

Über die Betaine der Nipicotinsäure und der Pipecolinsäure.

Von

K. Yoshimura.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule
in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 22. März 1912.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben, daß im Pflanzenreiche in ziemlicher Verbreitung verschiedene sogenannte «Betaine» sich vorfinden, Verbindungen, die aller Wahrscheinlichkeit nach durch vollständige Methylierung der Aminosäuren der Eiweißstoffe in der Pflanze entstehen. Nur für eine dieser Verbindungen, das Trigonellin, ist bis jetzt diese einfachste Beziehung zu Eiweißspaltungsprodukten nicht erkennbar.

Zu den «Betainen», deren Vorkommen im Pflanzenreich man vermuten könnte, welche näher kennen zu lernen für die weitere Erforschung der Pflanzenbetaine daher wünschenswert schien, gehören die N-Dimethylverbindungen der Nipicotin- und der Pipecolinsäure. Diese Verbindungen selbst sind noch nicht beschrieben worden, dagegen ist von Willstätter das Chloraurat des Pipecolinsäurebetains¹⁾ und das Jodhydrat und Chloraurat des N-Dimethylnipicotinsäuremethylesters (Dihydroarecolinjodmethylat und Golddoppelsalz des Dihydroarecolinchlormethylats) dargestellt worden.²⁾

Im folgenden sind die Darstellung und die Eigenschaften der beiden Betaine, ihre Chlorhydrate, Goldsalze und Pikrate beschrieben.

¹⁾ Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 29, S. 392.

²⁾ Willstätter, Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 30, S. 729.

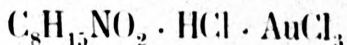
A. Dimethylbetain der Nipicotinsäure.

Ungefähr 4 g Arecolinchlorhydrat wurden mit Barytwasser verseift, das erhaltene Arecaidin nach Jahns¹⁾ Angaben mit Natrium und Amylalkohol reduziert und dann mit überschüssigem Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge nach dem bekannten Verfahren von Peter Griess methyliert. Das in bekannter Weise von unorganischen Salzen befreite und mittels frisch gefälltem Silberchlorid in das Chlorhydrat umgewandelte Reaktionsprodukt wurde sodann in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid versetzt, wobei eine reichliche Fällung auftrat.

Chloraurat. Das so erhaltene Chloraurat, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich war, wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, wobei sich goldgelbe Prismen oder Säulen ausschieden. Im Kapillarrohr erhitzt schmolzen sie bei 240—244° unter Zersetzung.

0,1700 g Substanz gaben 0,0676 g Gold.

Für N-Dimethylnipicotinsäurechloraurat



Berechnet:	Gefunden:
39,67% Au.	39,76% Au.

Chlorhydrat. Das Chlorhydrat, dargestellt durch Zersetzung des Chloraurats mit Schwefelwasserstoff, bestand aus farblosen Prismen, welche in Wasser sehr leicht, dagegen in Alkohol sehr schwer löslich waren. Im Kapillarrohr erhitzt, schmolz es bei 285—287° unter Schäumen. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung entstand eine starke Fällung.

Pikrat. Es bestand aus großen Prismen oder Säulen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol etwas leichter löslich waren. Im Kapillarrohr erhitzt, schmolz es bei 175—176° und zersetzte sich bei 240°.

Freie Base. Die Base, dargestellt durch Digerieren des Chlorhydrats mit feuchtem Silberoxyd, bestand aus hygroskopischen Prismen, welche in Alkohol leicht löslich waren und süßlichen Geschmack zeigten. Die wässrige Lösung reagierte neutral.

¹⁾ Jahns, Arch. d. Pharmazie, Bd. 229, S. 669.

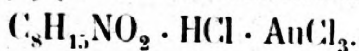
B. Dimethylbetain der Pipecolinsäure.

Die niedriger siedenden Anteile käuflichen α -Picolins wurden nach Weidels¹⁾ Vorschrift mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die über das Kupfersalz gewonnene Picolinsäure (feine Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 135—136°) wurden durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol nach Ladenburg in Pipecolinsäure verwandelt und diese nach Peter Griess mit Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde in bekannter Weise in Form des salzsauren Salzes isoliert.

Chloraurat. Das aus verdünnter Salzsäure umkristallisierte Chloraurat bildete glänzende, goldgelbe, vierseitige Tafeln, welche in Wasser ziemlich, in Alkohol leichter löslich waren. Schmelzpunkt 238—240° unter Zersetzung.

0,1718 g Substanz gaben 0,0680 g Gold.

Für N-Dimethylpipecolinsäurechloraurat



Berechnet:

39,67% Au.

Gefunden:

39,58% Au.

Chlorhydrat. Prismatische Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 224—225° (unter Schäumen).

Pikrat. Kleine Plättchen, in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser etwas leichter löslich. Im Kapillarrohr schmolz es bei 181—182° und zersetzte sich bei ca. 235°.

Freie Base. Neutral reagierender, hygroskopischer Sirup, leicht löslich in Alkohol. Schmeckt nicht süß.

Die beiden Betaine werden durch Phosphorwolframsäure gefällt. Pyrrolreaktion negativ.

¹⁾ Weidel. Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 12, S. 1992.