

- Bulletins de l'Académie royale de Belgique* 1871 und 1872 und 1873. 3.  
*Centième anniversaire de fondation de l'Académie royale de Belgique* 2 vol.  
 Archiv der Pharmacie III. Reihe, Bd. 2. Heft 3.  
 Neues Repertorium für Pharmacie Bd. 22. Heft 3.  
 Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie Bd. 22. Heft 2.  
 Chemisches Centralblatt No. 11. 12. 13.  
 Polytechnisches Journal von Dingler Bd. 207. Heft 5 und 6. Bd. 208, 1.  
 Sitzungsberichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien 1872. Januar  
 — Juli.  
 Monatsbericht der Kgl. Preuss. Academie der Wissenschaften 1872. December.  
 Journal für practische Chemie 1873. 1. 2.  
 Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 166. Heft 3.  
*Maandblad voor Natuurwetenschappen* 1873. No. 6 und 7.  
*Revue hebdomadaire* No. 14 und 15.  
*Archives des sciences phys. et nat. (Genève)* Mars 1873.  
*Moniteur scientifique* Avril 1873.  
 Annalen der Landwirthschaft No. 22 — 25.  
 Deutsche Industriezeitung No. 12.  
*Revue scientifique* No. 39. 40. 41. 42.  
*Comptes rendus* 9. 10. 11. 12.

## Mittheilungen.

### 165. Peter Griess: Ueber aromatische Amidosauren mit Alkoholradikalen.

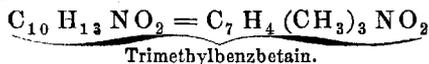
(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einigen Monaten habe ich gezeigt <sup>1)</sup>, dass sich in gewissen aromatischen Amidosauren ein oder auch zwei Atome Wasserstoff leicht durch Alkoholradicale ersetzen lassen. Ich habe seitdem versucht in diesen Amidosauren auch noch ein drittes Atom Wasserstoff in derselben Weise zu substituiren, und ist es mir dieses auch, wenigstens in mehreren Fällen, ohne Schwierigkeit gelungen. Indem ich versuche, einige der so entstehenden Verbindungen kurz zu beschreiben, möchte ich sofort darauf aufmerksam machen, dass sich dieselben in mehrfacher Beziehung, so namentlich auch, was ihr chemisches Verhalten anbelangt, sehr wesentlich unterscheiden von den früher von mir beschriebenen, nur ein oder zwei Atome Alkoholradikal enthaltenden Amidosauren. Wie ich gezeigt habe, besitzen die letztern noch ganz dieselbe Doppelnatur von Säure und Base wie ihre Mutterverbindungen, wohingegen die Amidosauren mit drei Atomen Alkoholradikal die Fähigkeit Metallsalze zu bilden, ganz verloren haben und deshalb eigentlich nur mit Unrecht zu den Säuren gezählt werden können.

<sup>1)</sup> Diese Ber. 1872, S. 1036.

In der That verhalten sie sich ganz wie organische Basen, und zwar scheinen sie am nächsten mit der bis jetzt noch äusserst wenig untersuchten Klasse basischer Körper verwandt zu sein, deren erster Repräsentant ( $C_8 H_{17} NO_2$ ) von Hofmann, durch Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf Triäthylamin und darauf folgende Behandlung des so entstehenden Produkts mit Silberoxyd erhalten wurde<sup>1)</sup>, und zu welcher bekanntlich auch das Oxynurin von Liebreich und das damit identische Betain ( $C_5 H_{11} NO_2$ ) von Scheibler<sup>2)</sup> gehören. Diese letztere Ansicht war es auch, welche mich bestimmte für diese Verbindungen die in dem Nachstehenden gebrauchten Bezeichnungen zu wählen.



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht, indem man Amidobenzoensäure mit Methylalkohol übergiesst, darauf dreimal so viel starke Kalilauge zusetzt als zur Lösung und Neutralisation der Säure erforderlich ist und dann Jodmethyl in dem Verhältniss von 3 Atomen des letzteren auf 1 Atom Amidobenzoensäure, zufügt. Die sich bald gelind erwärmende Mischung wird nun 3 Tage lang der Ruhe überlassen, dann der Methylalkohol durch Destillation entfernt, zu dem Rückstand Jodwasserstoff im Ueberschuss gefügt und das sich bald krystallinisch abscheidende jodwasserstoffsäure Trimethylbenzbetain in wässriger Lösung mit Bleioxydhydrat zersetzt.

Das Trimethylbenzbetain krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die 1 Atom Krystallwasser enthalten, welches bei  $105^0$  leicht abgegeben wird. Es ist unlöslich in Aether, schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich. Es zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben und hat einen stark bitteren Geschmack.



Es krystallisirt in kleinen kurzen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer und in heissem Wasser leicht löslich sind. Ebenso verhält es sich gegen Alkohol, in Aether aber ist es ganz unlöslich.



Es bildet gelbe in heissem Wasser schwer und in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Prismen, welche eine sehr beträchtliche Grösse erreichen können.

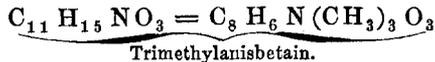
Sehr interessant ist das Verhalten des Trimethylbenzbetains beim

<sup>1)</sup> Jahresber. 1862, 333.

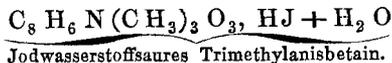
<sup>2)</sup> Ebendasselbst 1869, 659.

Erhitzen für sich. Erwärmt man nämlich die wasserfreie Verbindung bis zum Schmelzen, so verwandelt sie sich in Folge eine Atomumlagerung geradeauf in den mit ihr isomeren Dimethylamidobenzoessäure-Methyläther von der Formel  $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO_2 \cdot CH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right.$ . Dieser bildet eine schwach aromatisch riechende, etwas gelblich gefärbte, bei  $270^0$  (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist, welche aber in kalten verdünnten Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen aufgenommen wird. Seine Schwefelsäureverbindung krystallisirt in sehr kleinen Prismen, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind, schwer aber in verdünnter Schwefelsäure, und welche nach der Formel  $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO_2 \cdot CH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right\}, S_2 H_2 O_4$  zusammengesetzt sind. Das Platindoppelsalz dieses Aethers bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche spindelförmige Blättchen von der Zusammensetzung  $(C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO_2 \cdot CH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right\}, HCl)_2, Pt Cl_4$ .

Wird der Dimethylamidobenzoessäuremethyläther mit starken Mineralsäuren, oder auch mit alkoholischer Kalilauge, zum Kochen erhitzt, so wird er unter Aufnahme von Wasser sofort in Dimethylamidobenzoessäure und Methylalkohol zerlegt. Die so entstehende Dimethylamidobenzoessäure krystallisirt in weissen mattglänzenden, selbst in heissem Wasser nur wenig löslichen und bei  $151^0$  schmelzenden Nadeln.



Diese Base wird in ganz ähnlicher Weise wie das Trimethylbenzbetain durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidoanissäure dargestellt. Sie krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung in grossen, mitunter zolllangen, in der Regel sehr gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen, die 5 Atome Krystallwasser enthalten. Sie ist sehr leicht in heissem und ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, schwerer in Alkohol und gar nicht in Aether. Sie besitzt wie das Trimethylbenzbetain einen bitteren Geschmack und zeigt ebenfalls keine Reaction auf Pflanzenfarben.

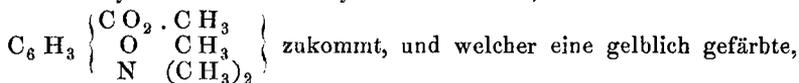


Es bildet weisse glänzende Nadeln, die mitunter eine Länge von mehreren Zoll erreichen. Es ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aber sehr schwer in kaltem. Von Alkohol scheint es noch weniger leicht aufgenommen zu werden und von Aether gar nicht.



Es krystallisirt in schmalen, gelben, namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen.

Die grosse Uebereinstimmung, welche, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, zwischen dem Trimethylbenzobetain und dem Trimethylanisbetain stattfindet, bewährt sich auch noch in dem Verhalten des letzteren in höherer Temperatur. Unterwirft man nämlich dasselbe der trockenen Destillation, so verwandelt es sich vollständig in den Methyläther der Dimethylamidoanissäure, welchem die Formel



zukommt, und welcher eine gelblich gefärbte, schwach aromatisch riechende, in Wasser unlösliche und bei 288° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit darstellt. Näheres über diesen Aether und dessen Zersetzungsprodukte werde ich erst später mittheilen.

### 166. Rich. Wagner und B. Tollens: Ueber Diallyl und Versuche zur Gewinnung von Allylbenzol.

(Eingegangen am 23. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nachdem fast alle Alkoholderivate statt Wasserstoff in das Benzol eingeführt worden, lag es nahe, zu versuchen auf ähnliche Weise das Radical Allyl einzuführen, und so das Allylbenzol zu bilden. In der That haben Fittig und Bigot<sup>1)</sup> die Reaction von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Allyljodür schon versucht, jedoch ohne günstigen Erfolg. Es blieb die Möglichkeit, dass das Allylbromür, welches nach dem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Henninger angegebenen Verfahren in grosser Menge herzustellen ist, sich besser zu dieser Reaction eignen möchte, und haben wir deshalb einige Versuche zur Gewinnung des Allylbenzols ausgeführt, welche zwar nicht das gewünschte Resultat ergeben haben, bei welchem jedoch einige Beobachtungen gemacht wurden, deren Mittheilung gestattet sei.

Bei Anwendung von 48 Grm. Allylbromür, 56 Grm. Brombenzol, 102 Grm. Benzol und 23 Grm. Natrium trat die Reaction beim Erwärmen auf gegen 60° so lebhaft ein, dass Abkühlung erforderlich war. Nach beendeter Zersetzung destillirten wir wie gewöhnlich über freiem Feuer ab, wobei sich zeigte, dass unter starker Verkohlung das wahrscheinlich entstandene Produkt sich zersetzt hatte, denn ein

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 141, S. 160.