

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}N$.

Procente: C 86.07, H 8.02.

Gef. » » 86.01, » 8.10.

Das Chlorhydrat der flüssigen Base schmilzt, wie schon angegeben, bei 296° . Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf $315-316^{\circ}$, bei welcher Temperatur auch das aus der krystallisirten Base bereitete Salz schmilzt.

Platinsalz, $(C_{17}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Setzt man zur concentrirten, warmen, wässrigen Lösung des Chlorhydrates Platinchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz als orange gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether erhielten wir die Substanz in orangerothen, zu Drusen vereinigten Nadeln, welche bei $206-207^{\circ}$ schmelzen, Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{40}N_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$.

Procente: H_2O 3.91, Pt 21.19.

Gef. » » 4.06, » 20.73.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wurde wie die vorstehende Verbindung dargestellt. Es scheidet sich als amorpher gelber Niederschlag ab, der rasch krystallinische Form annimmt und aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 202° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die sich als frei von Krystallwasser erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NAuCl_4$.

Procente: Au 34.09.

Gef. » » 34.11

Beide Doppelsalze wurden aus den Chlorhydraten der flüssigen wie auch der krystallisirten Base dargestellt und aus beiden Salzen identische Gold- und Platin-Doppelsalze erhalten.

269. R. Stoermer und Fr. Prall: Ueber disubstituirte Amidoacetale und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

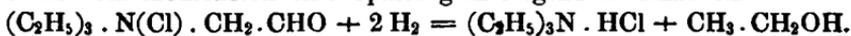
(Eingegangen am 15. Juni.)

Von tertiären Acetalbasen ist bisher nur das Triacetalamin¹⁾, das Benzalacetalamin²⁾ und das Piperidoacetal³⁾ beschrieben worden. Wir haben einige neue Körper dieser Klasse dargestellt, theils aus secundären Aminen und Chloracetal, theils aus Alkylammoniumhydroxyden dieser neuen Substanzen nach der A. W. Hofmann'schen Reaction.

¹⁾ Wohl, diese Ber. 21, 616. ²⁾ E. Fischer, diese Ber. 26, 467.

³⁾ R. Stoermer und Burkert, diese Ber. 27, 2016 u. 28, 1247.

Durch Ueberführung der Halogenalkyladditionsproducte der Acetalbasen in die entsprechenden Aldehyde gelangten wir zu Homologen des sogenannten Betainaldehyds E. Fischers¹⁾, und durch Oxydation dieser mit Silberoxyd zu homologen Betaïnen. Bei der Reduciren der salzsauren Aldehyde mittels Natriumamalgal in verdünnter schwefelsaurer Lösung erfolgte zwar die Bildung des gewünschten Alkohols, eines höheren Cholins, daneben aber trat unter Loslösung des Stickstoffs vom Kohlenstoff eine Spaltung in folgendem Sinne ein:



Eine ähnliche Spaltung ist auch von dem Einen von uns und Dzimski²⁾ bei der Reducion eines disubstituirten Amidoacetons beobachtet worden.

Diäthylamidoacetal, $(C_2H_5)_2 N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Eine geringe Einwirkung von Monochloracetal auf Diäthylamin findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt; durch Kochen am Rückflusskühler im Sandbade lässt sich die Reaction aber nicht zu Ende führen, selbst nicht bei 32-stündigem Erhitzen. Die beste Ausbeute an Diäthylamidoacetal (ca. 30 pCt.) erhält man durch 7-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Chloracetal mit 2 Mol. Diäthylamin auf 130° im Rohr oder Autoclaven. Das so erhaltene Reactionsgemisch ist ein durch brenzliche Zersetzungsproducte stark braun gefärbter Brei, aus dem das krystallinisch abgeschiedene salzsaure Diäthylamin durch Absaugen entfernt wurde. Durch fractionirte Destillation liess sich aus dem flüssigen Filtrat die reine neue Base nicht gewinnen. Der Siedepunkt der Hauptfraction lag constant bei 183—184°, doch ergab die Stickstoffbestimmung jedesmal zu hohe Werte, und die qualitative Prüfung zeigte einen beträchtlichen Chlorgehalt. Die Base war also offenbar durch mitdestillirendes salzsaures Diäthylamin verunreinigt, sowie auch noch durch kleine Mengen von Chloracetal. Zur Entfernung dieser beiden Substanzen destillirten wir das erhaltene Reactionsgemisch direct mit Wasserdämpfen, wobei alles gelöste salzsaure Diäthylamin zurückblieb, während freies Diäthylamin, Diäthylamidoacetal und Chloracetal übergingen. Das mit Eiswasser gekühlte Destillat wurde schwach salzsauer gemacht und mehrfach ausgeäthert, die saure Lösung darauf mit starker Natronlauge alkalisirt und ihr das ölig abgeschiedene Basengemisch durch Aether entzogen. Aether und Diäthylamin werden grösstentheils aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand, nach dem Trocknen mit festem Aetzkali, fractionirt. Die Hauptmenge ging oberhalb 193° über, und diese Fraction besass nach dem Trocknen mit metallischem Natrium den constanten Sdp. 194—195°. Die Base ist leicht beweglich, wasserhell, von etwas fischigem

¹⁾ Diese Berichte 26, 469 und 27, 165.

²⁾ Diese Berichte 28, 2220.

Geruche, löst sich leicht in Wasser und mischt sich mit organischen Lösungsmitteln. Ammoniakalische Silberlösung wird bald in der Kälte reducirt, Fehling's Lösung kaum in der Wärme. Spec. Gew. bei $16^{\circ} = 0.863$.

Analyse: Ber. Procente: N 7.41.

Gef. » N 7.67, 7.61.

Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch und zerfließt momentan an der Luft. Gold-, Platin-, und Quecksilberchlorid-Doppelsalze wurden sehr schnell reducirt, dagegen liess sich das Pikrat in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 97° erhalten. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: N 13.40.

Gef. » » 13.52.

Das Jodmethylat, $(C_2H_5)_2(CH_3).N(J).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, bildet sich schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Feine, weisse Nadeln, sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmp. 62° .

Analyse: Ber. Procente: J 38.37.

Gef. » » 38.30.

Das Jodäthylat, $(C_2H_5)_3.N(J).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, ist weniger hygroskopisch und entsteht am besten im geschlossenen Rohr beim Erwärmen im Wasserbade. Schmp. 78° .

Analyse: Ber. Procente: J 36.81.

Gef. » » 36.83, 36.95.

Salzsaurer Diäthylamidoacetaldehyd,
 $(C_2H_5)_2N.CH_2.CHO.HCl$,

entsteht nach der von E. Fischer¹⁾ angegebenen Methode, wenn man 6 g des Acetals mit 2 g Wasser und 36 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und diese Flüssigkeit, die nun stark reducirt, 14 Tage etwa bei 40° im Absauge-Exsiccator hält und zur Trockne verdunstet. Die so erhaltenen, etwas bräunlich gefärbten Blättchen zerfließen sehr leicht an der Luft, sind spielend löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und schmelzen bei $111-112^{\circ}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 23.43.

Gef. » » 23.29, 23.20.

Das Golddoppelsalz, zuerst ölig, krystallisirt nach einiger Zeit in kleinen, gelben Blättchen, schwer löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Schmp. 96° .

Analyse: Ber. Procente: Au 43.30.

Gef. » » 43.19.

¹⁾ Diese Berichte 26, 92.

Das Platindoppelsalz bildet schöne, gelbbraune, nadel- oder schuppenförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, und schmilzt bei 156°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.47.

Gef. » » 30.43.

Das Pikrat fiel zuerst auch ölig aus, erstarrte aber nach dem Reiben bald zu kleinen Schuppen von gelbgrüner Farbe. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Aether und Benzol, nicht in Ligroin. Schmp. 104°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.28.

Gef. » » 16.06.

Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

Methyläthylamidoacetal, $(C_2H_5)(CH_3).N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, erhielten wir, indem wir 5 g des Jodmethylats mit Silberoxyd (aus 2.5 g $AgNO_3$) entjodeten und das erhaltene Ammoniumhydroxyd destillirten. Erhalten 1.5 g der Base vom Sdp. 179—180°. Aus 20 g Jodmethylat erhielten wir dementsprechend reichlich 5 g Methyläthylamidoacetal. Die Base ist leicht beweglich, wasserhell, von unangenehmem Geruch, mischbar mit Alkohol, Aether etc., leicht löslich in Wasser. — Silberlösung wird in der Kälte, Fehling'sche Lösung kaum in der Wärme reducirt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{21}NO_2$.

Procente: N 8.00.

Gef. » » 8.34.

Das Goldsalz, zuerst ölig, krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 61°, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: Au 38.25.

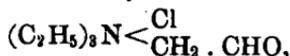
Gef. » » 38.16.

Das Platinsalz konnte weder ölig, noch krystallinisch erhalten werden, der erhaltene Syrup schied Platin ab. Das Pikrat bildet schöne gelbe Blättchen, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Petroläther. Schmp. 89°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.86.

Gef. » » 13.91.

Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid,



16.5 g des Jodäthylats wurden in Wasser gelöst, mit 7 g frisch gefälltem Chlorsilber verrieben, die Flüssigkeit auf etwa 8 g eingedunstet und mit 36 g concentrirter Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 längere Zeit stehen gelassen. Sodann wurde im evacuirten Exsiccator mehrere Tage auf etwa 40° erwärmt, worauf nach weiteren 3 Tagen in der hellgelben syrupdicken Masse die Abscheidung von warzenförmigen

Krystalldrüsen begann. Nach dem vollständigen Eintrocknen wurden 8.5 g des röthlich-gelben, krystallinischen Salzes erhalten, das sehr löslich ist in Wasser und Alkohol und zwischen 87—88° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 7.80, Cl 19.78.

Gef. » » 7.55, » 19.69, 19.57.

Das Golddoppelsalz bildet flockige, hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser, wenig leichter in Alkohol, nicht in Aether. Schmp. 140°.

Analyse: Ber. Procente: Au 40.79.

Gef. » » 40.53.

Das Platindoppelsalz, $[\text{CH}_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CHO}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bildet schöne, grosse, orangerothe, rhomboëdrische Krystalle und ist löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Das Salz zersetzt sich zwischen 190 und 195° und zerfliesst stark gebräunt bei 198°. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.92, Pt 26.64.

Gef. » » 4.86, » 26.46.

Das Pikrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$

O. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$,

entsteht auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zur Lösung des salzsauren Aldehyds als flockiger, krystallinischer Niederschlag, unter Austritt von Salzsäure. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, etwas in Benzol und Petroläther. Schmp. 204°.

Analyse: Ber. Procente: C 45.16, H 5.38, N 15.05.

Gef. » » 45.04, » 5.71, » 15.02.

Aethylbetaïn oder Triäthylglycocoll, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$.

O

Eine gut gekühlte wässrige Lösung von Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds so lange geschüttelt, bis eine abfiltrirte Probe ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nicht mehr reducirte. Das gesammte Filtrat wurde auf ein geringes Volumen eingedampft und der Syrup solange in den Exsiccator gestellt, bis er zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. Nochmals in Alkohol gelöst und vom noch ausgeschiedenen metallischen Silber abfiltrirt, fiel das Aethylbetaïn auf Zusatz von wasserfreiem Aether in kleinen weissen Krystallen aus, die aber nur im Exsiccator haltbar und an der Luft äusserst zerfliesslich waren.

Das Golddoppelsalz $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{AuCl}_3$ entsteht sofort als hellgelber, flockiger Niederschlag, der aus Wasser krystallisirt, prachtvolle, goldgelbe, grosse Nadeln lieferte. Es ist

schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, kaum löslich in Aether, und schmilzt bei 211—212°.

Analyse: Ber. Procente: Au 39.48.

Gef. « « 39.47.

Das Platindoppelsalz $[(C_2H_5)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot COOH]_2 \cdot PtCl_4 + 4 H_2O$ schießt nach dem Einengen der Lösung in dicken orangefelben Krystallnadeln an, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen, und an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers abgeben. Das Salz schmilzt zwischen 110 und 112° in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 205—206° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.00, Pt 24.37.

Gef. » » 8.89, » 24.22.

Salzsaures Aethylcholin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot Cl$.

10 g Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid werden in ca. 300 g Wasser gelöst und in die mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung im Verlauf von etwa drei Stunden in kleinen Portionen Natrium-amalgam eingetragen, welches auf 700 g Quecksilber 12.75 g Natrium enthielt, das ist das Fünffache der berechneten Menge. Während des ganzen Processes wurde die Flüssigkeit schwach sauer gehalten. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesogen und die flüchtigen Producte abdestillirt. Im Destillat liess sich durch die Jodoformreaction Alkohol nachweisen. Der Rückstand (R) wurde mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht und wiederum das Flüchtige daraus abdestillirt. Das salzsauer gemachte Destillat wurde eingedampft, wobei feine weisse Nadeln erhalten wurden, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, mit Goldchlorid versetzt wurden. Es bildet sich ein Goldsalz, das in feinen hellgelben Nadeln krystallisirt, sich ziemlich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol löst und bei 88° schmilzt. Das zum Vergleich dargestellte bisher unbekanntes Goldsalz des Triäthylamins schmilzt bei 89°.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 44.67.

Gef. » » 44.88.

Der alkalische Rückstand R wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Chlornatriums wurde wieder eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Operation wurde noch zweimal wiederholt, bis zuletzt nach dem Verdunsten des Alkohols ein hellbrauner Syrup zurückblieb, der, obwohl äusserst hygroskopisch, doch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach dem Zusatz von Platinchlorid schieden sich nach kurzer Zeit derbe, glänzende, orangerothe Krystalltäfelchen ab, leider nur in geringer Menge. Sie

sind löslich in Wasser, kaum in Alkohol, krystallisiren ohne Krystallwasser und schmelzen zwischen 212 und 216° unter Zersetzung. Die Analyse, die leider nur mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden konnte, gab nur ein annäherndes Resultat.

Analyse: Ber. für $[\text{CH}_2 \cdot (\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 27.86.

Gef. » » 27.24.

Dipropylamidoacetal, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Die Einwirkung des Dipropylamins auf Chloracetal ist eine wesentlich schwächere, als die des Diäthylamins, und die Reaction zwischen beiden lässt sich nur so weit führen, bis etwa 70 pCt. der theoretisch möglichen Menge an salzsaurem Dipropylamin ausgeschieden sind.

Die beste Ausbeute liefert folgendes Verfahren: Man erhitzt je 50 g Dipropylamin mit 37.8 g Chloracetal in Antoclaven 8 Stunden auf 140—150°, saugt von dem gelbbraunen salzsauren Salz ab, macht das Filtrat schwach salzsauer und äthert unverbrauchtes Chloracetal aus. Im übrigen wird dann ebenso verfahren, wie bei der Diäthylverbindung. Man erhält so die neue Acetalbase als wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 223°, die sich allmählich etwas gelb färbt, sich erst in viel Wasser löst und mit organischen Solventien mischbar ist. Spec. Gewicht = 0.857 bei 15°. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich die Base beim gelinden Erwärmen, ähnlich dem Piperidoacetal, milchig aus. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte kaum, leicht beim Erwärmen reducirt, Fehling's Lösung auch nicht bei längerem Kochen.

Analyse: Ber. Procente: C 66.36, H 12.44, N 6.45.

Gef. » » 66.23, » 12.31, » 6.65.

Das salzsaure Salz ist so hygroskopisch, dass es nicht zur Krystallisation zu bringen war. Das Goldsalz ist ein Oel, das Platinsalz konnte nicht rein erhalten werden. Das Pikrat erstarrt nach kurzer Zeit zu kleinen hellgelben Krystallen vom Schmp. 47°; es ist schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse: Ber. Procente: N 12.56.

Gef. » » 12.72.

Das Jodmethylat bildet gelblich-weiße Krystalle, (die Bildung findet im geschlossenen Rohr statt), löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, und schmilzt bei 79—80°.

Analyse: Ber. Procente: J 35.38.

Gef. • » 35.46, 35.25.

Das Jodpropylat, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \text{N}(\text{J}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, bildet sich erst im zugeschmolzenen Rohr bei 3—4-stündigem Erhitzen auf 130°, jedoch unter starker Braunfärbung. Die Masse wird mit Wasser ge-

schüttelt, diese Lösung von einer zähen schwarzen Schmiere abfiltrirt und mehrfach ausgeäthert. Die jetzt hellbraune Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und, da Krystalle nicht zu erzielen waren, direct zur Darstellung des Aldehyds verwandt (s. u.). Wir erhielten aus 22 g Acetalbase und 17.5 g Jodpropyl, 22 g Jodpropylat.

Salzsaurer Dipropylamidoacetaldehyd,
 $(C_3H_7)_2N.CH_2.CHO.HCl.$

Darstellung wie bei der Aethylverbindung. Das syrupöse Salz wurde schon nach 4—5 Tagen fest, ist weniger hygroskopisch und schmilzt bei 111—112°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.78.
 Gef. » » 19.65, 19.58.

Das Golddoppelsalz erstarrt zu strahlenförmig angeordneten Krystallen, die sich schwer lösen in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. In heissem Wasser tritt Zersetzung ein. Schmp. 73—74°.

Analyse: Ber. Procente: Au 40.79.
 Gef. » » 40.76.

Das Platinsalz krystallisirt nicht; dagegen ist das zuerst ölige Pikrat bald zur Krystallisation zu bekommen. Hellgelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 86°.

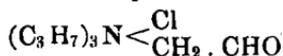
Analyse: Ber. Procente: N 15.05.
 Gef. » » 15.07.

Semicarbazon, $(C_3H_7)_2.N.CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2.$

Aus einem erwärmten Gemisch von salzsaurem Aldehyd und salzsaurem Semicarbazid schied concentrirte Natronlauge das Semicarbazon in dicken weissen Flocken aus, die nach dem Trocknen auf Thon aus absolutem Aether umkrystallisirt wurden. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Benzol. Schmp. 147°. Starke Base.

Analyse: Ber. Procente: N 28.00.
 Gef. » » 28.05.

Tripropylacetaldehydammoniumchlorid,



wurde wie die entsprechende Aethylverbindung aus dem Jodpropylat erhalten. Dicke, weisse, federförmig zertheilte Blättchen, leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmp. 95—96°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.32, Cl 16.03.
 Gef. » » 6.63, » 16.03.

Von Doppelsalzen wurden erhalten:

Das Golddoppelsalz als gelbbraunes krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, vom Schmp. 135°.

Analyse: Ber. Procente: Au 37.52.

Gef. » » 37.49.

Das Platindoppelsalz, $[\text{OHC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4, 4 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt nach einiger Zeit in kleinen, rothbraunen Nadeln, welche löslich sind in Wasser, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether. Sie erweichen bei 110° in ihrem Krystallwasser und schmelzen schliesslich unter Zersetzung bei 180—183°.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 8.45, Pt 22.89.

Gef. » » 8.47. » 22.96.

Das Pikrat fällt sofort, aber ölig aus und kann auf keine Weise krystallisirt erhalten werden.

Propylbetaïn oder Tripropylglycocoll, $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \\ \text{CO} > \text{O} \end{array}$

Die Ueberführung der Tripropylaldehydammoniumverbindung in die entsprechende Säure mittels frisch gefällten Silberoxyds geht glatt von statten. Das freie Propylbetaïn ist ausserordentlich hygroskopisch und wurde deswegen in das salzsaure Salz verwandelt, welches zwar auch diese Eigenschaft besass, aber bei weitem nicht in dem Maasse, wie das salzsaure Aethylbetaïn. Es bildet feine weisse Nadeln, die sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Zur Reinigung wurde es aus der alkoholischen Lösung durch absoluten Aether wieder ausgefällt, und schmolz dann bei 184°.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \text{Cl}$

COOH

Procente: N 5.89, Cl 14.95.

Gef. » » 6.02, » 14.79.

Das Goldsalz des Propylbetaïns bildet, als Alkohol krystallisirt, feine gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Aether. Schmp. 116°.

Analyse: Ber. Procente: Au 36.41.

Gef. » » 36.47.

Das Platinsalz, $[\text{CH}_2(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{COOH}]_2 \text{PtCl}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus der Lösung nach einigen Tagen in schönen, derben, hexagonalen orangerothern Krystallen ab, die leicht löslich sind in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether, und bei 90—95° im Krystallwasser schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen werden sie wieder fest und zersetzen sich oberhalb 150° unter Schwarzfärbung.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.25, Pt 22.98.

Gef. » » 4.38, » 22.98.

Methylpropylamidoacetal, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

wurde genau wie die Methyläthylverbindung dargestellt und bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die sich in viel Wasser löst, jedoch in kaltem löslicher ist, als in warmem, sich also bei geringer Erwärmung milchig abscheidet. Sie siedet zwischen 193 und 195°. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell, Fehling's Lösung auch nach dem Kochen kaum reducirt.

Analyse: Ber. Procente: N 7.41.
Gef. » » 7.54.

Das Golddoppelsalz fällt ölig aus und erstarrt nach einigen Wochen zu feinen hellgelben Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in absolutem Alkohol und Aether. Schmp. 38—39°.

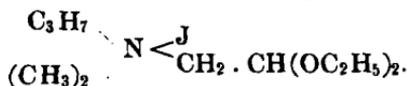
Analyse: Ber. Procente: Au 37.24.
Gef. » » 37.49.

Das Platinsalz krystallisirt nicht.

Das Pikrat erstarrt nach längerem Reiben zu hellgelben Blättchen, die ziemlich schwer löslich sind in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Schmp. 93°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.40.
Gef. » » 13.49.

Methylpropylamidoacetaljodmethylat,



Die Propylgruppe lässt sich aus dieser Verbindung nach der Hofmann'schen Reaction leicht eliminiren. Das Jodmethylat bildet prachtvolle, derbe, rechteckige Krystalle, die an der Luft sehr zerfliesslich und selbst im evacuirten Exsiccator nicht haltbar sind. In der bekannten Weise entjodet und destillirt, liefern 34 g Jodmethylat 6 g reines, bei 170—171° siedendes

Dimethylamidoacetal, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Diese Base lässt sich auch direct aus Chloracetal und wässriger Lösung von Dimethylamin bereiten. 50 g Dimethylaminlösung (33 pCt.) wurden mit 31.5 g Chloracetal in einer Druckflasche 15 Stunden im Wasserbade gekocht. Das Reactionsproduct wurde genau so behandelt, wie bei den niederen Homologen angegeben ist und lieferte 6 g Base vom Schmp. 170—171°. Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch, die sich beim Aufbewahren bald etwas gelb färbt. Leicht löslich in Wasser und

organischen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen nicht. Spec. Gewicht 0.885 bei 7°. Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leicht beim Kochen.

Analyse: Ber. Procente: C 59.63, H 11.80, N 8.70.

Gef. » » 59.61, » 12.01, » 9.11.

Das Golddoppelsalz fällt zuerst ölig aus, erstarrt jedoch bald zu schön glänzenden, hellgelben Blättchen; schwer löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol. Schmp. 78—79°.

Analyse: Ber. Procente: Au 39.32.

Gef. » » 39.36.

Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene, sternförmig angeordnete Nadeln; löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Schmp. 92°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.64.

Gef. » » 26.42.

Das Pikrat fällt in feinen gelben Nadeln aus; löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmp. 80°.

Analyse: Ber. Procente: N 14.36.

Gef. » » 14.38.

Dimethylamidoacetaldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.

Die Darstellung des salzsauren Salzes wurde wie oben mehrfach angegeben ausgeführt; es konnte jedoch nur als zähe, etwas bräunlich gefärbte Masse erhalten werden.

Sein Platindoppelsalz krystallisirte nach 2 Wochen aus der Lösung in sternförmig gelagerten Krystallnadeln. Löslich in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether. Schmp. 121—122°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 33.39.

Gef. » » 33.24.

Das Goldsalz krystallisirt nicht.

Das Pikrat fällt zuerst in feinen Oeltröpfchen aus, die später in feine Krystallnadeln resp. -blättchen übergehen. Es zeigt einen Stich ins Grüne, ist schwer löslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol. Schmp. 96°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.84.

Rostock, im Juni 1897.