

462. Richard Willstätter und Walter Kahn:
Ueber die Einwirkung organischer Säureester auf tertiäre Basen.
 [Mittheil. aus dem chem. Labor. der Kgl. Acad. der Wissensch. zu München.]
 (Eingegangen am 16. Juli 1902.)

Die Ester anorganischer Säuren lagern sich bekanntlich an tertiäre Amine unter Bildung von Tetraalkylammoniumsalzen an, welche in der Hitze wieder in tertiäre Basen und Säureester zerfallen. Die nämliche Spaltung erfahren zu Folge den Untersuchungen von A. T. Lawson und N. Collie¹⁾ sowie von N. Collie und S. B. Schryver²⁾ auch die Tetraalkylammoniumsalze organischer Säuren bei hoher Temperatur. Hingegen ist die Vereinigung von Nitrilbasen mit den Estern organischer Säuren, soviel uns bekannt, noch nicht beobachtet worden; man nimmt vielmehr allgemein an, dass die Trialkylamine mit den organischen Säureestern nicht zu reagiren vermögen, seitdem A. W. Hofmann³⁾ für Oxalester und Trimethyl- sowie Triäthylamin dies ausgesprochen und auf das verschiedene Verhalten der Basen gegen Oxalester eine werthvolle Trennungsmethode gegründet hat.

Vor Kurzem wurde gezeigt⁴⁾, dass sich die Ester dialkylierter α -, β - und γ -Aminosäuren der Fettsäurereihe beim Erhitzen über den Siedepunkt in die isomeren Betaïne bezw. in Spaltungsproducte derselben umwandeln; in diesen Fällen erfolgt mithin intramolekular Addition des Esters an die tertiär-basische Gruppe unter Bildung eines Ammoniumsalzes, entsprechend dem Schema:



Wir haben nun beobachtet, dass die nämliche Reaction auch intermolekular überraschend leicht stattfindet. Trimethylamin addirt beispielsweise bei 80—160° Benzoësäuremethylester unter Bildung von Tetramethylammoniumbenzoat nach der Gleichung:



und es liefert mit Essigsäuremethylester Tetramethylammoniumacetat und zwar in Folge einer Nebenreaction ein saures Salz.

Die Ester zweibasischer Säuren, Oxalsäuredimethylester und Phthalsäuredimethylester, vereinigen sich mit einem Molekül Trimethylamin (schwieriger mit Triäthylamin) zum estersauren Tetraalkyl-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 625 [1888].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 57, 767 [1890].

³⁾ Proc. Royal. Soc. 11, 66 [1861] und 12, 380 [1862]. Diese Berichte 3, 776 [1870].

⁴⁾ R. Willstätter, diese Berichte 25, 584 [1902].

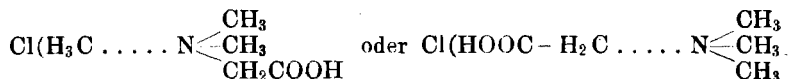
ammoniumsalz; in diesen Fällen beginnt die Addition schon in der Kälte und wird in der Hitze quantitativ.

Dimethylanilin reagiert hingegen nicht mit Benzoësäuremethylester beim Erhitzen im Rohr bis auf ca. 300°.

R. Willstätter: Bemerkung zu Werner's Theorie der Ammoniumverbindungen.

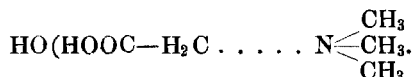
In seiner geistvollen Abhandlung über Haupt- und Neben-Valenzen hat Hr. A. Werner¹⁾ eine neue Theorie der Ammoniumsalze entwickelt und eine erneute Discussion dieser Verbindungen von dem veränderten Gesichtspunkte aus als unbedingt nothwendig bezeichnet. Dies veranlasst mich, auf die Bedeutung der Betaïne für die Ammoniumtheorie hinzuweisen und den Wunsch auszusprechen, Hr. Werner möge sich darüber äussern, inwieweit seine Anschauung der Existenz und dem Verhalten der trialkylirten Aminosäuren Rechnung trage.

Durch die in der vorliegenden Mittheilung angeführten Beobachtungen ist die Analogie zwischen den Betaïnen und den quaternären Ammoniumsalzen anorganischer und organischer Säuren hinsichtlich der Bildung und des Zerfalls vervollständigt worden. Das typische Betaïn verhält sich, was Entstehung, Spaltung und viele Reactionen betrifft, analog dem Tetramethylammoniumchlorid und ebenso analog den Betaïnsalzen, z. B. dem Betaïchlorhydrat, welchem nach Werner eine der folgenden Formeln zuzuschreiben wäre:



Die Absättigung der Chlorvalenz, welche nicht mehr in der ersten Sphäre erfolgen kann, findet in einer ausserhalb der ersten Sphäre befindlichen Stellung statt.

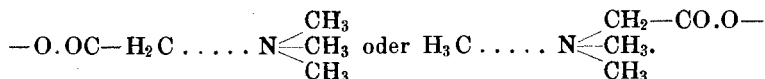
Lässt man auf Betaïchlorhydrat Silberoxyd einwirken, so gelangt man in wässriger Lösung zum Betaïn, das sich in folgender Weise auffassen liesse:



Das Betaïn aber, welches beim Erhitzen von Dimethylaminoessigsäuremethylester über seinen Siedepunkt glatt entsteht und das bei 293° sich wieder in den isomeren Ester umlagert, enthält ein Molekül Wasser weniger. Nach der Anschauung Werner's käme dieser Verbindung (und ähnlich den zahlreichen anderen wasserfreien Betaïnen) eine Formel zu, welche an den Stickstoff mit einer Haupt- oder

¹⁾ Ann. d. Chem. 322, 261 [1902].

Neben-Valenz gebunden ein Radical mit einer freien Valenz aufweist und in der das in der zweiten Sphäre befindliche Atom oder Radical der Ammoniumsalsze fehlt:



Der Bildung und Beständigkeit des Betaïns und seiner Analogie mit anderen Ammoniumverbindungen trägt, glaube ich, weit ungewohnterer die alte Auffassung Rechnung, nach welcher das Sauerstoffatom mit seiner freien Valenz an den Stickstoff tritt.

Trimethylamin und Benzoësäuremethylester.

Bei sämtlichen Versuchen wurde gasförmiges Trimethylamin unter starker Kühlung in Einschmelzröhren geleitet, welche die Säureester enthielten. Während dieser Operation und beim Schliessen der Röhren musste der Zutritt von Feuchtigkeit auf's Sorgfältigste vermieden werden. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah durch Verdünnen des Röhreninhaltes mit wasserfreiem Aether, Absaugen des krystallinischen Additionsproductes und Nachwaschen mit Aether; für die Analyse wurden die äusserst hygroskopischen Ammoniumsalsze in Wägersröhrchen mit eingeschliffenen Stopfen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Schon bei kurzem Erwärmen von Trimethylamin und Benzoësäuremethylester auf 80° bildet sich das quaternäre Salz in erheblicher Menge; die beste Ausbeute, nämlich etwa 50 pCt. der theoretischen, erzielen wir durch 7 Stunden dauerndes Erhitzen (von 10 g Amin mit 23.5 g, d. i. 1 Mol. Ester) auf 160°, während sich bei höherer Temperatur die Ausscheidung vermindert.

Das schon von A. T. Lawson und N. Collie¹⁾ beschriebene Tetramethylammoniumbenzoat gewinnt man auf diese Weise vollkommen rein in schönen, langen, farblosen Nadeln, welche bei ca. 192° schmelzen²⁾ und kurz darauf sich zu zersetzen beginnen.

In absolutem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Salz zeigt neutrale Reaction, entwickelt beim Kochen mit Alkalien keine Spur von Amin und giebt mit Jodkaliumlösung eine Fällung des charakteristischen Tetramethylammoniumjodids.

0.1403 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.1374 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 723 mm).

C₁₁H₁₇O₂N. Ber. C 67.62, H 87.9, N 7.19.
Gef. » 67.61, » 8.87, » 7.31.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 631 [1888].

²⁾ Die citirten Autoren geben 220—230° als Schmelzpunkt an, welcher anscheinend nicht im Capillarrohr, sondern bei der Zersetzung einer grösseren Substanzmenge bestimmt worden ist.

Trimethylamin und Essigsäuremethylester.

10 g Trimethylamin wurden mit der molekularen Menge, d. i. 12.7 g Methylacetat 7 Stunden lang auf 170° erhitzt; in den aus-
 schiedenen schön weissen, aber ungemein zerfliesslichen Krystallen lag
 nicht das von Lawson und Collie dargestellte Tetramethylammo-
 niumacetat vor, sondern das noch nicht beschriebene saure Salz,
 $N(CH_3)_4O.CO.CH_3 + CH_3.CO.OH$, dessen Entstehung wir einem trotz
 des Ausschlusses von Wasser erfolgten partiellen Zerfall des Esters
 zuschreiben müssen.

Das Additionsproduct schmilzt unscharf bei 90° und erleidet bei
 ca. 195° Zersetzung; es reagirt sauer, entbindet Kohlensäure aus Soda-
 lösung, giebt kein flüchtiges Amin ab und wird durch Jodkalium ge-
 fällt. Die Bestimmung der Essigsäure durch Abscheidung als Silber-
 acetat sprach für die angenommene Zusammensetzung. Die Substanz
 verliert Essigsäure nicht beim Trocknen im Vacuum über Schwefel-
 säure.

0.1218 g Sbst.: 0.2215 g CO_2 , 0.1079 g H_2O . — 0.1756 g Sbst.: 11.6 ccm
 N (19°, 719 mm).

$C_6H_{15}O_2N.C_2H_4O_2$. Ber. C 49.68, H 9.90, N 7.26.

Gef. » 49.60, » 9.93, » 7.18.

Trimethylamin und Oxalsäuredimethylester.

Die Einwirkung dieses Esters auf die tertiäre Base scheint schon
 bei gewöhnlicher Temperatur zu beginnen und liefert bei 100° bereits
 eine gute Ausbeute an Additionsproduct; quantitativ wird der Ester
 verbraucht bei dreistündigem Erhitzen auf 115—120°. Dabei geht
 die Reaction, auch bei Anwendung der doppelmolekularen Menge des
 amins nicht hinaus über die Bildung des oxalmethylestersäuren Tetra-
 methylammoniumsalzes. Dasselbe war verunreinigt durch primäres
 Tetramethylammoniumoxalat und zwar enthielt, wie die Titration er-
 gab, unser Präparat ungefähr 11 pCt. von saurem Salz.

Das farblose und schön krystallinische Reactionsproduct erweicht
 bei gegen 100°, verflüssigt sich bei 125°; über 140° beginnt die Zer-
 setzung, welche, erst bei 220° lebhaft werdend, sehr wenig glatt verlief
 und nur einen geringfügigen Betrag von Oxalsäuremethylester ergab.
 Durch Ansäuern des Oxalsäurederivats und Ausäthern isolirten wir den
 leicht löslichen und niedrig schmelzenden primären Methylester der
 Oxalsäure, welchen R. Anschütz und F. Schönfeld¹⁾ beschrieben
 haben.

0.2138 g Sbst.: 0.3689 g CO_2 , 0.1692 g H_2O . — 0.1577 g Sbst.: 11.7 ccm
 N (23°, 713 mm).

¹⁾ Diese Berichte 19, 1442 [1886].

$N(CH_3)_4 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Ber. C 47.41, H 8.50, N 7.92.

$N(CH_3)_4 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot H$. Ber. » 44.17, » 7.97, » 8.59.

Gef. » 47.06, » 8.34, » 7.83.

Triäthylamin und Oxalsäurediäthylester reagieren bei ca. 100° viel weniger ergiebig unter Ausscheidung eines öligen Additionsproductes, dessen Menge sich bei höherer Temperatur verringerte; ohne den Körper in reinem Zustande zu isoliren, wiesen wir das Vorliegen von Tetraäthylammoniumverbindung nach.

Trimethylamin und Phtalsäuredimethylester.

Sehr leicht und glatt reagirt das Amin mit Phtalsäuredimethylester unter Bildung von phtalmethylestersaurem Tetramethylammonium; die Mischung von 8.5 g Ester und 5 g (d. i. 2 Mol.) Amin gab schon in der Kälte eine geringe, bei 80° reichliche Abscheidung von weissen, blättrigen Krystallen. Wir erhitzen 3—4 Stunden auf 205° und erhielten ein durch beginnende Zersetzung bräunlich gefärbtes Reactionsproduct, in welchem der angewandte Ester quantitativ enthalten war.

Das phtalestersaure Salz ist in Alkohol wie in Wasser sehr leicht löslich, es enthält keine Spur von flüchtiger Base und scheidet auf Zusatz von Mineralsäure die Phtalsäure als krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die Substanz erweicht bei 132° und ist bei 150° geschmolzen.

0.1868 g Subst.: 0.4208 g CO_2 , 0.1252 g H_2O . — 0.1374 g Subst.: 7.5 ccm N (22°, 722 mm).

$C_6H_4(COOCH_3)(COON[CH_3]_4)$. Ber. C 61.60, H 7.58, N 5.55.

Gef. » 61.44, » 7.51, » 5.85.

Berichtigungen.

- Jahrg. 35, Heft 9, S. 1593, 92 mm v. o. lies: »343.13 79.27« statt
 »343.08 79.22«.
- » 35, » 9, » 1593, 114 mm v. o. lies: »79.23« statt »79.22«.
- » 35, » 13, » 2378, 34 mm v. o. lies: »100 Maschen« statt
 »10 Maschen«.
- » 35, » 13, » 2378, 136 mm v. o. lies: »5.5—6.5 pCt.« statt
 »5.5—5.6 pCt.«
- » 35, » 13, » 2480, 99 mm v. o.: Die Zeile ist zu streichen.