

Kaliumcarbonat und wiederholtes Ausäthern isolirten wir die Base, die nach dem Trocknen mit Pottasche und wiederholtem Destilliren in reinem Zustand vorlag und sich als Ester der Dimethylaminovaleriansäure, isomer mit dem Betaïn, erwies.

0.2040 g Sbst.: 0.4496 g CO₂, 0.1984 g H₂O.

C₈H₁₇O₂N. Ber. C 60.30, H 10.79.

Gef. » 60.11, » 10.90.

Der Ester destillirt ohne Zersetzung zwischen 186° und 189° (uncorr.); er riecht nicht unangenehm basisch, reagirt stark alkalisch und ist in der Kälte mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Die nicht zu verdünnte Lösung trübt sich beim Erhitzen milchig. Durch Erwärmen mit Wasser wird der Ester leicht verseift, auch schon in der Kälte bei mehrtägigem Stehen.

Mit Pikrinsäure giebt der Ester einen Niederschlag, der sich in der Wärme leicht löst, hingegen mit Platinchlorwasserstoffsäure keine Fällung. Jodmethyl wird lebhaft addirt unter Bildung eines krystalinischen Jodids.

Eine Probe des Esters erhitzten wir fünf Stunden lang im Einschlussrohr auf 210—220°; dabei blieb er in der Hauptmenge unverändert, nur ein kleiner Theil verwandelte sich in ein ätherunlösliches Product, aber nicht in das isomere Betaïn, wie die Prüfung mit Pikrinsäure ergab.

Chloraurat. Die salzsaure Lösung des Esters scheidet auf Zusatz von Goldchlorid das in kaltem Wasser fast unlösliche, beim Erwärmen mit Wasser schmelzende Golddoppelsalz aus; aus heissem Alkohol, worin es sich sehr leicht löst, umkrystallisirt, bildet es flache, goldgelbe Prismen (krystallwasserfrei) vom Schmp. 75°.

0.2207 g Sbst.: 0.0872 g Au.

C₈H₁₈O₂NCl₄Au. Ber. Au 39.51. Gef. Au 39.51.

281. Richard Willstätter und Walter Kahn: Ueber das Verhalten aromatischer Betaïne gegen Natriumamalgam.

(IV. Mittheilung über Betaïne).

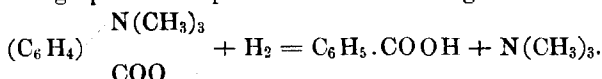
[Aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. April 1904).

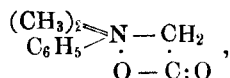
Bei der Einwirkung von Natriumamalgam zeigen die Betaïne der aliphatischen und der aromatischen Reihe einen sehr merkwürdigen Unterschied. Die quaternären Derivate von Aminosäuren der Fettreihe erleiden selbst in siedender Lösung keine Veränderung beim Behandeln mit dem Amalgam, und zwar gilt dies für α , β , γ - und

δ -Betaïne; wir unterwarfen der Prüfung Acetobetaïne (das typische Betaïn und Triäthylbetaïn), β -Trimethylpropionbetaïn, γ -Trimethylbutyrobetaïn und δ -Trimethylvalerobetaïn. Nur scheinbar macht eine Ausnahme unter diesen das β -Propionbetaïn, indem es, wie schon bekannt¹⁾, durch Erwärmen mit Aetzalkalien — auch ohne Reduktionsmittel — in Acrylsäure und Trimethylamin gespalten wird.

Im Gegensatz dazu werden die drei Benzbetaïne schon in kalter Lösung durch Natriumamalgam quantitativ in Trimethylamin und Benzoësäure gespalten entsprechend der Gleichung:



Ohne Einfluss auf diese Eliminirung der Ammoniumgruppe ist die Stellung der Carboxylgruppe, wofern sie nur aromatisch gebunden ist. Vergleicht man aber mit den Trialkylaminobenzoësäuren ein am Stickstoff phenylirtes Acetobetaïn wie das vor kurzem beschriebene²⁾ Dimethylphenylglykokoll von der Formel:



so findet man, dass Natriumamalgam gerade so wenig darauf einwirkt, wie auf die rein aliphatischen Analogen.

Benzoësäure lässt sich bekanntlich mit Hilfe von Natriumamalgam leicht hydriren. Es ist daher nicht auffallend, dass das Reduktionsproduct von *o*- und *p*-Benzbetaïn durch ungesättigte Hydrobenzoësäure verunreinigt war und erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren reine Benzoësäure darstellte. Allein bei der Reduction der *meta*-Trimethylaminobenzoësäure handelte es sich nicht nur um eine Beimengung von hydroaromatischer Säure, sondern das Product zeigte die Eigenschaften der von A. Eichengrün und A. Einhorn³⁾ beschriebenen Dihydrobenzoësäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther beobachteten wir den Schmelzpunkt (unter vorhergehendem Erweichen) bei 93^o, während die reine Einhorn'sche Säure bei 94—95^o schmilzt; wie die Letztere, gab unsere Substanz ein grünes Kupfersalz und reducirte ausser Permanganat auch ammoniakalische Silberlösung kräftig.

Bei allen Versuchen trugen wir in die mässig verdünnte (z. B. mit 20 Thln. Wasser) Betaïnlösung das Fünffache der berechneten Menge von 3-procentigem Natriumamalgam ein und liessen das Amin in Vor-

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 35, 584, 590 [1902].

²⁾ R. Willstätter und W. Kahn, diese Berichte 37, 401, 415.

³⁾ Diese Berichte 23, 2886 [1890]; A. Einhorn, diese Berichte 26, 455 [1893].

lagen von verdünnter Salzsäure absorbieren. Nach eintägigem Stehen war die Reaction beendet.

2.02 g *o*-Benzbetaïn (wasserhaltig) gaben 1.25 g (statt berechneter 1.31 g) Benzoesäure und 0.95 g (statt berechneter 1.03 g) Trimethylaminchlorhydrat. — 0.90 g *p*-Benzbetaïn (wasserfrei) gaben 0.55 g (statt ber. 0.61 g) Benzoesäure und 0.42 g (statt ber. 0.48 g) Trimethylaminchlorhydrat. — 1.97 g *m* Benzbetaïn (wasserhaltig) gaben 1.17 g (ber. 1.24 g) Hydrobenzoesäure und 0.85 g (ber. 0.95 g) Trimethylaminsalz.

Das Amin wurde jedesmal mit Hülfe seines schwer löslichen Chloraurats und des leichtlöslichen, regulär krystallisirenden Chloroplatinats identificirt.

0.1087 g platinchlorwasserstoffsaurer Amin (aus *o*-Benzbetaïn) : 0.0400 g Pt.
 $C_6H_{20}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt. 36.91 Gef. Pt 36.80.

Bei dem Reductionsversuch mit Dimethyl-phenyl-betaïn ging keine Spur von Base in die Vorlage über. Wir gewannen das Betaïn zurück durch Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen und Extraction des Chlorhydrats mit Alkohol und identificirten es mit Hülfe des Pikrates und des noch nicht beschriebenen platinchlorwasserstoffsaurer Salzes.

Dieses ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich und bildet, aus heissem Weingeist umkrystallisiert, schöne Prismen mit trapezförmigen Endflächen. Bei 156° beginnt das Platinsalz, sich dunkel zu färben, bei 164° zersetzt es sich unter Aufschäumen. Wie die Analyse ergab, ist seine Zusammensetzung anomal; der Platingehalt entspricht der Verbindung von einem Molekül normalen Platinats mit einem Molekül wasserhaltigen Betaïns.

0.2496 g, 0.1895 g, 0.2721 g Sbst. : 0.0506 g, 0.0382 g, 0.0553 g Pt.
 $(C_{10}H_{13}O_2N)_2H_2Cl_6Pt + C_{10}H_{13}O_2N \cdot H_2O$. Ber. Pt. 20.19.
 Gef. « 20.28, 20.32, 20.16.

Im Gegensatz zu den Benzbetaïnen werden die aromatischen Aminosäuren mit primärer, secundärer oder tertiärer basischer Gruppe selbst in siedender Lösung durch Natriumamalgam nicht gespalten. Nur die Dimethylanthranilsäure bildet eine Ausnahme. In der Kälte entbindet sie äusserst langsam, in der Wärme ein wenig lebhafter Dimethylamin, das wir mit Hülfe seines charakteristischen, schwer löslichen Pikrates (Schmp. 155—156°) identificirten. Dabei erleidet aber nur ein kleiner Theil der Substanz den Zerfall (aus 1.2 g Dimethylanthranilsäure erhielten wir nur 0.1 g stickstofffreie Säure und 0.07 g Aminchlorhydrat), und die Reaction verläuft nicht glatt; namentlich bei mittlerer Temperatur beobachtet man eine milchige Trübung der über dem Amalgam stehenden Lösung.