

## Über die bedingt sauren Carbonsäuren.

Vor Jahren hat Vorländer<sup>1)</sup> gezeigt, daß Anil-diessig-*o*-carbonsäure<sup>2)</sup>, Alkyl-phenyl-glycin-*o*-carbonsäuren<sup>3)</sup> und Dimethyl-anthranilsäure<sup>4)</sup> ebenso wie die Camphoronsäure von Bredt<sup>5)</sup> nur bedingt saure Eigenschaften haben: Sie geben bei der Einwirkung von Alkalien in wäßriger Lösung Salze nur mit einem Teil der Säure, lassen sich aber mit Natriumalkoholat-Lösung ihrer gesamten Carboxylzahl entsprechend glatt titrieren. Auch Glykokoll verhält sich ähnlich. Die Erscheinung wurde durch Bildung innerer Addukte erklärt, welche zum Teil den Charakter der quartären Ammoniumsalze haben, und im Gegensatz zu den gewöhnlichen Addukten aus Aminen und Säuren nicht leicht durch wäßrige Alkalilauge zerlegt werden können. Aus dem soeben beschriebenen Verhalten der quartären Ammoniumsalze gegen Natriumalkoholat-Lösung darf man eine willkommene Bestätigung jener Erklärung der bedingt sauren Eigenschaften entnehmen.

Bei der Camphoronsäure scheinen sich Anhydridsäuren in der wäßrigen Lösung zu befinden; Tricarballysäure und Aconitsäure sind nach unseren Versuchen unbedingt sauer.

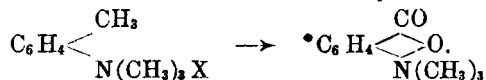
#### 44. D. Vorländer und Franz Janecke: V. Oxydation von *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsalz zu *o*-Benzbetain.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Reines Phenyl-trimethyl-ammoniumsulfat ist gegen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte fast ebenso beständig wie Benzol und wird wie dieses durch das Baeyersche Gemisch von Caroscher Säure und Permanganat<sup>6)</sup> leicht oxydiert.

Wir haben *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsulfat mit Kaliumpermanganat oxydiert und in das *o*-Benzbetain von Willstätter<sup>7)</sup> verwandelt; der Ammoniumsalzrest bleibt bei der Oxydation erhalten<sup>8)</sup>:



1) A. 341, 71 [1905].

2) B. 33, 3182 [1900]; E. Mumme, Diss., Halle 1901.

3) B. 35, 1699 [1902].

4) A. 341, 75 [1905]; Walker u. Cumming, Ph. Ch. 57, 582 [1906]; Ley u. Ulrich, B. 42, 3447 [1909].

5) A. 292, 79 [1896]. 6) v. Baeyer und Villiger, B. 33, 2496 [1900].

7) B. 37, 410 [1904]. 8) vergl. auch Pinnow, B. 32, 1407 [1899].

Wider Erwarten gab ein Überschuß von verdünnter Schwefelsäure nicht genügenden Schutz. Wir haben die besten Ausbeuten erzielt bei der Oxydation des neutralen Tolyl-ammoniumsalzes ohne Zusatz von Schwefelsäure.

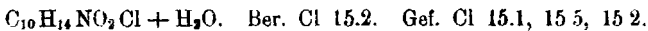
Anfangs haben wir reines *o*-Tolyl-ammoniumsulfat oder -nitrat zu den Versuchen verwendet. Beim Arbeiten mit etwas größeren Mengen sind wir von dem leicht zu erhaltenden Methylsulfat des *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniums<sup>1)</sup> ausgegangen. Falls das Salz nicht krystallinisch erstarrt, so scheidet man es als Öl ab, befreit es durch Waschen mit Benzol vom unveränderten Dimethylsulfat und bringt es in Wasser zu einer etwa 10-proz. Lösung.

Da wir bei langsam verlaufender Oxydation und allmählichem Zusatz von Permanganat kein günstiges Ergebnis hatten (unverändertes Tolylsalz, Bildung von Chinon, Trimethylamin u. a.), so verfahren wir in folgender Weise: Man gibt zu 200 ccm der auf 5–10° abgekühlten 10-proz. Methylsulfatlösung in einer Portion 15 g gepulvertes Kaliumpermanganat und schüttelt die Mischung unter guter Kühlung mit Wasser von etwa 15° kräftig um. Unter mäßiger Erwärmung — zuweilen tritt der Geruch von Trimethylamin auf — wird das Permanganat in einigen Minuten reduziert. Jetzt setzt man zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Flüssigkeit nochmals 15 g Permanganat hinzu, läßt die Mischung unter zeitweisem Umschütteln 12 Stunden stehen und erwärmt sie zuletzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 70°. Man reduziert das überschüssige Permanganat durch Zusatz von etwas Alkohol, saugt die schwach alkalische Lösung vom Mangandioxyd-Schlamm ab und bringt sie nach der Vereinigung mit den Waschwässern durch Destillation im Vakuum bei 50–60° in einem geräumigen Kolben zur Trockne. Der gelbliche Krystallbrei wird wiederholt mit je 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Um das gelöste Benzbetain möglichst von anderen Salzen (Kaliummethylsulfat) zu befreien, engt man die alkoholischen, filtrierten Auszüge auf etwa 250 ccm ein und läßt die Salze unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei 0° auskrystallisieren. Als Abdampfrückstand der abfiltrierten, absolut-alkoholischen Lösung bleibt ein teils krystallisiertes, teils zähflüssiges Gemenge (hauptsächlich *o*-Benzbetain und Kaliumsalz), welches beim Reiben vollständig erstarrt und nicht zerfließlich ist; etwa 10 g.

Zur Darstellung des *o*-Benzbetain-Hydrochlorids,  $C_6H_4(COOH).N(CH_3)_2Cl$ , löst man das Gemenge in 100 ccm kochendem absolutem Alkohol und leitet in die heiße Lösung überschüssiges trocknes Chlor-

<sup>1)</sup> Ullmann, A. 327, 111 [1903].

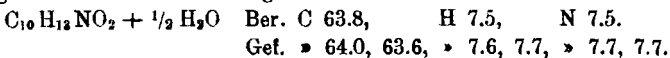
wasserstoffgas. Eine Esterifizierung findet dabei nicht statt. Das rohe, bräunliche Chlorid, das nach dem Filtrieren vom Chlorkalium und nach dem Abdampfen der alkoholischen Salzsäure zurückbleibt (9 g), wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemenge von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gereinigt; weiße, gefiederte oder gezackte Blättchen, aus konzentrierter alkoholischer Lösung auch Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht zerfließlich an der Luft. Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens 170—176° unter Zersetzung; enthält nach dem Trocknen im Exiccator wahrscheinlich 1 Mol  $H_2O$ .



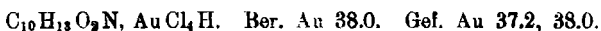
Um das Chlorid in das *o*-Benzobetain zu verwandeln, haben wir zwei Wege eingeschlagen:

1. Die wäßrige Lösung des Chlorids wurde mit überschüssigem frisch gefälltem und ausgewaschenem Silberoxyd geschüttelt. Hierbei geht ein Teil des Silbers in Lösung. Wird die Lösung im Vakuum bei 65° eingedampft, so scheidet sich Silberoxyd ab (löslich in kalter, verdünnter Schwefelsäure, gibt mit NaCl-Lösung AgCl), und das freie Betain beginnt auszukrystallisieren. Das Silberoxyd ist zum Teil auch als Kolloid gelöst und kann mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure abgeschieden werden. Das Betain krystallisiert aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther in dicken, weißen Tafeln oder kochsalz-ähnlichen Wachstumsformen; Schmp. 224° unter Zersetzung. Erhalten 6.5 g aus 9 g rohem Chlorid.

2. Bei einem anderen Versuch haben wir die wäßrige Lösung des Chlorids mit überschüssigem reinem Bariumcarbonat geschüttelt. Nach dem Filtrieren, Einengen im Vakuum bei 65°, Ausziehen des Rückstandes mit warmem Alkohol und Abdampfen des Filtrats bleibt ein sirupöses, beim Erkalten und Reiben krystallinisch erstarrendes Gemenge zurück, welches hauptsächlich aus dem Bariumsalz des Betains (prismatische Krystalle aus wenig Alkohol-Äther) zu bestehen schien; dieses ließ sich in wäßriger Lösung durch Kohlendioxyd nicht leicht zerlegen. Wir haben die wäßrige Lösung des Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses vermischt, vom Bariumsulfat abfiltriert und dann wie oben angegeben das freie Betain gewonnen.



Zur weiteren Identifizierung wurden das Hydrojodid (Schmp. 138°) und aus salzsaure Lösung das Goldchlorid-Doppelsalz dargestellt; gelbe, prismatische Krystalle aus heißem Wasser; Schmp. 204—205° unter Zersetzung.

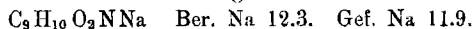


Die

Überführung des *o*-Benz-betains in *N*-Dimethyl-anthranilsäure

gelingt leicht mittels Natriumalkoholats<sup>1)</sup>. Bei 2-stündigem Kochen von 1.7 g *o*-Benzbetain mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 25 cm absolutem Alkohol scheidet sich das bisher unbekannte Natriumsalz der *N*-Dimethyl-anthranilsäure in fein verfilzten Nadeln aus, 1.2 g.

Mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, aus siedendem absolutem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet:



Die absolut-alkoholische Lösung des Natriumsalzes reagiert gegen Phenolphthalein neutral, die wäßrige Lösung aber stark alkalisch<sup>2)</sup>. Beim Titrieren der wäßrigen Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure und Phenol-phthalein wird nicht ganz die theoretische Menge Natrium erreicht (gef. 11.1, 10.3, 10.1, 9.5 %).

Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wäßrigen Lösung des Natriumsalzes bis zur Reaktion auf Dimethylaminoazobenzol, durch Eindampfen zur Trockne und durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhält man die Dimethyl-anthranilsäure, deren Eigenschaften mit der von Willstätter beschriebenen Säure übereinstimmen.

Weiß, große, prismatische Krystalle oder Nadeln aus Äther; Schmp. 70—71°; mit Jod-Jodwasserstoffsäure entsteht das Perjodid (braune, prismatische Krystalle aus kochendem absolutem Alkohol, Schmp. gegen 163° unter Aufschäumen nach vorhergehendem Sintern; gef. 36.2 und 35.7 % Per-Jod), welches beim Kochen und Eindampfen mit Wasser in das Hydrojodid der *N*-Dimethyl-anthranilsäure übergeht (Schmelzpunkt übereinstimmend mit einem aus Anthranilsäure erhaltenen Präparat nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei etwa 180° unter Zersetzung).



Zur Identifizierung dienen ferner das Silbersalz, Chloroplatinat (Schmp. gegen 198° unter Zersetzung) und Pikrat. Die vorübergehende Gelbfärbung mit Permanganat ist nicht besonders charakteristisch; sie entsteht auch mit anderen Reduktionsmitteln, wohl infolge kolloider Lösungen von Mangan-superoxyd-Hydraten. Die Säure hat die früher beschriebenen<sup>2)</sup> bedingt sauren Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Vorländer und Spreckels, voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Vorländer, A. 341, 75 [1905].