

Schliesslich möchte ich betonen, dass vorliegendes Verfahren auch dann sehr genaue Resultate giebt, wenn sehr wenig Cadmium neben viel Kupfer vorhanden ist.¹⁾

Pisa. Chemisches Universitäts-Laboratorium des Professor G. A. Barbaglia.

573. H. Silberstein: Zur Kenntniss der Betaine.

(Eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die klassischen Untersuchungen Hofmann's über das Verhalten der Ammoniumbasen bei höherer Temperatur, die zur näheren Präcisirung der Werthigkeit des Stickstoffs führten, gewannen in den letzten Jahren ein erneutes Interesse, indem es demselben Forscher gelang, durch Destillation der Ammoniumbasen des Piperidins und des Coniins zwei neue Kohlenwasserstoffe, das Piperylen und das Conylen, zu gewinnen²⁾. Diese Entdeckungen gewähren nicht nur einen tieferen Einblick in die Constitution dieser beiden Alkaloide, sondern es wurde auch durch sie die Chemie um eine neue Methode zur Ermittlung der Constitution der complicirten organischen Basen bereichert.

Von den anderweitigen organischen Stickstoffverbindungen, in welchen der Stickstoff als fünfwerthig angenommen wird, sind nur wenige in Betreff ihres Verhaltens beim Erhitzen untersucht worden und speciell über die Betaine liegen nur sehr spärliche Angaben vor. (Die von Gerichten ermittelte Thatsache, dass das Pyridinbetainchlorid beim Erhitzen in Pyridin, Chlormethyl und Kohlensäure zerfällt³⁾, ist mir erst im Verlauf dieser Untersuchung bekannt geworden.) Ich habe daher das Verhalten der Betaine bei höherer Temperatur etwas näher studirt und wählte zu diesem Zweck das Betain der am leichtesten zugänglichen Base — des Dimethylanilins.

Das Phenylbetain, sowie dessen Ester wurden von Zimmermann aus Monochloressigsäure resp. Monochloressigsäureäthyläster und Dimethylanilin dargestellt⁴⁾. Was die Darstellung des Phenylbetainesters anbelangt, will ich nur bemerken, dass auch bei mehrstündigem Erhitzen von Dimethylanilin und Chloressigsäureester auf

¹⁾ In der Gazzetta Chimica Italiana werden wir von diesen beiden Arbeiten eine ausführlichere Mittheilung machen.

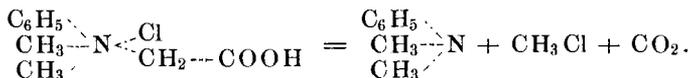
²⁾ Diese Berichte XIV, 494, 659, 705, 1497.

³⁾ Diese Berichte XV, 1251.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 2206.

100°, der grösste Theil der Materialien unangegriffen bleibt. Durch wiederholtes Auswaschen des Reaktionsproduktes mit trockenem Aether lässt sich der Ester leicht rein erhalten.

Wird Phenylbetainchlorid auf ungefähr 100° erhitzt, so zerfällt es ziemlich glatt in Dimethylanilin, Kohlensäure und Chlormethyl. Um diese Zersetzung hervorzurufen, ist es nicht nothwendig, das reine Betain anzuwenden; es genügt schon das Erwärmen eines Gemisches von Dimethylanilin und Monochloressigsäure, — wobei letztere zweckmässig im Ueberschuss genommen wird, — um eine Entwicklung von Kohlensäure und Chlormethyl zu erlangen. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

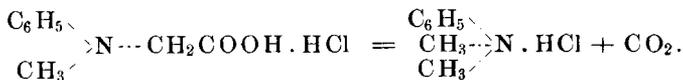


Beim Erhitzen des Phenylbetainesters oder eines Gemisches von Chloressigester und Dimethylanilin entwickelt sich sehr langsam ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas und es hinterbleibt eine Flüssigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Mit Salzsäure behandelt, liefert dieselbe eine beträchtliche Menge von Krystallen. Es wurden nun etwa 60 g des Gemisches von Chloressigester und Dimethylanilin in einem offenen Kolben am Rückflusskühler während 8 Stunden erwärmt, wobei die Temperatur 130° nicht übersteigen darf und die erkaltete Flüssigkeit kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt. Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus warmer concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

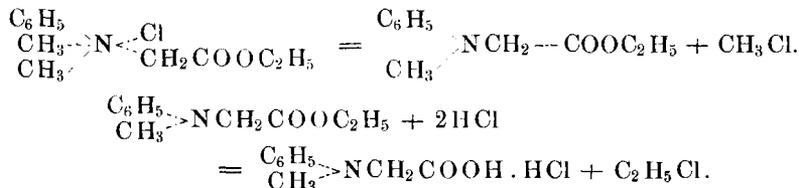
Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel des salzsauren Phenylmethylglycocolls stimmen.

Für		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \backslash \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_3 / \end{array}$		
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	53.6	53.77	—	— pCt.
H	5.95	6.07	—	»
Cl	17.62	—	17.6	17.8 »

Das salzsaure Phenylmethylglycocoll stellt farblose Prismen dar, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und nur sehr wenig in kalter, concentrirter Salzsäure lösen. Bei längerem Erhitzen des Salzes mit Wasser findet Kohlensäureentwicklung statt und beim Verdampfen der Flüssigkeit resultirt salzsaures Dimethylanilin.



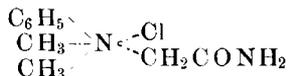
Die Zersetzung des Phenylbetaäesters beim Erhitzen lässt sich folgendermaassen formuliren:



Durch anhaltendes Digeriren eines Gemisches von 1 Molekül Dimethylanilin und einem Molekül Chloracetamid in Alkohol und Fällen der bis zur starken Concentration eingedampften Flüssigkeit mit Aether erhält man farblose Krystalle des Phenylbetaänamids, die durch mehrmaliges Auflösen in wenig Alkohol, Fällen mit Aether und nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von noch unangegriffenem Chloracetamid vollständig befreit werden können.

Eine Chlorbestimmung (durch Verbrennen mit Kalk ausgeführt) der bei 100° getrockneten Substanz ergab 17.05 pCt. Chlor.

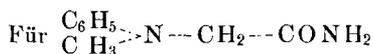
Für



	Berechnet	Gefunden
Cl	16.55	17.05 pCt.

Sowohl beim Erhitzen des Phenylbetaänamids, wie eines Gemisches in molecularem Verhältniss von Chloracetamid und Dimethylanilin auf 110–120° findet eine regelmässige Entwicklung von Chlormethyl statt; erhitzt man so lange noch das austretende Gas mit grüner Flamme brennt, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten vollständig zu einem Brei von Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel des Phenylmethylglycocollamids stimmen.



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	65.85	65.74	—	pCt.
H	7.32	7.53	—	»
N	17.07	—	17.35	»

Das Phenylmethylglycocollamid ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, aus welchem es in sehr schönen atlasglänzenden Prismen oder Blättchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es; versucht man es aber zu destilliren, so zersetzt sich ein grosser Theil

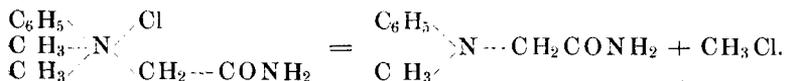
unter Bildung von Ammoniak, Dimethylanilin und anderen Produkten. Beim Kochen mit Alkalien entwickelt sich Ammoniak und die Lösung, vorsichtig mit einer verdünnten Säure neutralisirt, scheidet ein Oel aus — das Phenylmethylglycocol, welches sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich ist. Durch Behandeln des Phenylmethylglycocolamids mit Salzsäure erhält man das salzsaure Salz in Form von farblosen Prismen, die leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol sich auflösen. Bei wiederholtem Abdampfen der sauren Lösungen des Salzes hinterbleibt salzsaures Dimethylanilin.

Eine Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab 18.06 pCt. Chlor.

Für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3 \end{matrix} \text{N} \cdots \text{CH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$		
	Berechnet	Gefunden
Cl	17.76	18.06 pCt.

Das Phenylmethylglycocolamid habe ich andererseits dargestellt durch Zusammenschmelzen von Methylanilin und Chloracetamid auf dem Wasserbade, kurzes Erwärmen und Fällen der heissen wässerigen Lösung mit Ammoniak. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol ist es leicht rein zu erhalten. Dieses Produkt ist mit dem durch Zersetzung des Phenylbetaïnamids unter Entwicklung von CH_3Cl entstehendem vollkommen identisch.

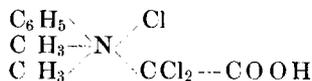
Die Zersetzung des Phenylbetaïnamids findet also nach folgendem Schema statt:



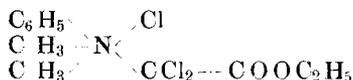
Von den anderen Derivaten der Monochloressigsäure habe ich noch das Verhalten des Chlorids und des Nitrils beim Erhitzen mit Dimethylanilin untersucht. Die Reaktion ist eine sehr complicirte und ist es mir nicht gelungen, die Produkte derselben zu isoliren.

Das Verhalten der Monochloressigsäure und deren Derivate veranlasste mich auch die übrigen Chloressigsäuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Die Dichloressigsäure zerfällt augenscheinlich beim Erhitzen mit Dimethylanilin in CO_2 und CH_2Cl_2 , doch habe ich diesen Vorgang noch nicht genauer untersucht. Besonders glatt und elegant vollzieht sich aber die Zerlegung der Trichloressigsäure. Beim Erwärmen mit einer verhältnismässig geringen Menge Dimethylanilin im Wasserbade, gelingt es die Trichloressigsäure fast vollständig in Chloroform und Kohlensäure zu zerlegen. Es ist mir auch einige Male gelungen, durch kurzes Zusammenschmelzen von Trichloressigsäure mit Dimethylanilin oder Erhitzen in Benzol, Zugabe von Ligroïn und heftiges Schütteln das intermediäre Produkt in Form von

spiessigen farblosen Prismen zu erhalten. Dass dies Produkt möglicherweise ein Dichlorphenylbetaïn



ist, dafür spricht der Umstand, dass auch beim Erwärmen von Trichloressigsäureester und Dimethylanilin in Benzol, nach Zusatz von Ligroïn ein Oel, wahrscheinlich



ausfällt.

Von den Derivaten der Trichloressigsäure untersuchte ich auch das Verhalten des Aethylesters und des Amids in Erwartung der den Derivaten der Monochloressigsäure analogen Produkte, jedoch ohne Erfolg.

Die Zerlegung der gechlorten Essigsäuren und ganz speciell die der Trichloressigsäure beim Erwärmen mit Dimethylanilin kann als ausgezeichnetes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen dienen. So giebt beispielsweise die Monochloressigsäure mit Dimethylanilin Phenylbetaïnchlorid, welches bei weiterem Erwärmen in Chlormethyl, Kohlensäure und Dimethylanilin zerfällt, welches letzteres mit einer weiteren Portion von Monochloressigsäure auf's Neue Phenylbetaïnchlorid bildet, welches wiederum in der angegebenen Weise zerfällt u. s. w. Das intermediäre Produkt, das Betaïn, ist leicht beim Einhalten gewisser Bedingungen zu isoliren und der ganze Process verläuft viel glatter, ohne Bildung von irgendwie fassbaren Nebenprodukten, wie beispielsweise die Aetherification des Alkohols durch Schwefelsäure. Besonders geeignet zu Demonstrationen ist die Zerlegung der Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure, da sie schon bei 60—70° stattfindet.

Die leichte Ueberführbarkeit des Phenylbetaïnamids in Phenylmethylglycolamid liess hoffen, dass auch andere Alkyle enthaltende tertiäre Basen die gleiche Reaktion zeigen werden; dem ist aber nicht so. Diäthylanilin giebt beim Erhitzen mit Chloracetamid kein Chloräthyl. Dies könnte man dem Umstande zuschreiben, dass nur die eine Methylgruppe enthaltenden tertiären Basen diese Reaktion zeigen, aber auch das Methyl-diphenylamin entwickelt beim Erwärmen mit Chloracetamid kein Chlormethyl. Was das Verhalten der Trichloressigsäure bei Gegenwart von tertiären Basen anbetrifft, so habe ich constatirt, dass ausser Dimethylanilin auch Diäthylanilin, Methyl-diphenylamin, Chinolin und Pyridin mehr oder weniger leicht die Zerlegung in Chloroform und Kohlensäure bewirken.

Die bis jetzt erzielten Resultate laden zu weiteren Versuchen nach zwei Richtungen hin ein: erstens bleibt es noch zu constatiren, ob die Zerlegung der Chloressigsäuren, besonders aber der Trichloressigsäure durch alle tertiären Basen stattfindet, in welchem Falle diese Säure ein sehr geeignetes Reagens auf tertiäre Basen sein würde ¹⁾, ferner ob noch andere Betainester oder Amide in Derivate des Glycolols glatt übergeführt werden können, und zweitens inwiefern die Zerlegbarkeit der gechlorten Säuren durch tertiäre Basen, speciell durch Dimethylanilin, sich verallgemeinern lässt.

Diese Arbeit wurde zum grössten Theil im Laboratorium des Hrn. Prof. Hemilian in Warschau ausgeführt, einige ergänzende Details wurden im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki hinzugefügt.

Bern, den 8. November 1884.

574. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetophenon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXVII.]

(Eingegangen am 14. November.)

In meiner letzten Mittheilung ²⁾ habe ich die Absicht ausgesprochen, über einige Versuche zu berichten, welche die Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. der Schwefelsäure auf Acetophenoncarbonsäure behufs Darstellung von Methylenphtalid oder -phtalyl zum Gegenstand haben. Im folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Da es sich zeigte, dass beim Auflösen kleiner Mengen von Methylenphtalid in concentrirter Schwefelsäure und baldigen Zusatz von Wasser eine krystallinische Säure mit den Eigenschaften der Acetophenoncarbonsäure sich abschied, während bei Anwendung grösserer Mengen und in den Fällen, in welchen die Erwärmung nicht sorgfältig

¹⁾ Zwar zerlegt sich auch trichloressigsäures Anilin unter Bildung von Chloroform und Kohlensäure, diese Zerlegung findet aber bei bedeutend höherer Temperatur wie die Zerlegung bei Gegenwart von tertiären Basen statt.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2526. In den auf S. 2523 gegebenen Formeln des Methylenphtalyls resp. Methylenphtalids muss es H₄ statt H₆ resp. H₁₁ heissen.