

leicht, ebenso in alkoholhaltigem Aether und scheidet sich daraus in Form einer strahlig krystallinischen Masse ab, in reinem Aether ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei $230-240^{\circ}$, ist jedoch bei 100° schon sehr flüchtig und verdampft selbst im Vacuum merklich. — Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

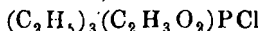
	Theorie:	Versuch:
Kohlenstoff	40,16	40,06
Wasserstoff	5,02	5,35
Chlor	29,70	29,79
Stickstoff	11,71	12,03

Ich bin damit beschäftigt, diese Versuche nach verschiedenen Richtungen hin auszudehnen und hoffe diese Mittheilung bald durch weitere Beobachtungen vervollständigen zu können.

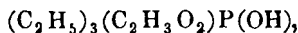
218. Arthur H. Meyer aus St. Louis, Mo. Das Betain der Phosphorsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXXVI; vorgetragen vom Verf.)

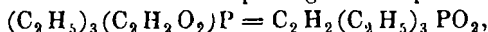
Im Allgemeinen ist dem Studium der phosphorhaltigen organischen Verbindungen die Kenntniss der entsprechenden Glieder der Stickstoffreihe vorhergegangen. Es sind aber auch einige Fälle bekannt, in denen die Phosphorkörper früher erforscht waren, als die analogen Stickstoffverbindungen. Hierher gehören die durch die Substitution der Alkoholgruppen aus den Glycocollen sich ableitenden Verbindungen. Gelegentlich seiner grossen Untersuchung über Phosphorbasen hat Hr. Prof. Hofmann*) auch die Einwirkung der Monochloressigsäure auf das Triäthylphosphin studirt und in dieser Reaction das Chlorid einer Base erhalten, welches die Zusammensetzung



besitzt. Als er aus diesem Chloride das Chlor durch Silberoxyd entfernte, so entstand nicht, wie man hätte erwarten können, die Hydroxylverbindung



sondern durch Chlorwasserstoffabspaltung der Körper



welcher sich als ein dreifach äthylirtes Glycocol auffassen lässt, dessen Stickstoff durch Phosphor vertreten ist. Zur selben Zeit hat Hr. Hofmann auch das Verhalten des Triäthylamins gegen Monochloressigsäure untersucht, und gefunden, dass sich, wie zu erwarten stand, eine entsprechende Stickstoffverbindung das triäthylirte Glycocol



erzeugt.

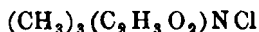
*) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI. 525.

Diese letztere Verbindung gewann ein erhöhtes Interesse, als man der homologen Verbindung in der Methylreihe, dem dreifach methylylirten Glycocoll, unter sehr bemerkenswerthen Verhältnissen begegnete.

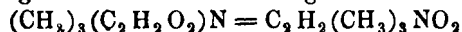
Zunächst wies Hr. Liebreich*) nach, dass sich das Chlorid des unter den Zersetzungsproducten des Protagonis auftretenden Neurins, welches seiner Zusammensetzung nach als Oxäthyltrimethylammoniumchlorid



aufgefasst werden kann, durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, indem in gewöhnlicher Weise 1 At. Sauerstoff 2 At. Wasserstoff substituirt, in das Chlorid



verwandelt, welches, gerade so wie der homologe Aethylkörper, bei der Entcolorung unter Chlorwasserstoffabgabe in die Verbindung



d. h. in dreifach methylylirtes Glycocoll übergeht. Denselben Körper, seiner Entstehungsweise aus dem Neurin nach mit dem Namen Oxyneurin bezeichnet, erhielt Hr. Liebreich nunmehr auch, indem er im Sinne der von Hrn. Hofmann gegebenen Reaction, Chloressigsäure auf Trimethylamin einwirken liess.

Schon etwas früher hatte Hr. Scheibler**) bei seinen Forschungen über die chemische Zusammensetzung der Runkelrübe die interessante Entdeckung gemacht, dass sich aus dem Saft derselben eine prachtvoll krystallisirte Base erhalten lässt, für welche er den Namen Betain (von *Beta vulgaris*) vorschlug. Spätere Versuche von Hrn. Scheibler, ***) stellen fest, dass das Betain in der That mit der aus dem Neurin erhaltenen Oxybase mit dem Oxyneurin, d. h. mit dem dreifach methylylirten Glycocoll, identisch ist.

Es blieb nun um diese Körpergruppe zu vervollständigen noch übrig, auch die methylylirte Phosphorbase zu studiren. Die Darstellung des Trimethylphosphins, dessen man zur Ausführung dieses Versuches bedarf, war mit Schwierigkeit verbunden, so lange man diesen Körper nach der früher üblichen Methode bereiten musete. Die von den HH. Hofmann und Cahours †) aufgefundene Reaction zwischen Phosphortrichlorid und Zinkmethyl lässt allerdings an Schärfe nichts zu wünschen übrig, allein alle bisher angegebenen Methoden der Zinkmethylbereitung sind noch in hohem Grade unsicher und geben im besten Falle eine sehr beschränkte Ausbeute. Dagegen lässt sich nach dem neuen Verfahren, welches Hr. Hofmann ††) noch kürzlich erst der

*) Liebreich, Diese Berichte II. 18 u. 167.

**) Scheibler, Zeitschrift f. Chem. IX. 279.

***) Scheibler, Diese Berichte II. 292.

†) Hofmann und Cahours, Ann. Chem. Pharm. CIV. 1.

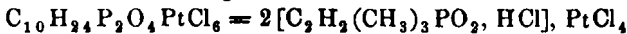
††) Hofmann, Diese Berichte IV. 206.

Gesellschaft vorgelegt hat, das Trimethylphosphin leicht in jeder Menge und von vollendeter Reinheit erhalten. Das zu den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen verwendete Trimethylphosphin ist ausschliesslich durch die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Methylalkohol gewonnen worden.

Einwirkung der Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin.

Lässt man beide Körper zu gleichen Moleculen auf einander einwirken, so bemerkt man schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction. Hatte man das Gemenge 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so ist ein Product entstanden, welches eine zerfliessliche, klebrige, mit Krystallen durchsetzte Masse darstellt. Diese Masse enthält stets eine geringe Menge von salzsaurem Trimethylphosphin, besteht aber zum grössten Theile aus einer Verbindung, in welcher 1 Mol. Trimethylphosphin mit 1 Mol. Monochloressigsäure zusammengetreten ist. Es war nicht schwer, die von der Theorie im Voraus bezeichnete Zusammensetzung dieser Verbindung durch den Versuch zu bestätigen. Das direct gebildete Chlorid schien seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen, zumal aber auch weil es, wie bemerkt, stets mit etwas salzsaurem Trimethylphosphin verunreinigt ist, für die Analyse nur wenig geeignet. Der einfachste Weg für die Untersuchung war offenbar in der Analyse des Platinsalzes gegeben.

Löst man das Rohproduct der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin in Wasser und versetzt die Lösung mit einer mässig verdünnten Lösung von Platinchlorid, so fällt alsbald das Platinsalz als eine schön orange gelbe, krystallinische Masse nieder. Dasselbe löst sich leicht und ohne Zersetzung in kochendem Wasser und schießt aus dieser Lösung beim Erkalten in prachtvollen Krystallen von rhombischem Habitus an. Die Kohlenstoff- und Platinbestimmung in diesem Salze zeigten, dass es nach der Formel



zusammengesetzt ist, wie aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe hervorgeht.

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff . . .	17,6	17,4
Wasserstoff . . .	3,5	3,8
Platin	29,07	28,94

Behandelt man die wässrige Lösung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das reine Chlorid. Ich habe die Lösung desselben zunächst auf dem Wasserbade concentrirt und alsdann einige Zeit unter dem Recipienten der Luftpumpe stehen lassen; auf diese Weise lässt sich das Chlorid als krystallinische, leicht zerfliessliche Masse gewinnen. Mit Goldchlorid versetzt, liefert die Lösung des-

selben ein schönes Goldsalz, welches in langen, gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt.

Um die, den beschriebenen Salzen entsprechende, freie Base zu erhalten, wurde das Chlorid mittelst Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dieses mit Baryt behandelt und der überschüssige Baryt durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Im luftleeren Raum erstarrt die so erhaltene Lösung allmählig zu einer prachtvollen, strahlig krystallinischen Masse. Die Lösung der Base zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Versetzt man sie mit Salzsäure, so wird das ursprüngliche Chlorid zurückgebildet, welches durch Darstellung und Analyse des Platinsalzes identificirt worden ist.

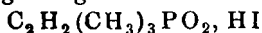
	Berechnet:	Gefunden:
Platin	29,07.	28,8.

Die Base bildet mit Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure wohlkrystallisirte Salze.

Das Jodid erhält man leicht, indem man die freie Base in Jodwasserstoffsäure löst, die Lösung zur Trockne eindampft, die trockne Substanz zur Entfernung von etwas freiem Jod mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols auswascht und das entfärbte Salz alsdann aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Jodid ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Blättchen.

Der Jodbestimmung zufolge ist die Zusammensetzung dieses Salzes

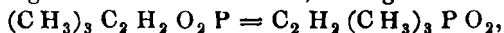


	Berechnet:	Gefunden:
Jod	48,4.	48,1.

Man hat es hier also mit dem normalen Jodid zu thun, eine Thatsache, die einigermaassen auffällt, da nach den Versuchen von Hrn. Hofmann in der entsprechenden Aethylverbindung sowohl der Stickstoff- als auch der Phosphorreihe, dem Jodide ein Molecul der freien Base zugesellt ist.

Das Niträt ist in Wasser sehr löslich, die Lösung krystallisirt, obwohl weniger leicht als die des Jodids; ich habe das Salz nicht analysirt.

Dies gilt auch von der freien Base, welche so hygroskopisch ist, dass sich die Analyse nur schwierig würde haben ausführen lassen. Es lässt sich aber Angesichts so vieler Analogien wohl nicht bezweifeln, dass auch hier bei der Einwirkung des Silberoxydes auf das Chlorid nicht ein Austausch des Chlors gegen die Hydroxylgruppe, sondern eine Abspaltung von Salzsäure stattfindet, in Folge deren die Verbindung



d. h. das trimethylirte phosphorhaltige Glycocoll oder das Betain der Phosphorreihe gebildet wird.