

0.1312 g Sbst.: 0.3587 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O. — 0.136 g Sbst.: 0.3717 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O. — 0.1068 g Sbst.: 18.25 ccm N (21<sup>o</sup>, 739 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.68, H 6.66, N 18.66.

Gef. » 74.56, 74.54, » 6.67, 6.74, » 18.90.

0.1925 g Sbst. in 20.3 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.198<sup>o</sup>. — 0.3272 g Sbst. in 20.3 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.838<sup>o</sup>.

Mol.-Gew. Ber. 225. Gef. 239, 239.

#### Aufspaltung mit Alkali.

Dieselbe erfolgt durch Erhitzen mit verdünntem Alkali im Robr bei 150<sup>o</sup> noch nicht. 0.3 g Base wurden mit festem Aetzkali im Reagensglase rückfließend erhitzt, bis die gelbe Farbe des Oeles verschwunden war. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst und mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben, neben anderen, nicht näher charakterisirbaren Substanzen, Spuren von Methylanilin zurück. Die alkalische Lösung, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, schied farblose Krystalle ab, welche sich als Methylantranilsäure erwiesen und mit einem Vergleichspräparat nach Schmelzpunkt, Krystallform und Eigenschaften übereinstimmten. Ausbeute 0.06 g reine, aus Ligroin umkrystallisirte Säure.

#### 703. August Klages und S. Margolinsky: Synthese von Betaïnen aus dialkylirten Aminonitrilen.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Dialkylirte Aminonitrile, R<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CN, vereinigen sich mit Jodalkylen zu jodwasserstoffsäuren Salzen R<sub>3</sub>N(J).CH<sub>2</sub>.CN, die mit feuchtem Silberoxyd quaternäre Basen<sup>1)</sup> liefern. Ich habe sie s. Z. als Nitrile der Betaïne R<sub>3</sub>N(OH).CH<sub>2</sub>.CN bezeichnet. Diesen Namen verdienen die Basen mit Recht, denn sie gehen durch Verseifung unter Verlust von Ammoniak in die Betaïne selbst über.

Die Nitrile der Betaïne sind stark alkalisch reagirende Syrupe. Sie haben die Fähigkeit, Silber in Lösung zu halten, und sind deshalb schwer zu reinigen. Entfernt man das Silber vorsichtig durch Salzsäure, so erhält man Basen, die durch ihr Chlorid verunreinigt sind; wendet man Kohlensäure zur Fällung des Silbers an, so entstehen, neben unlöslichem kohlen-säurem Silber, Carbonate, die sich durch Eindampfen der Lösung im Vacuum gewinnen lassen. Aus diesen

<sup>1)</sup> A. Klages, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 188 [1902].

Carbonaten kann durch Digeriren mit Zinkhydroxyd die Kohlensäure nicht entfernt werden. Dampft man die silberhaltigen Lösungen direct ein, so scheidet sich das Silber theils als Spiegel, theils als graues Pulver ab. Die erhaltenen silberfreien Syrupe zeigen jedoch nicht den richtigen Stickstoffgehalt. Sie sind Gemische von Nitrilen und den durch Verseifung daraus entstandenen Betaïnen. Wenn man reine Derivate der Nitrile herstellen will, ist es daher nöthig, die mit Silberhydroxyd in der Kälte bereiteten Lösungen der Basen zu benutzen. Es entstehen mit wässrigen Lösungen von Pikrinsäure gut krystallisirende Pikrate, Doppelverbindungen, die aus 1 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. des Nitrils zusammengesetzt sind. Goldchlorid liefert mit salzsauren Lösungen die entsprechenden goldchlorwasserstoffsäuren Salze, Sublimat bisweilen complicirte Salze der Formel  $R_3N(Cl).CH_2.CN.HgCl + HgCl_2$ .

Beim Kochen mit Barythydrat entstehen aus den Nitrilen die zugehörigen Betaïne, die leicht auf diese Weise zu gewinnen sind. Man fällt den Baryt heiss durch Kohlensäure und dampft die filtrirten Lösungen zur Trockne. Den Rückstand nimmt man in absolutem Alkohol auf, filtrirt ab und engt die Lösung auf dem Wasserbade ein. Es krystallisiren die Betaïne dann beim Verdunsten des Alkohols meist in radialstrahligen Rosetten aus, die über Schwefelsäure allmählich zu einem weissen Krystallpulver verwittern. Das völlige Trocknen der sehr hygroskopischen Betaïne erfordert oft wochenlanges Evacuiren über Schwefelsäure, wie das auch Willstätter bei seinen Untersuchungen beobachtet hat.

#### Methyl-diäthyl-betaïn, $(CH_3)(C_2H_5)_2N.CH_2.CO.O$ .

Das Diäthylamino-acetonitril, das ich durch Erhitzen von Glykolsäurenitril mit Diäthylamin dargestellt habe, lässt sich noch einfacher gewinnen, wenn man 15 g 40-proc. Formaldehyd mit 55 g Bisulfidlauge mischt, das in Lösung befindliche oxymethylensulfosaure Natrium mit 20 g Cyankalium in 40 g Wasser umsetzt und 12 g Diäthylamin hinzufügt. Es scheidet sich das Nitril dann sofort als Oelschicht aus.

Das Jodmethylat des Diäthylamino-acetonitrils schmilzt bei 190—191° (nicht, wie früher angegeben, bei 205°). Es krystallisirt aus Alkohol in breiten Blättern.

Mit feuchtem Silberoxyd entsteht die stark alkalisch reagirende Lösung der freien Base, die mit wässriger Pikrinsäurelösung eine reichliche Fällung des Pikrates liefert.

Das Pikrat des Methyl-diäthyl-betaïnnitrils bildet feine, gelbe Nadeln, die aus Wasser ausgezeichnet krystallisiren. Schmp. 166—168° ohne Zersetzung.

0.1040 g Sbst.: 0.1860 g CO<sub>2</sub>, 0.0385 g H<sub>2</sub>O. — 0.1323 g Sbst.: 22.5-cem N (24°, 752 mm).

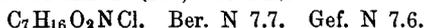


Ber. C 48.8, H 4.1, N 18.76.

Gef. » 48.8, » 4.1, » 18.86.

Das durch Verseifen mit Barytwasser dargestellte Methyl-diäthyl-betaïn zeigte die von Willstätter<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Das Chlorid des Betaïns krystallisirt aus wenig heissem Wasser in glänzenden Blättchen. Schmp. 194°.

0.1502 g Sbst.: 10 cem N (20°, 759 mm).



Das Pikrat des Betaïns krystallisirt in derben, gut ausgebildeten, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 153—154°.

0.1644 g Sbst.: 0.2543 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O. — 0.0767 g Sbst.: 0.1176 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 41.7, 41.8, » 4.8, 5.0.

### Triäthyl-betaïn, $(C_2H_5)_3N.CH_2.CO.O.$

Für das Jodäthylat des Diäthylamino-acetonitril hatte ich einen Schmelzpunkt von 179° angegeben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt bis auf 184°. Ich halte diesen Schmelzpunkt für den richtigen.

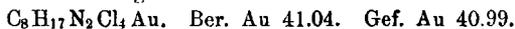
Die mit feuchtem Silberoxyd in der Kälte bereitete Lösung des Triäthylbetaïnnitrils lieferte ein aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirendes *Pikrat*. Schmp. 193°.

0.249 g Sbst.: 39.8 cem N (22°, 742 mm).



Das *goldchlorwasserstoffsäure Salz* fällt als gelber Niederschlag beim Versetzen der salzsauren Lösung des Nitrils mit 10-proc. Goldchloridlösung aus. Schmp. 118—119°.

0.142 g Sbst.: 0.0582 g Au.



Mit einer kaltgesättigten Lösung von Sublimat entsteht eine weisse Fällung des *Quecksilberdoppelsalzes*, welches aus Alkohol sich in breiten, glänzenden Blättern abscheidet. Es schmilzt bei 130—131°.

0.1708 g Sbst.: 5.8 cem N (14°, 742 mm). — 0.1444 g Sbst.: 0.136 g AgCl.



Gef. » 3.9, » 23.28.

Beim Kochen mit der dreifachen Menge Baryhydrat geht das Nitril unter Abspaltung von Ammoniak in Triäthyl-betaïn<sup>1)</sup> über. Der ausführlichen Beschreibung Willstätter's habe ich noch hinzuzufügen, dass das Aurochlorat aus heissem Wasser in Nadeln krystallisiert und bei 162° schmilzt.

0.1139 g Sbst.: 0.0449 g Au.

$C_8H_{17}NO_2AuCl_4$ . Ber. Au 39.96. Gef. Au 39.42.

$\alpha$ -Methyl-diäthyl-propio-betaïn<sup>2)</sup>,  $(CH_3)(C_2H_5)_2N.CH(CH_3).CO.O.$

Das Jodmethylat des  $\alpha$ -Diäthylamino-propionitrils wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Nitril in der Kälte erhalten. Nach 24 Stunden war die Lösung zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt. Schmp. 195—196° unter Zersetzung. Durch Behandeln mit Silberhydroxyd und Kochen der erhaltenen Lösung des Nitrils mit Baryhydrat entsteht das Methyl-diäthyl-propio-betaïn. Es bildet eine langstrahlige Krystallmasse, die über Schwefelsäure verwittert und schliesslich zu einem weissen Pulver zerfällt, das von 117—119° unter vorherigem Erweichen schmilzt.

0.1470 g Sbst.: 0.3234 g  $CO_2$ , 0.1460 g  $H_2O$ . — 0.1722 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 753 mm).

$C_8H_{17}NO_2$ . Ber. C 60.37, H 10.69, N 8.8.

Gef. » 60.0, » 11.13, » 8.84.

Mit 10-proc. Goldchloridlösung lieferte das Betaïn in concentrirter salzsaurer Lösung ein Aurochlorat vom Schmp. 200—202°.

0.1450 g Sbst.: 0.0575 g Au. — 0.1738 g Sbst.: 4.3 ccm N (18°, 749 mm).

$C_8H_{17}NO_2Cl_1Au$ . Ber. Au 39.95, N 2.81.

Gef. » 39.41, » 2.81.

$\alpha$ -Triäthyl-propio-betaïn,  $(C_2H_5)_3N.CH(CH_3).CO.O.$

Jodäthylat des Diäthylaminopropionitrils: Schmp. 178—179° unter Zersetzung. Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Das Jodäthylat bildet sich in der Kälte sehr langsam, schneller beim Erhitzen in der Druckflasche auf 100°.

0.1615 g Sbst.: 0.1358 g AgJ.

$C_9H_{19}N_2J$ . Ber. J 45.04. Gef. J 45.44.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 605 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. die Nomenclaturvorschläge Willstätter's, diese Berichte 35, 585 [1902].

Das durch Verseifung daraus erhaltene  $\alpha$ -Triäthylpropio-betaïn schmolz, vorher erweichend, bei 90–92°. Das Chloraurat kry-  
stallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, Schmp. 253°.

0.1358 g Sbst.: 0.3068 g CO<sub>2</sub>, 0.1404 g H<sub>2</sub>O. — 0.2444 g Sbst.: 0.554 g  
CO<sub>2</sub>, 0.243 g H<sub>2</sub>O. — 0.3685 g Sbst.: 25.4 cem N (20°, 766 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> Ber. C 62.42, H 10.98, N 8.09.

Gef. » 61.6, 61.75, » 10.58, 11.14, » 7.95.

0.079 g Sbst.: 0.0305 g Au.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Au. Ber. Au 38.48. Gef. Au 38.35.

### Methyl-diäthyl- $\alpha$ -phenylbetaïn. (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.O.

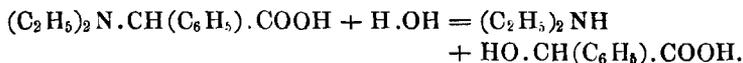
Das für die Synthese dieses Betaïns nothwendige  
Diäthylamino-phenylelessigsäurenitril, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CN,  
wurde durch Erhitzen von Diäthylamin und Mandelsäurenitril be-  
reitet. Es ist ein schwach gelbliches, geruchloses Oel, das bei 142°  
unter 16 mm Druck unzersetzt siedet. Spec. Gewicht 0.9736 bei 19°/4°.

0.2067 g Sbst.: 0.5777 g CO<sub>2</sub>, 0.1632 g H<sub>2</sub>O. — 0.1922 g Sbst.: 26.5 cem  
N (25°, 753 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.60, H 8.51, N 14.89.

Gef. » 76.22, » 8.84, » 15.11.

Merkwürdiger Weise liess sich das Nitril weder zum Diäthyl-  
aminophenylelessigester noch zur Diäthylaminophenylelessigsäure ver-  
seifen<sup>1)</sup>. Bei den darauf abzielenden Versuchen wurde entweder Di-  
äthylamino-phenylelessigsäureamid erhalten oder die Zer-  
fallproducte der zu erwartenden Säure: Mandelsäure und  
Diäthylamin:



Auch das Amid liess sich nicht in die Säure verwandeln. Alko-  
holische Salzsäure greift es wenig an; wässrige Salzsäure spaltet Di-  
äthylamin ab. Löst man es in verdünnter Schwefelsäure und diazo-  
tirt mit Natriumnitrit, so bleibt das Amid unverändert. Siedende  
Pottaschelösung spaltet es in Diäthylamin, Ammoniak und Mandel-  
säure (Schmp. 118°). Diäthylamino-phenylelessigsäureamid bildet  
in Alkohol leicht lösliche, farblose Krystalle, die sich in verdünnten  
Säuren unter Salzbildung lösen und durch Alkalien wieder abgeschie-  
den werden. Es schmilzt bei 143–144°.

<sup>1)</sup> Hr. F. Sachs war so liebenswürdig, mich darauf aufmerksam zu  
machen, dass er analog constituirte Säureamide ebenfalls nicht verseifen  
konnte. Ich verweise auf seine interessanten Beobachtungen diese Berichte  
35, 3325 [1902].

0.2036 g Sbst.: 0.5222 g CO<sub>2</sub>, 0.1665 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 765 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 69.90, H 8.74, N 13.6.  
Gef. » 69.95, » 9.17, » 13.6.

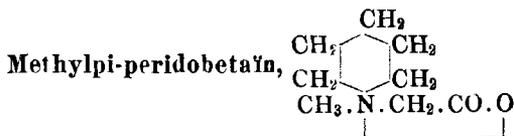
Das Jodmethylat des Diäthylamino-phenylessigsäurenitrils wurde durch längeres Stehen molekularer Mengen der Substanzen in einer Kältemischung erhalten. Es bildet farblose Krystallnadeln, die bei 128—129° schmelzen.

Methyl-diäthyl-*a*-phenylbetaïn bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver, das von 85—87° schmilzt.

Das Golddoppelsalz fällt als Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrt.

0.1886 g Sbst.: 0.4808 g CO<sub>2</sub>, 0.1553 g H<sub>2</sub>O. — 0.1588 g Sbst.: 0.5476 g CO<sub>2</sub>, 0.1588 g H<sub>2</sub>O. — 0.1622 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 70.6, H 8.6, N 6.33.  
Gef. » 69.5, 70.8, » 9.2, 8.4, » 6.08.



Piperido-acetonitril<sup>1)</sup> wurde durch Erhitzen molekularer Mengen Glykolsäurenitril und Piperidin gewonnen. Es ist eine fast geruchlose, unter 15 mm Druck von 99—100° unzersetzt siedende Base, die leicht zu dicken, glänzenden Krystallen erstarrt. Schmp. 19°. Spec. Gewicht 0.9678 14°/4°.

0.1631 g Sbst.: 30.6 ccm N (12°, 768 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 22.58. Gef. N 22.51.

Die Base vereinigt sich mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu dem Jodmethylate des Piperido-acetonitrils, das farblose Blättchen vom Schmp. 192—193° bildet.

0.1077 g Sbst.: 0.0958 g AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 47.74. Gef. J 48.06.

Mit Silberoxyd lieferte das Jodmethylat leicht die entsprechende quartäre Base, aus der durch Kochen mit Barythydrat Methylpiperidobetaïn gewonnen wurde.

Methylpiperidobetaïn bildet ein farbloses, hygroskopisches Pulver, das von 116—118° unter vorübergehendem Erweichen schmilzt.

<sup>1)</sup> Piperidoacetonitril ist nach einer Privatmittheilung bereits von Henry dargestellt worden.

0.1855 g Sbst.: 0.4170 g CO<sub>2</sub>, 0.1543 g H<sub>2</sub>O. — 0.2082 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 61.15, H 9.55, N 8.9.

Gef. » 61.39, » 9.55, » 8.8.

Das goldchlorwasserstoffsaurer Salz krystallisirte aus Wasser in kleinen Nadeln. Schmp. 178—179°.

0.1248 g Sbst.: 0.0498 g Au.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Au. Ber. Au 39.71. Gef. Au 39.90.

Ich beabsichtige, die quartären Nitrile elektrolytisch zu reduzieren und die Synthese von Cholin und Neurin auf diese Weise durchzuführen.

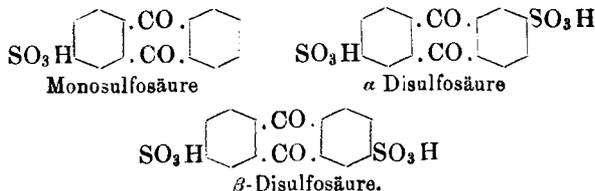
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 704. M. Iljinsky: Darstellung isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse.

[Mitth. aus dem Laborat. der Alizarinfabrik von R. Wedekind & Co.,  
Uerdingen a. Rhein.]

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Die Einführung der Sulfogruppen in die organischen Verbindungen mittels directer Einwirkung von Schwefelsäure erfolgte bis jetzt in jedem gegebenen Falle nur in ganz bestimmten Stellungen. So war es bis jetzt z. B. unmöglich, durch directes Sulfiren von Anthrachinon zu anderen als in der *m*-Stellung substituirten Derivaten zu gelangen. Gnehm<sup>1)</sup> schreibt darüber: »Wird Anthrachinon mit Schwefelsäure sulfirt, so treten die SO<sub>3</sub>H-Gruppen stets in Meta-stellung und nie in Orthostellung zu einer CO-Gruppe. Werden zwei SO<sub>3</sub>H-Gruppen eingeführt, so vertheilen sie sich auf die beiden Kerne. Es können demnach die drei einzig möglichen Säuren, eine Monosulfosäure und zwei Disulfosäuren von folgender Constitution entstehen:



Orthosulfosäuren bilden sich nur durch Oxydation der Anthracensulfosäuren.«

<sup>1)</sup> Die Anthracenfarbstoffe (1897), S. 19.