

**403. B. Aronheim: Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzylchlorid.**

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)

In der Absicht, auf diesem Wege zur Darstellung von Quecksilberbenzyl zu gelangen, liess ich Natriumamalgam auf Benzylchlorid einwirken. Obgleich Dreher und Otto dies vergeblich versucht hatten, hoffte ich unter veränderten Bedingungen dieses Ziel zu erreichen. Erhitzt man jedoch Benzylchlorid mit einprocentigem Natriumamalgam auf  $110^{\circ}$  —  $120^{\circ}$  längere Zeit im Oelbade, so entweichen Salzsäuredämpfe, und das Reactionsprodukt enthält neben unverändertem Benzylchlorid Stilben und hochsiedende Oele, die bei  $300^{\circ}$  zu sieden beginnen und sich frei von Quecksilber erweisen. Das Stilben wurde an der charakteristischen Form seiner lanzettförmig zugespitzten, zolllangen Nadeln, dem Schmelzpunkt ( $120^{\circ}$ ), und an der Bildung des in Aether schwerlöslichen Bromides erkannt. Es lässt sich indessen auf diese Weise schwerlich mehr als ein Procent des angewandten Benzylchlorids in Stilben verwandeln, und es scheint dabei die Menge des angewandten Natriumamalgams ohne Einfluss zu sein; nur ist man gezwungen, kleine Mengen desselben von Zeit zu Zeit nachzuführen, um die Reaction zu beschleunigen. Es zeigt sich nämlich, dass durch secundäre Zersetzung des HCl ein Theil des Amalgams unter Bildung von Chlornatrium zersetzt wird. Beim Versuche, die Reaction so weit zu treiben, dass kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, hinterbleibt im Kolben ein zähes Pech, aus welchem kein charakterisirter Körper durch Destillation oder Extraction zu isoliren ist. So interessant auch die Erscheinung sein mag, dass eine Chlorwasserstoffentwicklung durch Natriumamalgam erzeugt werden kann, so ist doch der tiefere Einblick in den Verlauf der Reaction durch die Bildung der unerquicklichen Nebenprodukte zu sehr erschwert, um jetzt eine Erklärung des Vorgangs zu versuchen.

Karlsruhe, 26. October 1875.

**404. Peter Griess: Ueber eine neue Synthese des Betains (Oxynaurin).**

(Eingegangen am 1. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich kann das Betain als dreifach methylirtes Glycocoll:  $C_2H_2(CH_3)_3NO_2$  aufgefasst werden. Ich habe von dieser Ansicht ausgehend dieselbe durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glycocoll darzustellen versucht, also in ähnlicher Weise wie ich die trimethylirte Amidobenzoësäure<sup>1)</sup> erhielt, und es ist mir

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 585.

dieses auch sofort gelungen. Man verfährt dabei wie folgt: 1 Atom Glycocolle wird in überschüssiger concentrirter Kalilauge gelöst, darauf etwas mehr als 3 Atome Jodmethyl und dann soviel Methylalkohol zugefügt, dass eine gleichartige Mischung entsteht. Ueberlässt man diese nun sich selbst, so tritt alsbald Erwärmung derselben ein, und nach und nach geht ihre anfangs stark alkalische Reaction in eine entschieden saure über. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, ist es nöthig, die Mischung auf's neue durch etwas concentrirte Kalilauge alkalisch zu machen, und dieses so oft zu wiederholen, bis schliesslich, selbst auch nach einem weiteren Zusatz von Jodmethyl, die alkalische Reaction nicht mehr aufgehoben wird. Um nun das gebildete Betain abzuscheiden, kann man, im Falle man nur mit kleinen Quantitäten arbeitet, sich sehr zweckmässig des folgenden Verfahrens bedienen. Man neutralisirt mit Jodwasserstoffsäure, entfernt darauf den Methylalkohol durch Destillation im Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit etwas Wasser, und setzt dann eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu. Der sofort entstehende, aus schwarzbraunen, glänzenden Nadelchen bestehende Niederschlag stellt ein Perjodid des Betains dar, welches, nachdem man es von der Mutterlauge getrennt und tüchtig mit Wasser gewaschen hat, vollkommen rein ist. Wird nun dieses Perjodid in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, so verwandelt es sich in jodwasserstoffsaures Betain, aus welchem letzterem sich nach bekannten Methoden die übrigen Verbindungen dieser Base, sowie auch diese selbst im freien Zustande darstellen lassen. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, erhielt ich sie in zerfliessenden, glänzenden Blättchen. Ihr salzsaures Salz bildete schöne, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Tafeln, deren Analyse der Formel  $C_5 H_{11} NO_2, HCl$  entsprach. Das Gold-doppelsalz krystallisirte in schwerlöslichen, goldglänzenden Blättchen von der Zusammensetzung  $C_5 H_{11} NO_2 HCl AuCl_3$ .

Das Betain wurde bekanntlich fast gleichzeitig von den Herren Scheibler und Liebreich entdeckt. Ersterer<sup>1)</sup> fand es natürlich gebildet im Saft der Zuckerrüben vor, wogegen es Hr. Liebreich<sup>2)</sup> als secundäres Zersetzungsprodukt des als Proton bezeichneten Gehirnbestandtheils erhielt, und ihm den Namen Oxynurin beilegte. Beide Chemiker stellten es später auch synthetisch dar, durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Trimethylamin. Vergleicht man die Beschreibung, welche dieselben von ihrer Base gegeben haben, mit den Angaben, welche ich in dem Obigen über die von mir dargestellte Verbindung machte, so kann die Identität beider Körper wohl nicht bezweifelt werden.

1) Diese Ber. II, 292 und III, 155.

2) Diese Ber. II, 12 und 167 und III, 161.