

## Mittheilungen.

### 153. H. Decker und Theodor Hock: Ueber einige Ammoniumverbindungen: Methylierung der *ms*-Phenyl-acridin-*o*-carbonsäure.

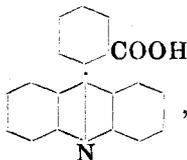
[Sechzehnte<sup>1)</sup> Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die erschöpfende Methylierung hat schon manchen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution von Alkaloïden gegeben. Wenn diese Methode jedoch nicht noch grössere Bedeutung für den Abbau erlangt hat, so liegt es hauptsächlich daran, dass die Methylierung der einfachen Cyclamine noch nicht genügend studirt ist.

In Folgendem haben wir uns zur Aufgabe gemacht, das Verhalten der Carbonsäure eines einfachen Cyclamins in dieser Hinsicht zu untersuchen, denn Carbonsäuremethylester und Betaïne von Cyclaminen sind wiederholt unter den natürlichen Alkaloïden und ihren Oxydationsproducten aufgefunden worden.

In erster Linie wollten wir prüfen, ob die von dem Einen von uns gefundene Umlagerung der Cyclammoniumbasen in Oxydihydrobasen nicht auch bei den Carbonsäuren stattfindet, und ob nicht auch die Betaïne einer derartigen Umlagerung fähig sind. Zu diesem Zwecke erschien es uns von Wichtigkeit, das Betaïn so zu wählen, dass die voraussichtlich entstehende Oxydihydrobase ein tertiäres Carbinol und nicht ein secundäres sei, da sonst weitere Complicationen durch Oxydation zu Cyclaminon zu befürchten wären<sup>2)</sup>. Diesen Bedingungen schien uns die *ms*-Phenylacridin-*o*-carbonsäure von Bernthsen<sup>3)</sup> (Acridyl-benzoësäure),



zu genügen, da die Dioxydihydrobasen der Phenylacridinreihe uns als beständige und gut krystallisirende Körper bekannt waren.

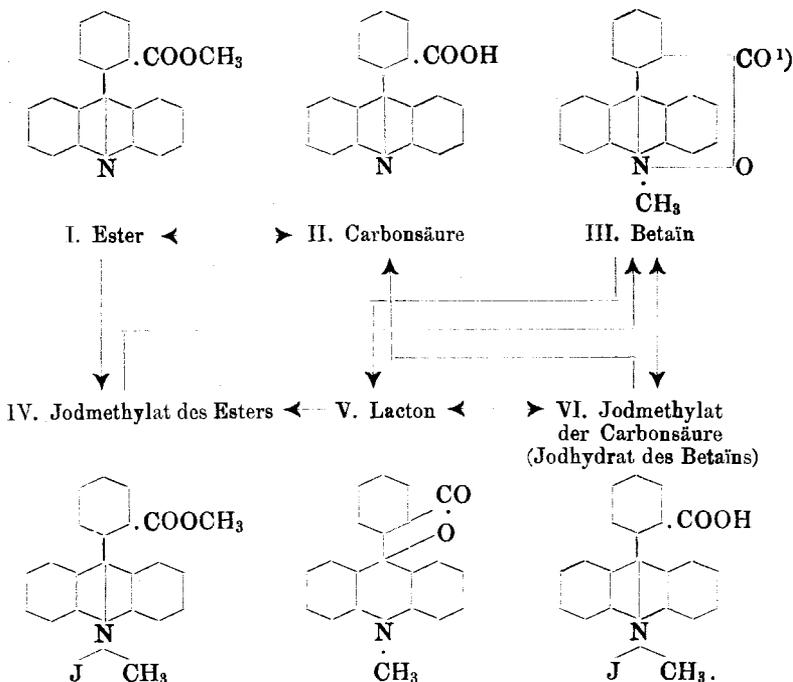
In der That erwies sich diese Wahl als glücklich, und es gelang, den Beweis für die vermuthete Umlagerung durch Darstellung des

<sup>1)</sup> Vergleiche diese Berichte 36, 1169 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2568 [1903].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 224, 45.

Lactons der Oxydihydro-*N*-Methylphenylacridincarbonssäure (V) aus dem Betaïn der *N*-Methylphenylacridincarbonssäure (III) zu führen.



Als erstes Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf die Carbonsäure entsteht an Stelle des erwarteten Jodmethylats der Carbonsäure (VI), oder — nach einer anderen Bezeichnungsweise, die wir hier einhalten werden — des Jodhydrats des Betaïns, das isomere Jodhydrat des Methylesters. Aehnliches ist bereits bei den  $\alpha_1$ -substituirten Carbonsäuren der Pyridinreihe von H. Meyer<sup>2)</sup> beobachtet worden.

Die zweite Stufe der Methylirung, die Einwirkung von Jodmethyl auf den Methylester (I) verläuft normal unter Bildung des Jodmethylats des Letzteren (Form. IV). Wir haben einige, diesem Jodmethylate entsprechende, quartäre Salze dargestellt. Sie sind in Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz löslich und gegen Bicarbonat beständig.

<sup>1)</sup> Seitdem Brühl's Annahme von der Flüchtigkeit der Betaïne durch Willstätter widerlegt ist, liegt auch kein Grund vor, für dieselben die monomolekulare Formel ohne weiteres anzunehmen; wir benutzen lediglich aus Bequemlichkeitsgründen überall das einfache Schema.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 614 [1904].

Mit Natronlauge erfahren die Substanzen eine allmähliche Entfärbung, und ein weisser Niederschlag fällt aus, der sich als Lacton der Oxydihydrocarbonsäure (V) erwies. Während dieses Vorganges haben mehrere Reactionen nach einander stattgefunden. Zuerst ist das quartäre Ammoniumhydroxyd in Freiheit gesetzt worden und hat sich unter Abspaltung von Methylalkohol zu dem Betaïn (III) verseift. Diese innerhalb des Moleküls sich mit so grosser Leichtigkeit abspielende Verseifung unter Bildung von Betaïn ist eine allgemeine Reaction, die bereits von A. W. Hofmann gelegentlich der Darstellung von Betaïn aus den Salzen des Triäthylglykocolläthylesters beobachtet worden ist. Das so entstandene Betaïn (III) ist sehr unbeständig und lagert sich sofort zum Lacton (V) um, was die Entfärbung und den Niederschlag bedingt.

Das Lacton entspricht in der Acridinreihe dem Fluoran R. Meyer's<sup>1)</sup> in der Xanthenreihe. Es leitet sich vom Dihydroacridin ab und ist dementsprechend farblos.

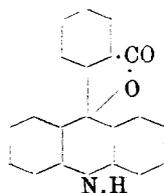
In Säuren löst sich das Lacton äusserst leicht zu den grünfluorescirenden, gelben Lösungen der quartären Betaïnsalze (Typus VI). Auf diesem Umwege erhielten wir auch das gesuchte Jodmethylat der Carbonsäure (VI).

Mit Silberoxyd lässt sich aus demselben die neutrale, gefärbte Lösung des Betaïns gewinnen. Ehe man jedoch das Betaïn aus ihr in fester Form fassen kann, hat sie sich entfärbt und das Lacton ausgeschieden (III  $\rightarrow$  V). Dementsprechend geben auch alle Betaïnsalze mit Alkalien die Fällungen des isomeren Lactons (VI  $\rightarrow$  V).

Wie sich das Phenylacridinmethylumhydroxyd in Oxydihydro-methylphenylacridin umlagert, findet die Isomerisation des Anhydrids der Carbonsäure des Ersteren, des Betaïns, in das Anhydrid der Carbonsäure des Zweiten, das Lacton (III  $\rightarrow$  V), statt. Diese vollkommene Analogie erlaubt es auch ohne weiteres, dem Lacton die Formel V zu geben, in welcher der Lactonring in *meso*-Stellung eingreift.

Dadurch war auch das Ziel unserer Untersuchung erreicht und erwiesen, dass die Carbinolumlagerung der Cyclammoniumbasen auch

<sup>1)</sup> Eigentlich ist es ein *N*-Methylderivat des Körpers, der das Fluoran der Acridinreihe vorstellt. Derselbe würde aber sofort in die Carbonsäure (II) übergehen. Der von R. Meyer und Oppelt (diese Berichte 21, 3376 [1888]) aus Fluoresceïn und Ammoniak gewonnene Körper ist sein Diamidoderivat. Seinen Eigenschaften nach kommt ihm eher eine betaïnoïde Form zu. Hierher gehört noch das Flaveosin des D. R.-P. 49850. Die Farbstoffe der Patente 73334 und 75933 leiten sich theilweise vom Methyl ester (Form I), theilweise aber auch wahrscheinlich von den Formeln des Typus IV und VI ab.



bei den Carbonsäuren stattfindet und hier die specielle Form der Betaïn-Lacton-Umlagerung annimmt.

Dieses positive Resultat war um so interessanter, als die Betaïne der Pyridinreihe von verschiedenen Seiten untersucht worden sind, ohne dass die Carbinolumlagerung beobachtet worden wäre. Die Phenolbetaïne der Chinolinreihe<sup>1)</sup>, sowie die der Isochinolinreihe sind, wie schon Claus und Howitz fanden, recht beständig, und es ist noch nicht gelungen, sie umzulagern. Hingegen ist es von den Chinolin- $\gamma$ -carbonsäurebetaïnen<sup>2)</sup> (VII) (Cinchoninsäurebetaïne) bekannt, dass sie sich leicht zu Chinolon- $\gamma$ -carbonsäuren (IX) oxydiren, und der Eine von uns hat schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, dass hierin der Beweis der Oxydihydrumlagerung des Betaïns resp. der Chinolinumcarbonsäure liegt.

Ein Punkt ist jedoch in dieser Sache dunkel geblieben. Claus hatte nämlich beobachtet, dass die Betaïne (VII) sich in isomere Säuren umlagern, denen er den Namen »Alkyldencinchoninsäuren«<sup>3)</sup> gab, welche weiter zu Chinoloncarbonsäuren (IX) oxydiert wurden. Eine Zeit lang schien die Annahme Roser's, dies seien die *N*, $\alpha$ -Dihydrocinchoninsäuren, nicht unwahrscheinlich. Seitdem aber der Eine<sup>4)</sup> von uns gezeigt hatte, dass unter gleichen Bedingungen die *N*-Alkyloxydihydrochinoline nicht, wie angenommen wurde, in Alkylochinolone und Alkyldihydrochinoline, sondern in erstere und Alkyltetrahydrochinoline zerfallen, ist die Bildung der Dihydrocinchoninsäuren nicht mehr erklärlich. Dazu kommt noch, dass aus den Analysen der Umlagerungsproducte der Betaïne die Anwesenheit einer Oxydihydrosäure nicht zu ersehen ist. Nach den hier gewonnenen Resultaten scheint es, dass der Schlüssel zu diesen Thatsachen in der Annahme zu finden sein wird, die Claus'schen Alkyldencinchoninsäuren seien Lactone der *N*-Alkyl- $\alpha$ -Oxy-*N*, $\alpha$ -Dihydrochinolin- $\gamma$ -carbonsäure (VIII), also wirklich den Betaïnen isomer, vielleicht mit weiter aus denselben entstehenden Tetrahydrocinchoninsäuren verunreinigt.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1169 [1903].

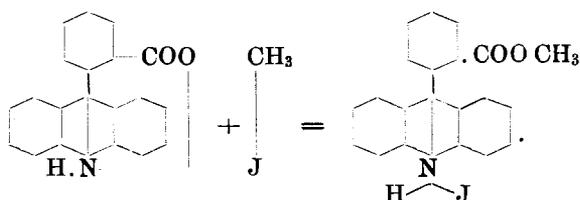
<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 222 [1893].

<sup>3)</sup> Diese Säuren werden in den Hand- und Lehr-Büchern noch immer weiter als »Cinchoninsäuren« mit der unrichtigen Formel beschrieben.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 2568 [1903].

Unterwirft man das nach zweimaliger Methylierung entstandene Lacton zum dritten Male dieser Behandlung, so entstehen wiederum die quartären Salze des *N*-methylirten Methylesters (V  $\rightarrow$  VI). Es ist so der Kreis der Methylierungen geschlossen und eine Sprengung des Acridinringes nicht möglich. Das Lacton reagiert hier wie ein Betain, denn für Letztere hat Claus in der Chinolinreihe gefunden<sup>1)</sup>, dass sie sich unter der Einwirkung von Jodmethyl glatt und leicht in analoge *N*-alkylirte Alkylester aufspalten.

Es sei hier noch bemerkt, dass die anfangs erwähnte abnorme Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbonsäure unter Bildung von Methylester dieser Betainsprengung analog erscheint, wenn man für die Carbonsäure eine betainartige Formel annimmt:



Für die betainoide Form der Carbonsäure im festen Aggregatzustande sprechen auch andere Gründe. Ihr kommt die gelbe Farbe der Phenylacridinsalze zu, während der Ester viel heller gelb, also wie das Phenylacridin, gefärbt ist. Das Natriumsalz der Carbonsäure aber ist beinahe farblos. Natürlich ist in Dampfform und eventuell in Lösung die normale Form anzunehmen.

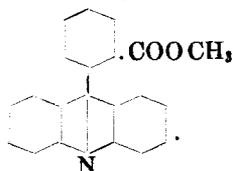
Das Studium der Betain-Lacton-Umlagerung und der Einwirkung von Jodmethyl auf Betaine wird fortgesetzt, um die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Reactionen festzustellen.

### Experimentelles.

Die *ms*-Phenyl-acridin-*o*-carbonsäure wurde nach dem von Bernthsen<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren aus Phtalsäure und Diphenylamin gewonnen in Ausbeuten von 40–50 pCt. der Theorie. Sie sublimiert beinahe unzersetzt in gelben Nadelchen und schmilzt bei 347° ohne Gasentwicklung; einige Grade niedriger schwärzt sie sich.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 288.

<sup>2)</sup> a. a. O.

Methylester der *ms*-Phenyl-acridin-*o*-carbonsäure,

Wir erhielten zuerst das Jodhydrat dieses Esters, als wir die Carbonsäure mit Jodmethyl (4 Stunden bei 120°) behandelten, in der Absicht, das Jodmethylat darzustellen. Verwendet man unter gleichen Bedingungen das Natriumsalz der Carbonsäure, so entsteht der freie Methylester. Das methylschwefelsaure Salz des Esters erhält man beim Erwärmen der Säure mit Dimethylsulfat (1 Stdn. auf 120°). Die besten Resultate liefert die gebräuchliche Esterificierungsmethode: 1 g Säure wird mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbade digerirt und gibt 0.85 g reinen Ester.

In Benzol und Alkohol ist der Ester sehr leicht mit gelber Farbe löslich, etwas weniger in Xylol, woraus man ihn in strahligen, zusammengewachsenen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 173° erhält. Er sublimirt unzersetzt.

0.1350 g Stbst.: 0.4000 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 80.52, H 4.83.

Gef. » 80.81, » 4.94.

Die Lösungen des Esters in Säuren sind gelb und zeigen grüne Fluorescenz, wie die Salzlösungen des Phenylacridins. Gleich den Salzen des Letzteren, zeigen auch diejenigen des Esters die Tendenz, in neutralen Lösungen durch Alkohol oder Wasser in die Componenten zerlegt zu werden. Bicarbonat fällt den Ester dementsprechend vollständig aus den Lösungen seiner Salze.

Kocht man den Ester mit Natronlauge, so geht allmählich alles in Lösung unter Verseifung zur Carbonsäure und Auftreten der für die Alkalisalze derselben eigenthümlichen blauen Fluorescenz. Nach 4-stündigem Kochen fällt Salzsäure reichliche Mengen Carbonsäure aus.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Ester, wie alle hier beschriebenen Verbindungen die Acridinreaction (gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz).

Das Jodhydrat des Esters ist, wie gesagt, das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbonsäure; da es aber mit Wasser oder Alkohol stets freien Ester abscheidet, ist es schwer, auf diesem Wege ein reines Präparat zu erzielen. Man erhält es besser, indem man eine concentrirte Lösung von methylschwefelsaurem Methylester in der Wärme mit einer gesättigten Jodkaliumlösung versetzt. Es krystallisirt in fächerförmig angeordneten, derben

Krystallen von dunkelrother Farbe und schmilzt unter Gasentwicklung und Zersetzung bei 228—230°.

0.1629 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.3367 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O. — 0.2459 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 724 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>J. Ber. C 57.23, H 3.66, N 3.16.

Gef. » 57.29, » 3.66, » 3.57.

Das Pikrat des Methylsters wird von alkoholischer Pikrinsäure in Form von gelben, körnigen Krystallen gefällt. Aus warmem Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 241°, nachdem es schon bei ca. 220° dunkel geworden ist. Es enthält kein Krystallwasser und giebt, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen:

0.1009 g Sbst.: 0.2198 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.47, H 3.36.

Gef. » 59.47, » 3.60.

Das Bichromat des Esters wurde aus der warmen essigsäuren Lösung mit Kaliumbichromat in glänzenden, orangefarbenen Blättchen gewonnen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Wasserfrei schmilzt es bei 147° zu einer hellen Flüssigkeit, die sich erst bei 160° schwärzt.

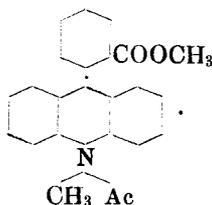
0.1978 g Sbst. verloren bei 110° 0.0037 g H<sub>2</sub>O; 0.2014 g Sbst.: 0.0042 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>. Ber. H<sub>2</sub>O 2.08. Gef. H<sub>2</sub>O 1.89, 2.09.

0.1938 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0341 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>. Ber. Cr 12.33. Gef. Cr 12.04.

Salze des *N*-Methyl-*ms*-Phenyl-acridinium-*o*-carbonsäuremethylsters,



Das methylschwefelsaure Salz des *N*-methylirten Methylsters entsteht in guter Ausbeute, wenn man den Ester mit einem geringen Ueberschuss von Dimethylsulfat (2 Stdn., 120°) erwärmt. Die glasklare, dunkelgelbe Schmelze löst sich zu einer gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit, aus der Bicarbonat noch etwas unveränderten Ester ausfällt.

Eine concentrirte Lösung von Jodkalium fällt aus der so gereinigten Lösung das Jodmethylat des Methylsters als rothes Pulver aus, das aus verdünntem Alkohol in granatrothen Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 226—227°; dabei entweicht Jodmethyl, und der Ester hinterbleibt als helles Oel. Es wurde bei 120° getrocknet.

0.1780 g Sbst.: 0.3770 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O.

$C_{22}H_{18}NO_2$  J. Ber. C 58.03, H 3.98.

Gef. » 57.75, » 3.86.

Das Pikrat des *N*-methylirten Methylesters wurde aus seiner methylschwefelsauren Lösung durch alkoholische Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 201° gefällt.

0.1229 g Sbst.: 0.2733 g  $CO_2$ , 0.0422 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{18}N_4O_3$ . Ber. C 60.39, H 3.62.

Gef. » 60.66, » 3.84.

Mit Kaliumbichromat fällt aus der methylschwefelsauren Lösung stets (3 Versuche) das Trichromat des *N*-methylirten Methylesters aus. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen, orangefarbenen Würfeln, die sich bei 160° zu schwärzen anfangen und über 200° un- deutlich unter Zersetzung schmelzen.

0.1154 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0272 g  $Cr_2O_3$ . — 0.2017 g Sbst.: 0.0470 g  $Cr_2O_3$ . — 0.2137 g Sbst.: 0.4259 g  $CO_2$ , 0.0726 g  $H_2O$ .

$C_{44}H_{36}N_2O_{14}Cr_3$ . Ber. Cr 16.08, C 54.28, H 3.73.

Gef. » 15.95, 16.94, » 54.36, » 3.89.

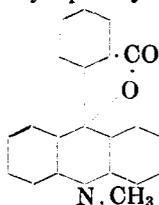
Dies abnorme Salz kann auch als Bichromat + Chromsäure aufgefasst werden:  $[C_{22}H_{18}NO_2]_3Cr_2O_7 + CrO_3$ .

Alle diese Salze sind als quartäre gegenüber Wasser beständig und durch Bicarbonat nicht fällbar, zum Unterschiede von den vorher beschriebenen tertiären Salzen des Methylesters.

Versetzt man die Lösung eines quartären Salzes mit Natronlauge, so bleiben im ersten Moment die gelbe Farbe und grüne Fluorescenz bestehen, und es ist in der Lösung die Gegenwart des freien quartären Ammoniumhydroxyds anzunehmen. Allmählich in der Kälte, schnell in der Wärme findet jedoch Entfärbung statt. (Die Reaction wird sehr durch die Concentration der Natronlauge beschleunigt.) Gleichzeitig scheidet sich ein weisser Niederschlag, oft in eigenthümlichen Häutchen, die den Oxydationshäutchen sehr ähnlich sehen, aus. Der neu gebildete Körper wird abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Es ist das

### Lacton

der Oxy-dihydro-methyl-phenyl-acridin-carbonsäure,



Dasselbe ist ein gut krystallisirender, farbloser, beständiger Körper vom Schmp. 245°, der unzersetzt sublimirt. In heissem Ben-

zol und Xylol ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich in zwei Modificationen, leichten, weissen, Blättern und Würfeln, aus. In Alkohol ist es schwer löslich, und wir erhielten aus diesem Solvens stets die zweite Krystallmodification.

0.2108 g Subst.: 0.6202 g CO<sub>2</sub>. 0.0917 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 80.52, H 4.83.

Gef. » 80.35, » 4.85.

Gegen Alkalien ist das Lacton auch beim Kochen sehr beständig.

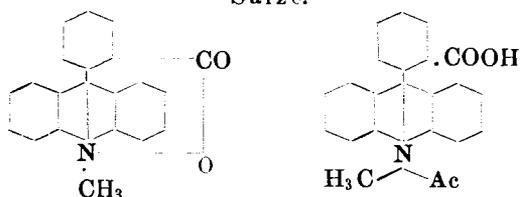
In Säuren hingegen (auch in verdünnter Essigsäure) löst sich das Lacton auch in der Kälte äusserst leicht. Zwar wird aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder allmählich Lacton gefällt; die darin enthaltenen Salze haben aber nicht die Constitution der Lactonbase, was daraus zu ersehen ist, dass die Lösungen fluoresciren, statt gelb gefärbt zu sein, und mit dieser Farbe auf Seide ziehen, und dass Bicarbonat nichts ausfällt. Es sind also nicht die tertiären, wie es scheint, nicht existenzfähigen Salze des Lactons, sondern die isomeren unter Lactonringspaltung und Wiederherstellung der Acridinmesobindung, entstehenden Betaïnsalze (Typus VI), die sich gebildet haben.

Die typische Bildung von Cyclammoniumsalzen aus den Oxydihydrobasen in saurer Lösung und die Rückbildung der Letzteren in alkalischer Lösung findet also hier diesen Ausdruck (V  $\rightleftharpoons$  VI). Die freie Oxysäure ist wohl kaum existenzfähig und tritt stets nur als  $\gamma$ -Lacton auf, was vollkommen in Uebereinstimmung mit den über aromatische  $\gamma$ -Lactone bekannten Thatsachen ist.

Es war also danach kaum befremdend, als folgendes Verhalten des Lactons zu Wasser beobachtet wurde. Es wird, wenn auch in sehr geringer Menge, zu einer grünen fluorescirenden Lösung des Betaïns aufgenommen, die alle weiter unten beschriebenen Eigenschaften einer Betaïnlösung hat.

Bei der Phenylacridincarbonsäure ist also das Betaïn unbeständig, das Lacton beständig; umgekehrt sind die Betaïnsalze beständig, die Lactonsalze unbeständig. In wässriger Lösung tritt Gleichgewicht ein, und beide Formen sind nebeneinander vorhanden.

Betaïn der *N*-Methyl-phenyl-acridin-carbonsäure und seine Salze.



Das Jodhydrat des Betaïns [Formel IV] (Jodmethylat der Phenylacridincarbonsäure) kann leicht aus einer heissen Lösung des

Lactons in Salzsäure erhalten werden durch Fällen mit Jodkaliumlösung. Es krystallisirt in glänzenden, hellgelben Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Nachdem es sich etwas über 100° roth gefärbt hat, schmilzt es bei 257—260° und hinterlässt reine krystallisirte Carbonsäure, während Jodmethyl entweicht. Diese Thatsache hatte insofern Interesse für uns, als wir zuerst annahmen, dass das Jodhydrat des Methylesters, das bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbonsäure entsteht, durch die Peter Griess'sche Betaïn-Esterumlagerung, aus dem primär normal entstehenden Jodhydrat des Betaïns gebildet wird (VI→I).

Der Versuch bestätigt diese Auffassung nicht, und es bleibt nur übrig anzunehmen, dass die abnorme Esterbildung das Resultat der geringen Basicität der Acridincarbonsäure ist, welche die Addition am Stickstoff verlangsamt, während die Esterification umgekehrt dadurch begünstigt wird, oder wie oben, dass die betainoide Form der Carbonsäure der Grund ist.

Das aus Wasser krystallisirte Jodmethylat enthält ein Molekül Wasser, das sehr fest haftet. Das wasserfreie Salz ist roth gefärbt, giebt aber, in Wasser gelöst, mit Alkalien reines Lacton, hat also keine weitere Veränderung erlitten.

Nach 8-tägigem Verweilen im Exsiccator gaben 0.1948 g, 4 Stunden auf 120° erwärmt, 0.0073 g Verlust. — 0.1855 g Sbst. (lufttrocken): 0.3714 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>J + H<sub>2</sub>O. Ber. C 54.91, H 3.95, H<sub>2</sub>O 3.92.  
Gef. » 54.61, » 3.89, » 3.79.

Das Pikrat des Betaïns entsteht sowohl aus sauren als auch neutralen Lösungen des Lactons. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es recht schwer löslich ist, in grossen, glänzenden, gelben Prismen, die Krystallalkohol enthalten.

Bei 110° getrocknet, schmilzt es bei 212—215° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit.

0.1989 g Sbst.: 0.4350 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.47, H 3.36.  
Gef. » 59.64, » 3.33.

Das Bichromat des Betaïns wird aus der essigsäuren Lösung des Lactons als orangerotes krystallinisches Pulver ausgefällt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 252—255°.

0.1955 g Sbst.: 0.0376 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub>Cr<sub>2</sub>. Ber. Cr 12.33. Gef. Cr 12.43.

Das Betaïn erhält man in Lösung, wenn man ein neutrales halogenwasserstoffsaures Salz des Betaïns mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxydes in wässriger Lösung digerirt. Die vom Halogensilber abfiltrirte Lösung reagirt neutral und ist gelb gefärbt

mit Fluorescenz. Das darin enthaltene Betain ist aber so unbeständig, dass es schon beim Aufkochen theilweise in Lacton umgelagert wird. Dasselbe findet statt beim allmählichen Eindunsten im Exsiccator; die gelbe Lösung hinterlässt das weisse Lacton (Schmp. 245°). Natronlauge fällt schon in der Kälte ebenfalls allmählich Lacton aus.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Lacton.  
(2 Stdn., 120—140°).

Hierbei entsteht das quartäre Salz des Methylesters, das in Wasser leicht löslich ist und mit Pikrinsäure das charakteristische quartäre Pikrat vom Schmp. 201° (ohne Krystallalkohol) des *N*-methylirten Methylesters giebt.

Genf, Universitätslaboratorium.

154. J. B. Cohen und T. S. Patterson.

Ueber Hrn. W. Marckwald's asymmetrische Synthese der activen Valeriansäure.

(Eingegangen am 2. März 1904).

Im zweiten Heft des laufenden Jahrgangs dieser »Berichte« erschien auf Seite 349 eine Abhandlung des Hrn. Marckwald, in welcher dieser den Anspruch erhebt, die erste asymmetrische Synthese durchgeführt zu haben. Eine nähere Betrachtung seiner Arbeitsweise zeigt jedoch, dass die Bezeichnung der benutzten Methode als »asymmetrische Synthese« nicht einwandfrei ist; da aber der Gegenstand von grosser Wichtigkeit ist, möchten wir auf denselben hier etwas näher eingehen.

In der erwähnten Arbeit bedient sich Marckwald der Methyläthyl-malonsäure. Nun wird diese Säure in wässriger Lösung in Ionen der Formel  $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO}^- \end{matrix}$  gespalten, und ein solches Ion kann dann offenbar in zwei optisch verschiedenen Formen auftreten, welche in genau gleicher Menge in der Lösung vorhanden sind. Tritt nun ein anderes Ion, z. B. das des Brucins, in der Lösung auf so wird sich beim Einengen der Lösung dasjenige ausscheiden, welches, unter den obwaltenden Verhältnissen die kleinere Löslichkeit besitzt. Bei dieser Ausscheidung wird das Ionengewicht gestört; und da die in der Lösung anzunehmenden optisch verschiedenen Ionen immer in gleicher Menge vorhanden sein müssen, so wandelt sich ein Theil der zweiten Form in die erstere um, worauf auch bereits Marckwald hingewiesen hat. Der erste — und gleichzeitig der wesent-