper mit Betaïn-

1) Ann. d. Chem. 265, 229.

bindung zu gelangen. Ich suchte also nach Möglichkeit folgenden Prozess zu realisieren:



Zu diesem Zwecke löste ich 1 g Pyridyl- β -Brompropionsäure in etwa 5 ccm 33%iger alkoholischer Trimethylaminlösung auf und liess diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter bisweiligem Umschütteln stehen. Darauf liess ich die Flüssigkeit bei mässiger Wärme verdunsten und nahm den Rückstand, der nicht mehr nach Trimethylamin roch, mit Wasser auf. Ein geringer Teil blieb dabei ungelöst; ich sammelte denselben, trocknete ihn und bestimmte seinen Schmelzpunkt, welchen ich bei 200°, wobei Zersetzung eintrat, fand. Das Aeussere des Ungelösten, sein Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie sein Schmelzpunkt zeigten, dass es sich um zurückgebildete Pyridylacrylsäure handelte.

Den von dem Ungelösten abfiltrierten wässrigen Auszug setzte ich mit Chlorsilber um, fügte zu der filtrierten, mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit Goldchloridlösung, brachte das Abgeschiedene durch Erwärmen wieder in Lösung und liess erkalten. Nach kurzem Stehen hatte sich eine reichliche Menge eines hellgelben, aus kleinen Nadeln bestehenden Goldsalzes ausgeschieden, das ich durch Absaugen von der Mutterlauge trennte. Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes lag bei 172–173°, wobei Zersetzung eintrat.

0,117 g lieferten 0,0343 g Au = 37,1 % Au.

Den gleichen Versuch wiederholte ich hierauf mit 5 g Pyridyl- β -Brompropionsäure. Nach achttägigem Stehen hatte sich eine geringe Menge farbloser Krystalle ausgeschieden, die ich mit Trimethylaminhydrobromid identifizierte. Die Flüssigkeit behandelte ich wie vorher und führte sie schliesslich in das Goldsalz über. Auch hier schied sich direkt ein schwerlösliches Doppelsalz aus, das ich sammelte und umkrystallisierte. Ich erhielt hierbei 2,3 g dieses Golddoppelsalzes. Die Form desselben war der des vorhergenannten ähnlich, nur erschienen die Nadeln noch feiner und noch mehr seidenglänzend; ausserdem war der Schmelzpunkt des Salzes ein etwas höherer, er lag bei 182–184°, wobei ebenfalls Zersetzung eintrat.

0,1476 g des Salzes verloren bei 100° 0,0005 g an Gewicht; 0,1471 g des trockenen Salzes lieferten 0,0456 g Au = 31,00 % Au.

0,1436 g lieferten 0,0363 g H₂O = 3,01 % H und 0,1584 g CO₂ = 30,08 % C.

0,1625 g des Doppelsalzes lieferten nach Dumas 7,3 ccm N bei 18° und 738 mm Druck = 4,9 % N.

Von einer weiteren Menge des Goldsalzes führte ich eine Gold- und Chlorbestimmung neben einander aus, indem ich das Goldsalz mit trockenem Natriumkarbonat erhitzte, bis sich keine Dämpfe mehr entwickelten.

0,1854 g des Goldsalzes verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0569 g Au = 30,7 % Au, ferner 0,1671 g AgCl = 0,04133 g Cl = 22,30 % Cl.

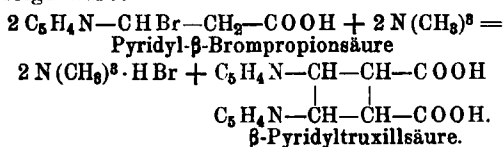
	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	(C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ ·HCl·AuCl ₃):
H	2,61	—	—	—	2,35
C	30,08	—	—	—	30,09
N	—	4,90	—	—	4,33
Cl	—	—	22,30	—	22,25
Au	—	—	30,70	31,00	30,87.

Bei der Prüfung der von obigem Goldsalze getrennten Mutterlauge zeigte es sich, dass noch keine genügende Menge Goldchlorid zugesetzt war; auf erneuten Zusatz von Goldchlorid fiel daher direkt ein weiteres Doppelsalz aus. Die Mutterlauge hiervon dunstete ich etwas ein und erhielt daraus durch weitere fraktionierte Fällungen mit Goldchlorid noch 5 verschiedene Abscheidungen, deren Schmelzpunkte ich bestimmte. Die Fraktionen 1, 2, 3 und 4 sahen einander ziemlich ähnlich, sie schmolzen auch bei annähernd derselben Temperatur: bei etwa 222° unter Zersetzung; No. 5 dagegen glich wieder dem analysierten Salze und schmolz bei 182° unter Zersetzung.

No. 1, 2, 3 und 4 krystallisierte ich daher zusammen um und kennzeichnete sie sowohl durch den Schmelzpunkt, 235° unter Zersetzung, als auch durch die übrigen Reaktionen als Trimethylamingoldchlorid.

Bei weiteren Darstellungen dieser Verbindung machte ich die Beobachtung, dass geringe Temperaturunterschiede von wesentlichem Einflusse auf die Bildung derselben sind. Am geeignetsten fand ich eine Temperatur von 0 bis +8°. Mit der Erhöhung der Temperatur steigt die Rückbildung von Pyridylacrylsäure. Ferner hat es sich nicht als zweckmässig erwiesen, mehr als 5 g Pyridyl- β -Brompropionsäure auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Der Vorgang bei der Einwirkung der alkoholischen Trimethylaminlösung auf Pyridyl- β -Brompropionsäure kann nach den analytischen Ergebnissen nur in der Weise gedacht werden, dass unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine Vereinigung zweier Moleküle Pyridylacrylsäure stattfindet. Es wäre denkbar, dass dieselbe unter Aufhebung der doppelten Bindung je zweier Kohlenstoffatome im Sinne folgender Gleichung erfolgt wäre:



Jedenfalls ist die Reaktion in ganz anderer Weise verlaufen, als es vorausgesetzt war, ein Eintritt von Trimethylamin hat überhaupt nicht stattgefunden, sodass von der Bildung eines Betaïns nicht die Rede sein kann. Bestätigt sich diese Annahme, so würde die entstandene Verbindung als eine polymere Pyridylacrylsäure anzusehen sein und würde sich den Truxillsäuren, den polymeren Zimmtsäuren, an die Seite stellen. Es wäre dann dieses Reaktionsprodukt als Pyridyltruxillsäure zu bezeichnen, und zwar zum Unterschiede von der später beschriebenen, aus der Pyridyl- α -Brompropionsäure dargestellten Verbindung, mit der sie isomer, aber nicht identisch zu sein scheint, als β -Pyridyltruxillsäure.

Hydrochlorid. Den Rest des vorher genannten Goldsalzes zerlegte ich mit Schwefelwasserstoff, filtrierte und dunstete die erzielte Lösung ein. Es hinterblieb ein Salz, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, drusig gruppierten, farblosen Nadelchen erschien, die bei 209° unter Aufbrausen schmolzen. Bereits vorher war eine Dunkelfärbung des Salzes eingetreten. Das Hydrochlorid der Pyridylacrylsäure schmilzt bei 220° .

Platinsalz. Da die Menge dieses Hydrochlorids zu gering war, um direkt analysiert zu werden, so führte ich dasselbe in das Platinsalz über. Es erfolgte auf Zusatz von Platinchloridlösung bald eine feinkrystallinische Abscheidung. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Doppelsalzes lag bei $185-186^{\circ}$, wobei Zersetzung unter Aufschäumen eintrat.

0,1825 g verloren bei 100° 0,0006 g.

0,1819 g des trockenen Salzes lieferten 0,178 g $\text{CO}_2 = 26,7\%$ C und 0,0481 g $\text{H}_2\text{O} = 2,93\%$ H.

Ein dem Goldsalze analog zusammengesetztes Platinsalz: $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$, müsste $38,17\%$ C und $2,98\%$ H, ein Platinsalz der Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{HCl})^2\text{PtCl}_4$, $26,96\%$ C und $2,53\%$ H enthalten.

Aus einer weiteren Menge des Goldsalzes, das ich durch Schwefelwasserstoff zerlegte und in das Platinsalz überführte, erhielt ich letzteres in ganz anderer Form; es stellte schön ausgebildete, durchsichtige, vierseitige Tafeln dar, deren schmale Seiten teilweise schräg abgestumpft erschienen. Der Schmelzpunkt dieses Salzes war ebenfalls ein anderer, als der des vorher analysierten, er lag bei 212 bis 213° , wobei Zersetzung eintrat.

Zum Vergleiche mit diesem Platinsalze, sowie mit dem der später beschriebenen α -Verbindung, stellte ich eine kleine Menge des Platinsalzes der Pyridylacrylsäure dar. Beim langsamen Auskrystallisieren erschien das letztere in einer dem vorhergenannten ähnlichen Form, nur waren die schmalen Seiten desselben nicht abgeschrägt, die Ecken erschienen vielmehr fast rechtwinkelig.

Den Schmelzpunkt des Platinsalzes der Pyridylacrylsäure, der mit Zersetzung des Salzes verbunden war, fand ich bei 213° . Einhorn giebt dafür $209\text{--}210^{\circ}$ an.

Es war somit hinsichtlich des Schmelzpunktes bei dem zuletzt erhaltenen Platinsalze im Vergleich zu dem der Pyridylacrylsäure keine erhebliche Verschiedenheit zu konstatieren. Dagegen waren sowohl Form wie auch Schmelzpunkt des analysierten Platinsalzes ganz verschieden von denen der Pyridylacrylsäure, sodass es wenig wahrscheinlich ist, dass dasselbe mit dem der Pyridylacrylsäure identisch ist. Vielleicht ist die β -Pyridyltruxillsäure nur von einer geringen Beständigkeit, sodass sie leicht wieder in Pyridylacrylsäure übergeht, eine Vermutung, die durch das zuletzt beschriebene und mit dem Platinsalz der Pyridylacrylsäure verglichene Platinsalz naheliegt.

Das Verhalten des Platinsalzes der β -Pyridyltruxillsäure und dessen Zusammensetzung könnten allerdings auch vermuten lassen, dass es sich bei dem fraglichen Goldsalze nur um ein anormal zusammengesetztes Goldsalz der Pyridylacrylsäure handelt. In der That würde ja ein Goldsalz von der Zusammensetzung: $(C_5H_4N-CH=CH-COOH)^2 HCl \cdot AuCl_3$, dieselbe prozentische Zusammensetzung haben, wie das beschriebene. Ich habe jedoch das Goldsalz der Pyridylacrylsäure mehrfach unter den Händen gehabt und bei diesem, ebenso wie Einhorn, stets nur die normale Zusammensetzung gefunden. Wenn es sich beim Goldsalze der β -Pyridyltruxillsäure nur um ein anormal zusammengesetztes Goldsalz der Pyridylacrylsäure gehandelt hätte, dann hätte dieses auch die Neigung zeigen müssen, beim langsamen Krystallisieren in ein Salz von der gewöhnlichen Zusammensetzung überzugehen, was jedoch nicht der Fall war.

Leider bin ich vorläufig nicht in der Lage ein abschliessendes Urteil über die Natur dieser Verbindung zu fällen. So oft ich mich später bemühte neue Mengen dieses Körpers darzustellen, und zwar unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen wie die, welche ich angab, erhielt ich stets nur die Goldsalze des Trimethylamins und der Pyridylacrylsäure.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Trimethylaminlösung auf Pyridyl- β -Brompropionsäure bei 100° findet ebenfalls eine Betaïnbindung nicht statt. Der Reaktionsverlauf scheint ein ähnlicher zu sein, wie bei gewöhnlicher Temperatur. Die Rückbildung von Pyridylacrylsäure ist jedoch eine viel grössere; von dem im vorstehenden beschriebenen Goldsalze konnten nur minimale Mengen aus dem Reaktionsprodukte dargestellt werden.

Bei der Einwirkung von wässriger Trimethylaminlösung auf Pyridyl- β -Brompropionsäure bei 100° machte die Rückbildung von Pyridylacrylsäure fast die ganze Reaktion aus.

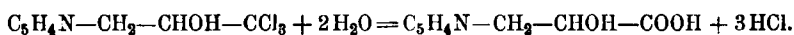
Einwirkung von wässriger Trimethylaminlösung auf Pyridyl- β -Brompropionsäure bei 150°.

Hardy und Calmels hatten die β -Pyridin- β -Brompropionsäure mit wässriger Trimethylaminlösung zusammengebracht und das Gemisch auf 150° erhitzt; es sollte deshalb auch noch versucht werden, ob etwa unter diesen Bedingungen eine andere Einwirkung, als bisher beobachtet, eintreten würde.

Ich brachte zu dem Zwecke entsprechende Mengen von Pyridyl- β -Brompropionsäure und wässriger Trimethylaminlösung in ein Einchlussrohr, verschloss dasselbe und erhitzte es einige Stunden auf 150°. Den Rohrinhalt verarbeitete ich dann in der gleichen Weise, wie oben angegeben. Ich konnte aber auch hier keine Verschiedenheit in der Natur der Einwirkungsprodukte konstatieren; es war nur eine noch viel grössere Menge von Pyridylacrylsäure zurückgebildet als bei der Einwirkung von alkoholischer Trimethylaminlösung auf Pyridyl- β -Brompropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Pyridyl- α -Milchsäure: $C_5H_4N-CH_2-CH \cdot OH-COOH$.

Um zu einer Pyridyl- α -Brompropionsäure zu gelangen, musste ich zunächst die Pyridyl- α -Milchsäure darstellen. Letzteres geschah ebenfalls nach den Angaben von Einhorn¹⁾, nach denen das Pyridyl- ω -Trichlor- α Oxypropan beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung entchlort wird, indem die gechlorte Methylgruppe in eine Carboxylgruppe übergeht und infolgedessen Pyridyl- α -Milchsäure entsteht:



Bei den Darstellungen der Pyridyl- α -Milchsäure wandte ich auf 50 g Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropan und 500 g Wasser an Stelle von 60 g 70 g Soda an, und erzielte damit eine annähernd vollständige Umsetzung. Die Abscheidung der Pyridyl- α -Milchsäure aus dem Reaktionsprodukte geschah nach den Angaben von Einhorn mit Hilfe des Kupfersalzes. Im Sommer dauerte es recht lange, bis die Pyridyl- α -Milchsäure zu krystallisieren begann, im Winter machte die Krystallisation keine Schwierigkeiten.

Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich die Pyridyl- α -Milchsäure in farblosen Prismen, die bei 124° schmolzen. Einhorn giebt als Schmelzpunkt der reinen Säure 124–125° an. Zur weiteren Charakterisierung der Reinheit der Pyridyl- α -Milchsäure stellte ich das Goldsalz derselben dar. Dasselbe resultierte in

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 211.

derben, säulenförmigen Krystallen, die bei 180° schmolzen. Einhorn fand den Schmelzpunkt dieses Goldsalzes bei 177° .

0,1793 g lieferten 0,0699 g Au = 39,00 % Au.

Berechnet für $C_8H_9NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ = 38,82 % Au.

Aus der so erhaltenen Pyridyl- α -Milchsäure bemühte ich mich nun die Pyridyl- α -Brompropionsäure darzustellen.

Pyridyl- α -Brompropionsäure: $C_5H_4N-CH_2-CHBr-COOH$.

Zunächst versuchte ich nach der von P. Knudsen¹⁾ für die Darstellung von Picolin- α -Brompropionsäure angegebenen Methode die Pyridyl- α -Milchsäure in Pyridyl- α -Brompropionsäure überzuführen. Ich brachte zu diesem Zwecke 2 g Pyridyl- α -Milchsäure, 20 g Phosphortribromid und 200 g Schwefelkohlenstoff in einen geräumigen Kolben und versuchte die Pyridyl- α -Milchsäure durch Schütteln und später durch Erwärmen in Lösung zu bringen. In beiden Fällen trat jedoch keine Lösung ein. Ich verrieb daher die Pyridyl- α -Milchsäure mit ausgeglühtem Seesande und verteilte nun die Masse durch kräftiges Schütteln in der Flüssigkeit. Nach 24 Stunden destillierte ich den Schwefelkohlenstoff ab, erhitze hierauf den Rückstand $1\frac{1}{2}$ Stunden im Oelbade auf $130-140^{\circ}$, liess erkalten, zog zur Entfernung des überschüssigen Phosphortribromids einigemal mit Aether aus und löste die schwarz gewordene Masse schliesslich in Wasser. Dieselbe löste sich hierbei leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit auf, die ich im Vakuumexsiccator bis zur Sirupkonsistenz eindunstete.

Irgend eine krystallinische Abscheidung, abgesehen von einigen quadratischen Krystallen von Bromnatrium, war jedoch hierbei nicht zu beobachten. Ich suchte daher den Rückstand durch Ausziehen mit Aceton von phosphoriger Säure und anderen Verunreinigungen zu befreien, jedoch ging hierbei annähernd alles in Lösung, sodass nur eine geringe Menge einer amorphen Masse verblieb, die zu wenig versprechend aussah, als dass sie zu weiteren Reaktionen hätte gebraucht werden können.

Nach diesem negativen Resultate bemühte ich mich durch direkte Behandlung der Pyridyl- α -Milchsäure mit Bromwasserstoff zur Pyridyl- α -Brompropionsäure zu gelangen. Ich löste 2 g Pyridyl- α -Milchsäure in etwa 10 ccm 25 iger Bromwasserstoffsäure, brachte die Lösung in ein Einschmelzrohr und sättigte dieselbe bei 0° mit Bromwasserstoff. Als vollständige Sättigung eingetreten war, hatte sich bereits eine krystallinische Masse ausgeschieden; die gebildete bromwasserstoffsäure

¹⁾ Ber. 28, 1768.

Pyridyl- α -Milchsäure war also in der gesättigten Bromwasserstoffsäure schwer löslich. Ich verschloss nun das Rohr und erhitze es unter bisweiligem Umschütteln 4 Stunden lang auf 100°.

Beim Öffnen zeigte sich noch Druck. Eine geringe Menge einer krystallinischen Masse war in dem Rohre noch vorhanden. Zur Beurteilung des Reaktionsverlaufes brachte ich etwas von dem Rohrinhalte auf ein Uhrglas und liess die Flüssigkeit bei mässiger Wärme verdunsten. Aus der eingedunsteten Flüssigkeit schieden sich derbe, durchsichtige, prismatische Krystallnadeln aus, die bei 126—127° schmolzen.

0,2235 g Substanz lieferten 0,1670 g AgBr = 32,09 % Br. Bromwasserstoffsäure Pyridyl- α -Milchsäure enthält 32,2 % Br.

Sowohl Brombestimmung, wie auch Schmelzpunkt zeigten somit, dass unter diesen Bedingungen keine Einwirkung in dem gewünschten Sinne stattgefunden hatte, sondern dass nur bromwasserstoffsäure Pyridyl- α -Milchsäure gebildet war. Ich versuchte daher zur Pyridyl- α -Brompropionsäure durch Behandeln von bromwasserstoffsaurer Pyridyl- α -Milchsäure mit Phosphortribromid zu gelangen.

1,6 g bromwasserstoffsäure Pyridyl- α -Milchsäure brachte ich daher im getrockneten und fein zerriebenen Zustande mit 5 g Phosphortribromid in einem mit Steigrohr versehenen Reagenzglase zusammen und erhitze das Gemisch, da ein Vorversuch gelehrt hatte, dass bei 100° keine Einwirkung stattfand, 1½ Stunde lang auf 130—140°.

Nach dieser Zeit hatte die Masse eine schwarze Färbung angenommen. Das überschüssige Phosphortribromid entfernte ich durch mehrfaches Ausziehen mit Aether und löste die restierende Masse selbst dann in wenig Wasser auf. Nach einigem Stehen im Vakuum-exsiccator resultierte ein sirupartiger Rückstand, der auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Da eine weitere Prüfung dieses Reaktionsproduktes keine Anhaltspunkte lieferte, dass in demselben die gesuchte Pyridyl- α -Brompropionsäure enthalten war, versuchte ich schliesslich zu dieser Säure durch Behandeln von Pyridyl- α -Milchsäure mit Phosphortribromid unter Druck, und zwar in einer Kohlensäureatmosphäre, zu gelangen. Ich brachte zu diesem Zwecke 2 g fein zerriebene Pyridyl- α -Milchsäure mit etwa 6 g Phosphortribromid in einem Einschlussrohre zusammen, verdrängte die in dem Rohre vorhandene Luft durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid und verschloss dasselbe dann, um es 3 Stunden lang auf 130—140° zu erhitzen. Der Rohrinhalt hatte sich nach dieser Zeit schwarz gefärbt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein geringer Druck. Das im Rohre vorhandene, überschüssige Phosphortribromid entfernte ich zunächst durch Abgiessen, die letzten Mengen durch

Auswaschen mit Aether. Gebildete phosphorige Säure suchte ich möglichst durch Auswaschen mit Aceton zu entfernen, den Rückstand nahm ich mit wenig Wasser auf, worin er sich nahezu völlig löste. — Zur Identifizierung suchte ich eine kleine Menge des Reaktionsproduktes durch Ueberführung in ein Baryumsalz zu reinigen. Ich setzte zu diesem Zwecke zu einem Teile der schwarzen Flüssigkeit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion und dunstete die Mischung auf ein kleines Volumen ein, um sie dann erkalten zu lassen. Die erstarrte Masse zog ich dann mit Alkohol aus, wobei das gleichzeitig gebildete Baryumbromid ungelöst blieb, und verdunstete den Alkohol des Auszuges wieder, den Rückstand nahm ich mit bromwasserstoffhaltigem Wasser auf und setzte eine genügende Menge Goldchlorid hinzu. Den entstandenen Niederschlag brachte ich durch Erwärmen wieder in Lösung, filtrierte und liess im Exsiccator stehen. Nach einiger Zeit hatten sich dunkelviolette, säulenförmige Nadeln ausgeschieden.

Das erhaltene Salz schnellte bei 195° in die Höhe; jedoch schien schon vorher eine teilweise Zersetzung einzutreten.

0,211 g des Salzes verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0558 g Au = 26,45 % Au.

Berechnet für $C_5H_5O_2Br \cdot HBr \cdot AuBr_3 = 26,33\%$ Au.

Aus diesen Daten geht hervor, dass beim Behandeln von Pyridyl- α -Milchsäure mit Phosphortribromid in einer Kohlensäureatmosphäre die gewünschte Pyridyl- α -Brompropionsäure entstanden ist.

Bevor ich die Pyridyl- α -Brompropionsäure weiter verarbeitete, stellte ich zum Vergleiche mit dem aus derselben erhaltenen Goldsalze zuvor das der Pyridyl- β -Brompropionsäure dar.

Goldsalz der Pyridyl- β -Brompropionsäure. Ich erhielt dasselbe, indem ich etwa 0,5 g der Säure in wenig bromwasserstoffhaltigem Wasser auflöste und dieser Lösung Goldchlorid zusetzte, bis nichts mehr ausfiel. Den entstandenen Niederschlag brachte ich durch Erwärmen wieder in Lösung und stellte dann die intensiv braunrote Flüssigkeit zur Krystallisation beiseite. Nach einiger Zeit hatten sich kleine braunschwarze, säulenförmige Krystalle ausgeschieden, die bei 151° zu schmelzen begannen, aber erst bei 160° , unter gleichzeitig eintretender Zersetzung, vollständig schmolzen.

0,2302 g Salz verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0607 g Au = 27,71 % Au.

Ein Goldsalz der Pyridyl- β -Brompropionsäure von der Zusammensetzung: $C_5H_4N-CHBr-CH_2COOH \cdot HBr \cdot AuBr_3$, müsste 26,33 % Au enthalten.

Der zu hoch gefundene Goldgehalt liess sich vielleicht so erklären, dass in demselben nicht alles Chlor durch Brom ersetzt war.

Den Rest des Goldsalzes krystallisierte ich daher noch einmal aus bromwasserstoffhaltigem Wasser um und führte wiederum eine Goldbestimmung aus. Dieselbe ergab jetzt:

0,1492 g des Salzes verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0398 g Au = 26,66 % Au.

Gefunden: Berechnet für $C_8H_8O_2NBr \cdot HBr \cdot AuBr_3$:

Au 26,66 % 26,33 %.

Die Goldsalze der Pyridyl- α -Brompropionsäure und der Pyridyl- β -Brompropionsäure zeigten äusserlich wenig Verschiedenheit von einander; ein Unterschied war nur in dem Schmelzpunkte zu konstatieren.

Einwirkung von Trimethylamin in alkoholischer Lösung auf Pyridyl- α -Brompropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Pyridyl- β -Brompropionsäure unter verschiedenen Bedingungen hatte es sich gezeigt, dass eine Rückbildung von Pyridylacrylsäure aus der Pyridyl- β -Brompropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur im geringsten Umfange stattgefunden hatte. Nach dem Reaktionsverlaufe bei der β -Verbindung zu schliessen, war kaum zu erwarten, dass sich die Pyridyl- α -Brompropionsäure anders gegenüber dem Trimethylamin verhalten würde. Ich liess daher Trimethylamin nur bei gewöhnlicher Temperatur und in alkoholischer Lösung auf Pyridyl- α -Brompropionsäure einwirken.

Zu diesem Zwecke löste ich die möglichst gereinigte Pyridyl- α -Brompropionsäure in wenig starkem Alkohol auf und versetzte unter Abkühlung die Lösung in einer verschliessbaren Flasche mit etwas mehr als der berechneten Menge 33%iger alkoholischer Trimethylaminlösung und liess das Gemisch 8 Tage lang bei einer Temperatur von 5–10° unter bisweiligem Umschütteln stehen. Nach dieser Zeit hatten sich reichliche Mengen einer krystallinischen Substanz ausgeschieden, die ich abfiltrierte und als Trimethylaminhydrobromid kennzeichnete.

Die alkoholische Flüssigkeit dunstete ich bei mässiger Wärme zur Trockne ein und zog den Rückstand mit Wasser aus. Während nun hierbei bei der β -Verbindung stets eine beträchtliche Menge von zurückgebildeter Pyridylacrylsäure ungelöst blieb, ging hier nahezu alles in Lösung; das Ungelöste bestand nur aus einer kleinen Menge einer schwarzen Masse.

Das erhaltene, dunkel gefärbte Filtrat säuerte ich mit Salzsäure an und behandelte es zur Entfernung des Broms mit einer genügenden

Menge Chlorsilber. Als alles Brom entfernt war, setzte ich zunächst unter Umschwenken nur eine geringe Menge Goldchloridlösung hinzu in der Absicht, die noch sehr gefärbte Flüssigkeit zu reinigen.

Die zuerst entstehenden Niederschläge schlossen die Verunreinigungen in der Hauptsache ein und sahen infolgedessen braun-gelb und flockig amorph aus. Ich setzte den Zusatz kleiner Mengen Goldchlorid und das Abfiltrieren der Niederschläge solange fort, bis die Flüssigkeit hell geworden war, und die Niederschläge rein gelb gefärbt erschienen. Die zuerst erhaltenen unreinen Goldsalzniederschläge vereinigte ich und krystallisierte sie mehrfach um, um dann das Gleichartige zu vereinigen.

Zu der durch die Behandlung mit wenig Goldchlorid gereinigten Flüssigkeit setzte ich nun Goldchloridlösung im Ueberschuss und sammelte den Niederschlag auf einem Saugfilter. Die abfiltrierte Mutterlauge dampfte ich weiter ein; dagegen brachte ich den Niederschlag durch Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser wieder in Lösung. Aus dieser schied sich beim Erkalten zunächst ein aus Nadelchen bestehendes und in sternförmigen Drusen krystallisierendes Salz aus, das bei 230° unter Zersetzung schmolz und aus Trimethylaminogoldchlorid bestand. Weiterhin erhielt ich ein Salz, das bei etwa 200° schmolz, und ein weiteres vom Schmelzpunkte 195° .

Durch vielfaches Umkrystallisieren gelang es mir schliesslich, ein in lockeren Prismen erscheinendes Goldsalz zu erhalten, dessen einzelne Prismen ihrerseits wieder zu lockeren Drusen vereinigt waren. Das Salz hatte einen Schmelzpunkt von 185° , wobei Zersetzung eintrat. Die Analysen desselben ergaben:

I. 0,140 g verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0435 g Au = 31,07 % Au.

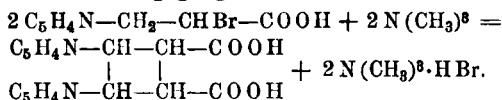
II. 0,2030 g verloren bei 100° nichts und lieferten 0,0626 g Au = 30,83 % Au und 0,1861 g AgCl = 22,67 % Cl.

III. 0,1854 g verloren bei 100° nichts und lieferten 0,046 g H_2O = 2,76 % H, ferner 0,2049 g CO_2 = 30,13 % C.

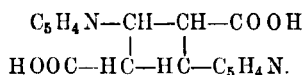
	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{14}N_2O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$:
H	2,76	—	—	2,35
C	30,13	—	—	30,09
Cl	—	22,67	—	22,25
Au	—	30,83	31,07	30,87.

Die Analysen dieses Goldsalzes zeigen, dass es sich um einen Körper handelt, dem die gleiche empirische Formel zukommt, wie dem, welcher bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Pyridyl- β -Brompropionsäure resultierte. Form und Schmelzpunkt des vorliegenden

Goldsalzes zeigten keine wesentlichen Verschiedenheiten von dem aus der β -Verbindung erhaltenen. Es wäre damit die Möglichkeit vorhanden, dass es sich hier um denselben Körper handelt, dass also folgender Prozess vor sich gegangen wäre:



Ebenso wäre es aber auch denkbar, dass in dem einen oder anderen Falle ein stereoisomerer Körper von folgender Konstitution gebildet wäre:



Es mag vorläufig, bis die Identität oder Verschiedenheit beider Verbindungen festgestellt ist, letztere im Gegensatz zur β -Pyridyltruxillsäure als α -Pyridyltruxillsäure bezeichnet werden.

Die noch übrig gebliebene Menge des fraglichen Goldsalzes zerlegte ich mit Schwefelwasserstoff und erhielt beim Eindunsten der Flüssigkeit ein in länglichen, farblosen, sechsseitigen Prismen, die zum Teil verwachsen waren, krystallisierendes Salz, das bei 217° unter Zersetzung schmolz. Das daraus dargestellte Platinsalz erschien beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit in derben, durchsichtigen, vierseitigen Täfelchen, deren schmale Seiten ebenfalls abgeschrägt erschienen. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes lag bei $208-212^\circ$. Bei 208° begann das Salz sich zu zersetzen, bei 212° schnellte es in die Höhe.

Das salzsaure Salz der Pyridylacrylsäure hatte in dem Äusseren mit dem durch Zerlegung obigen Goldsalzes erhaltenen Hydrochlorid die grösste Aehnlichkeit, dasselbe gilt von den Platinsalzen. Ebenso war bezüglich der Schmelzpunkte keine grosse Verschiedenheit zu konstatieren. Es gewinnt daher den Anschein, als ob beim Zerlegen des obigen Goldsalzes durch Schwefelwasserstoff eine Rückbildung von Pyridylacrylsäure stattfindet. Auch das Resultat der krystallographischen Bestimmung, welche auszuführen Herr Dr. Schwantke die Liebenswürdigkeit hatte, weist hierauf hin.

Herr Dr. Schwantke schreibt:

Salzsaure Pyridyltruxillsäure und salzsaure Pyridylacrylsäure.

Die überreichten Krystallisationen zeigen grosse Aehnlichkeit in der äusseren Begrenzung, die indessen zu unvollkommen ist, um die Identität beider darzuthun und die Symmetrie zu bestimmen, die auf die Zugehörigkeit der Krystalle zum monoklinen oder triklinen System hindeutet. Ein Körnchen

auf dem Objektträger in Wasser gelöst und bei möglichst gleicher Konzentration krystallisiert, ergibt bei beiden Substanzen die gleiche Krystallisation: nadel- und tafelförmige Krystalle und baumförmig dendritische Bildungen. Die Krystalle gleichen sich durch die Stärke der Doppelbrechung und das optische Bild im konvergenten Lichte senkrecht zur Tafelfläche (seitlicher Austritt einer Achse). Die Doppelbrechung ist so stark, dass auch die dünnsten Krystalle das Weiss der höheren Ordnung zeigen. Die Auslöschung gegen die Längsrichtung schwankt von geringer Neigung bis zu einem Winkel von ca. 20° . Die Krystalle gleichen sich ferner durch eine charakteristische zwillingsartige Uebereinanderlagerung optisch verschieden orientierter Lamellen, die durch das Nichteintreten der Dunkelstellung zu erkennen ist. Die krystallographische Identität beider Substanzen erscheint daher in hohem Grade wahrscheinlich.

Da es mir bisher noch nicht gelungen, eine grössere Menge dieses Körpers darzustellen, so muss ich mir ein endgültiges Urteil über die Natur der vorliegenden, vorläufig mit α -Pyridyltruxillsäure-Goldchlorid bezeichneten Verbindung noch vorbehalten. Jedenfalls zeigen die bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Pyridyl- β - und - α -Brompropionsäure gemachten Beobachtungen, dass der Reaktionsverlauf ein ganz anderer ist, als vorher angenommen wurde. Eine Einwirkung des Trimethylamins im Sinne der Angabe von Hardy und Calmels, unter Bildung eines Betaïns, hatte überhaupt nicht stattgefunden.

Wenn Hardy und Calmels bei der Einwirkung von Trimethylamin auf β -Pyridin- α -Brompropionsäure wirklich einen betaïnartigen, dem Pilokarpin ähnlichen Körper erhalten haben, so muss es überraschen, dass die entsprechenden α -Pyridinbrompropionsäuren sich so ganz anders verhalten.

Jedenfalls kann das von Hardy und Calmels erhaltene Produkt kein Pilokarpin gewesen sein, was aus den in der jüngsten Zeit erschienenen Arbeiten von Jowett und von Pinner und Kohlhammer hervorgeht, Untersuchungen, welche darthun, dass die Konstitution des Pilokarpins eine ganz andere ist, als sie von Hardy und Calmels angenommen wurde.
