

versetzt. Unter lebhafter CO_2 -Entwicklung stieg die Temperatur auf 45° . Da eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts ausschied, wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erhitzt. Dabei fielen 0.1 g dicke 6-eckige Platten vom Schmp. 249° aus. Aus der Mutterlauge konnte durch weiteren Zusatz von Chromsäuremischung kein kristallisiertes Material mehr gewonnen werden. Die rohe, noch bräunliche 1-Methyl-flavazol-carbonsäure-(3) wurde zwischen 2 Uhrgläsern auf einem Asbestdrahtnetz vorsichtig sublimiert, wobei gelbe prismatische Säulen erhalten wurden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes war nicht möglich, da die Substanz selbst im beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen größtenteils wegsublimierte, bevor Verflüssigung eintrat. Die Sublimation begann bei etwa 115° . Erhitzte man rasch höher, so war bei 165° der nicht sublimierte Rest völlig geschmolzen. Wenn die Substanz auch noch ungenügend charakterisiert ist, so beweisen doch die Analysenzahlen, daß 1-Methyl-flavazol vorgelegen hat.

4.703 mg Sbst.: 11.80 mg CO_2 , 0.810 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4$ (184.1). Ber. C 65.18, H 4.38. Gef. C 64.83, H 4.31.

2. Erich Strack und Kurt Försterling: Zur Kenntnis einiger Ester tierereigner Betaine.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1942.)

Betainester können biologisch außerordentlich wirksame Stoffe sein, deren charakteristische Wirkungsweise von der Art der am quartären Stickstoff sitzenden organischen Substituenten bestimmt wird. Bei den im Tierkörper vorkommenden Trimethylbetainen beeinflußt sowohl die Konstitution des die Carboxylgruppe tragenden Substituenten als auch in besonders auffallender Art der veresternde Alkohol die charakteristische Wirkungsweise und Wirkungsstärke. Um die biologischen Reizwirkungen solcher Betainester zu studieren und daran zu ergründen, ob die Möglichkeit des Einsatzes von Betainderivaten als physiologische Wirkstoffe besteht, etwa in der Art, wie es vom Acetylcholin bekannt ist, haben wir in Ergänzung früherer Versuche¹⁾ folgende weitere Ester aus aliphatischen Alkoholen mit tierereignen Betainen dargestellt: Vom Carnitin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$, vom Acetylcarnitin und vom Crotonbetain, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COO}^-$, die Propyl- und Butylester; vom γ -Butyrobetain, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$ und vom Homobetain, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$, die Methylester; vom Glykokollbetain den Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *iso*-Propyl-, *n*-Butyl- und *iso*-Amylester. Von den letzteren Estern sind viele schon dargestellt, jedoch in Salzen und Derivaten recht wenig charakterisiert worden. Dies erweist sich insbesondere dann als Mangel, wenn eine biologisch gemessene Wirkung, die von vielen Estern ähnlicher Konstitution in gleicher Weise gegeben werden kann, die also nicht stoffbeweisend, sondern nur gruppenspezifisch ist, stofflich mit präparativ isolierter Menge gesichert werden soll.

¹⁾ B. 71, 1143 (1938).

Als Salze der Ester beschreiben wir die Chloride oder Jodide, die als biologische Testsubstanzen brauchbar sind, und die Chloroaurate, Chloroplatinate und Reineckate, die zur Isolierung und Identifizierung aus Organextraktgemischen benutzt werden können. Daneben sind noch weitere Derivate verwendbar, die auch sonst zur Isolierung tierischer Basen gebräuchlich sind. Die Pikrate sind in der Kälte wenig bis schwer löslich. Sie kristallisieren gut, bis auf diejenigen einiger Ester mit höheren Alkoholen, die anfangs ölig ausfallen. Die Quecksilberdoppelsalze sind, abhängig vom Lösungsmittel und den Fällungsbedingungen, wechselnd zusammengesetzt und in kaltem Wasser wenig bis schwer löslich. Die Rhodanilate sind sehr schwer löslich, aber wenig handlich und zersetzlich. Die Phosphorwolframate sind praktisch unlöslich.

Trocken sind die Salze der Ester längere Zeit haltbar, feucht oder in Lösung zersetzen sie sich, abhängig von einer Reihe von Einflüssen, wie Temperatur und p_{H} -Wert. Eine mäßig saure Reaktion ist günstig für die Haltbarkeit. Dieses Verhalten ist deshalb beachtenswert, weil biologische Prüfungen je nach dem Testorgan bei verschiedener Temperatur und bei Gewebs- p_{H} , also etwa p_{H} 7, angestellt werden. Vorbereitung der Substanzen sowie Durchführung der Bestimmungen erfordern verschiedene Zeiten, und wenn dann ein Ester so empfindlich ist, wie z. B. der kräftig wirksame Glykokollbetainmethylester, der schon bei Zimmertemperatur in 2 Stdn. etwa die Hälfte seiner ursprünglichen Wirksamkeit verliert, sofern er prüfbereit (etwa 10 mg %) in Ringer-Lösung gehalten wird, so kommen hierdurch beträchtliche Unsicherheiten in die biologischen Bestimmungen. Andere Ester, insbesondere solche mit höheren Alkoholen zersetzen sich zwar weniger leicht, es wird hierdurch aber doch zuweilen die präparative Ausbeute reiner, biologisch brauchbarer Testpräparate herabgemindert. Die leichte Zersetzlichkeit trägt wohl auch mit die Schuld, weshalb manche frühere Angaben, z. B. über die Schmelzpunkte, nicht übereinstimmen.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente: Reinstes *l*-Carnitin, aus Fleischextrakt gewonnen²⁾; Crotonbetain, dargestellt aus Carnitin durch Wasserentzug mit konz. Schwefelsäure³⁾; γ -Butyrobetain, dargestellt durch katalytische Hydrierung von Crotonbetain⁴⁾ (bzw. durch Permethylierung von γ -Aminobuttersäure); Homobetain, dargestellt aus β -Chlor-propionsäureester und Trimethylamin⁵⁾ (bzw. durch Permethylierung von β -Alanin); käufliches, reinstes Glykokollbetain.

Darstellung der Ester: Jedes der obigen Betaine (3—10 g des Chlorids) wurde mit der 15—20-fachen (bei Glykokollbetain bis 50-facher.) Menge des gewünschten absol. Alkohols übergossen und bis zu einem etwa 3-proz. Gehalt mit entsprechender absol. alkohol. Salzsäure versetzt. (Beim Glykokollbetain wurden statt dessen für den *iso*-Propyl-, *n*-Butyl- und *iso*-Amylester etwa 5% konz. Schwefelsäure verwendet, da schlechte Löslichkeit des Chlorids in den chlorwasserstoffhaltigen Alkoholen die Ausbeute

²⁾ Strack, Wördehoff u. Schwaneberg, Ztschr. physiol. Chem. **238**, 183 [1936].

³⁾ Engeland, B. **54**, 2208 [1921].

⁴⁾ Linneweh, Ztschr. physiol. Chem. **175**, 91 [1928].

⁵⁾ Dieses Präparat wurde uns freundlicherweise von der Firma v. Heyden, Radebeul, zur Verfügung gestellt.

herabsetzt.) Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde 4—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der salzsäurehaltige Alkohol wurde im Vak. weitgehend verdampft, der Rückstand je nach Löslichkeit aus Aceton bzw. Aceton mit 5—10% Alkohol umkrystallisiert. (Besser arbeitet man auch hier, wie unten beschrieben, über das Reineckat.) — War mit Schwefelsäure verestert worden, so wurde der Ansatz bis auf etwa $\frac{1}{3}$ eingengt und in 1—2 l Wasser eingegossen. Bei Butanol und höheren Alkoholen wurde der Ansatz etwa 10-mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die bis zu 2 l betragende wäßr. Esterlösung wurde mit Ammoniak eben lackmus-alkalisch gemacht, mit frischer Ammoniumreineckat-Lösung gefällt, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, der Niederschlag feucht in Aceton gelöst, mit eingestellter Silbersulfat- und Bariumchlorid- bzw. Bariumjodid-Lösung umgesetzt, das Filtrat im Vak. eingedampft und aus Aceton bzw. aus Aceton mit 5—10% Alkohol bzw. bei den Estern mit höheren Alkoholen aus Aceton unter Ätherzusatz umkrystallisiert. Ausbeuten zwischen 60—80%. Die Ausbeute an reinstem Halogenid hängt von schneller, schonender Verarbeitung, Vermeiden des Mitschleppens von Zersetzungsprodukten bis in die Endkrystallisationen und Reinheit des Reineckats ab. (Käufliches Ammoniumreineckat entspricht häufig nicht den Anforderungen! Gelingt einmal die Darstellung reinsten Chlorids nicht gut, z. B. weil Zersetzungsprodukte hinderlich sind, so kann man über das Gold- oder Platinsalz und das Reineckat doch noch ans Ziel gelangen¹⁾.)

Der Acetylcarnitinpropyl- und -butylester wurden dargestellt, indem die Carnitinerester 2 Tage mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid bei Zimmertemperatur stehen blieben. Reinstes Produkt erhält man analog wie oben über das Platinat und Reineckat¹⁾. — Der γ -Butyrobetain-methylester wurde außer durch Methylierung des zugehörigen Betains auch unmittelbar durch katalytische Hydrierung des Crotonbetain-methylesters erhalten; 4 g Chlorid (300 ccm Methanol, 5 ccm methylalkohol. Salzsäure, 0,5 g Palladiumkatalysator, etwa 20 cm Wasserstoffüberdruck) hatten nach etwa 15 Min. 95% des theoretisch möglichen Wasserstoffs aufgenommen. (Zu langes Hydrieren zerlegt den Ester — wie auch das Betain selbst⁶⁾ — in Trimethylamin und Buttersäure bzw. deren Ester.) Weiteraufarbeitung sinngemäß wie oben beschrieben. — Falls man Ester über die Platinate darstellen will, so kann man sie wegen deren Schwerlöslichkeit in absol. Alkoholen meist unmittelbar aus dem Veresterungsansatz mit Platinchlorwasserstoffsäure ausfällen, womit schon eine Reinigung erzielt ist.

Die Chloride der Basenester, die meist stark hygroskopisch sind, waren Ausgangsstoff für die weiterhin beschriebenen Chloroaurate, Chloroplatinate und Reineckate. Die Chloroaurate und Chloroplatinate der höheren Ester waren zuweilen besser aus Äthanol als aus Wasser zur Krystallisation zu bringen. Z. Tl. gingen die Edelmetallsalze beim Erwärmen in atypische, an Salzsäure ärmere Derivate über, wenn die Reaktion nicht sauer genug war.

Da der Schmelzpunkt von den äußeren Bedingungen stark beeinflusst wird, haben wir stets etwa 30° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes in das heiße Bad eingetaucht und dann die Temperatur in 1 Min. um 2° gesteigert. Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Analysen wurden nach Pregl ausgeführt.

⁶⁾ Liuneweh, Ztschr. physiol. Chem. 182, 8 [1929].

Salze des Carnitin-propylesters.

Chlorid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen lange, hygroskopische, fa Stäbchen. Bei 143° klare farblose Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht. Aceton wenig, in Äther nicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_3NCl$ (239.64). Ber. C 50.08, H 9.25. Gef. C 50.10, H 9.05.

Chloraurat: Aus warmem Wasser sowie aus Äthanol beim Abkühlen glänzende gelbe Blättchen. Bei 109° klare gelbe Schmelze. In Wasser schwer, in kaltem Äthanol etwas, in heißem gut löslich.

$C_{10}H_{22}O_3NAuCl_4$ (543.21). Ber. C 22.09, H 4.08, N 2.58, Au 36.30.
Gef. ,, 22.21, ,, 4.10, ,, 2.60, ,, 36.23.

Chloroplatinat: Aus warmem Wasser beim Abkühlen derbe dunkelorange-farbene Prismen. Bei 210° Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer löslich.

$(C_{10}H_{22}O_3N)_2PtCl_6$ (816.33). Ber. C 29.40, H 5.43, N 3.43, Pt 23.92.
Gef. ,, 29.17, ,, 5.24, ,, 3.63, ,, 23.88.

Reineckat: Aus warmem Wasser beim Abkühlen große, glänzende purpurfarbene Blättchen. Bei 137° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{28}O_3N_7S_4Cr$ (522.52). Ber. C 32.15, H 5.40, Cr 9.95.
Gef. ,, 31.85, ,, 5.28, ,, 9.95.

Salze des Carnitin-butylesters.

Jodid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen farblose kleine Blättchen. Bei 67° klare farblose Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$C_{11}H_{24}O_3NJ$ (345.12). Ber. C 38.25, H 7.01, N 4.06.
Gef. ,, 37.86, ,, 6.92, ,, 3.95.

Chloraurat: Aus etwa 40° warmer verd. Salzsäure lange, gelbe Nadelbüschel. Bei 50° klare gelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr schwer, in warmem Wasser und Äthanol wenig, in Aceton löslich.

$C_{11}H_{24}O_3NAuCl_4$ (557.22). Ber. C 23.69, H 4.34, N 2.51, Au 35.39.
Gef. ,, 23.84, ,, 4.32, ,, 2.50, ,, 35.50.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen flache orange-farbene Prismen. Bei 176° orangefarbene Schmelze. In Wasser löslich, in Äthanol schwer löslich.

$(C_{11}H_{24}O_3N)_2PtCl_6$ (844.36). Ber. C 31.27, H 5.73, N 3.32, Pt 23.12.
Gef. ,, 31.11, ,, 5.72, ,, 3.35, ,, 23.29.

Reineckat: Aus Aceton durch Wasserzusatz kleine, flache, purpurfarbene Blättchen. Bei 126° zähe violette Schmelze. In warmem schwer, in kaltem Wasser sehr schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{15}H_{30}O_3N_7S_4Cr$ (536.54). Ber. C 33.55, H 5.64, Cr 9.69.
Gef. ,, 33.66, ,, 5.73, ,, 10.04.

Salze des Acetylcarnitin-propylesters.

Chlorid: Aus Aceton auf Ätherzusatz zu Aggregaten vereinigte, hygroskopische, farblose Blättchen. Bei 76° Sintern, bei 78° klare farblose Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$C_{12}H_{24}O_4NCl$ (281.65). Ber. C 51.13, H 8.59. Gef. C 50.86, H 8.64.

Jodid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen zu Aggregaten vereinigte farblose Platten. Bei 107° klare farblose Schmelze. In Wasser sehr leicht, in Äthanol leicht, in Aceton löslich, in Äther nicht löslich.

$C_{12}H_{24}O_4NJ$ (373.12). Ber. C 38.59, H 6.48, N 3.75, J 34.02.
Gef. ,, 38.53, ,, 6.43, ,, 3.74, ,, 33.76.

Chloroaurat: Aus 40—50° warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen derbe goldgelbe Prismen. Bei 54° klare goldgelbe Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_{12}H_{24}O_4NAuCl_4$ (585.22). Ber. C 24.61, H 4.13, N 2.39, Au 33.70.
Gef. ,, 24.77, ,, 4.14, ,, 2.57, ,, 33.78.

Chloroplatinat: Aus heißem 80-proz. Äthanol beim Abkühlen unregelmäßige, orangefarbene Blättchen. Bei 178° klare orangefarbene Schmelze. In Äthanol wenig, in Wasser löslich.

$(C_{12}H_{24}O_4N)_2PtCl_6$ (900.36). Ber. C 31.99, H 5.37, N 3.11, Pt 21.68.
Gef. ,, 31.81, ,, 5.29, ,, 3.21, ,, 21.77.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen kleine purpurfarbene Blättchen. Bei 136° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{16}H_{36}O_4N_7S_4Cr$ (564.54). Ber. C 34.01, H 5.36, Cr 9.21.
Gef. ,, 34.19, ,, 5.30, ,, 9.38.

Salze des Acetylcarnitin-butylesters.

Jodid: Aus Aceton auf Ätherzusatz farblose, verfilzte, langgestreckte Blättchen. Bei 99° klare Schmelze, die beim Abkühlen zu strahligen Blättern erstarrt. In Wasser, Äthanol, Aceton sehr leicht, in Äther nicht löslich.

$C_{13}H_{26}O_4NJ$ (387.13). Ber. C 40.30, H 6.77. Gef. C 39.86, H 6.99.

Chloroaurat: Es konnte nur als Öl erhalten werden. In Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton löslich.

Chloroplatinat: Beim Abkühlen aus warmem Äthanol, bzw. Aceton-Äther, dünne treppenartig angeordnete Blättchen, aus warmem Wasser beim Abkühlen in Drusen angeordnete flache orangefarbene Prismen. Bei 191° Sintern, bei 194° orangefarbene Schmelze, die sich langsam zersetzt. In kaltem Wasser und Aceton mäßig, in kaltem Äthanol sehr schwer löslich.

$(C_{13}H_{26}O_4N)_2PtCl_6$ (928.40). Ber. C 33.61, H 5.64, Pt 21.03.
Gef. ,, 33.70, ,, 5.79, ,, 21.01.

Reineckat: Aus warmem Äthanol beim Abkühlen unregelmäßige purpurfarbene Blättchen. Bei 133° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in kaltem Äthanol schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{17}H_{32}O_4N_7S_4Cr$ (578.56). Ber. C 35.26, H 5.57, Cr 8.99.
Gef. ,, 35.35, ,, 5.37, ,, 9.20.

Salze des Crotonbetain-propylesters.

Chlorid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen derbe, sehr hygroskopische, farblose Prismen. Bei 119° klare farblose Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Äther nicht, in Aceton löslich.

$C_{16}H_{20}O_2NCl$ (221.63). Ber. C 54.15, H 9.10. Gef. C 54.61, H 9.31.

Chloroaurat: Aus warmem Wasser und absol. Äthanol beim Abkühlen große, glänzende gelbe Blätter, die aus flachen Prismen zusammengesetzt sind. Bei 108° klare dunkelgelbe Schmelze. In Wasser sehr schwer, in kaltem Äthanol schwer löslich.

$C_{10}H_{20}O_2NAuCl_4$ (525.19). Ber. C 22.85, H 3.84, N 2.67, Au 37.55.
Gef. ,, 22.66, ,, 3.70, ,, 2.71, ,, 37.64.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen derbe, flache orangefarbene Prismen. Bei 197° Sintern, bei 199° Schmelzen unter Dunkelfärbung und Zersetzung. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer löslich.

$(C_{10}H_{20}O_2N)_2PtCl_6$ (780.30). Ber. C 30.76, H 5.17, N 3.59, Pt 25.02.

Gef. „ 30.73, „ 5.02, „ 3.59, „ 24.96.

Reineckat: Aus warmem Wasser beim Abkühlen sehr kleine, rhombenähnliche purpurfarbene Täfelchen. Bei 163° Sintern, bei 165° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{14}H_{26}O_2N_7S_4Cr$ (504.51). Ber. C 33.30, H 5.19, Cr 10.31.

Gef. „ 32.98, „ 5.15, „ 10.37.

Salze des Crotonbetain-butylesters.

Chlorid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen große, glänzende, unregelmäßig begrenzte, sehr hygroskopische farblose Blättchen. Bei 147° klare farblose Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Aceton löslich, in Äther nicht löslich.

$C_{11}H_{22}O_2NCl$ (235.64). Ber. C 56.02, H 9.41. Gef. C 55.94, H 9.44.

Chloroaurat: Aus 50-proz. Äthanol spitze goldgelbe Nadeln. Bei 91° klare gelbe Schmelze. In Wasser schwer, in Äthanol löslich.

$C_{11}H_{22}O_2NAuCl_4$ (539.21). Ber. C 24.48, H 4.11, N 2.60, Au 36.57.

Gef. „ 24.62, „ 4.11, „ 2.62, „ 36.56.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure oder 50-proz. Äthanol beim Abkühlen orangefarbene Blättchen. Bei 207° Aufschäumen unter Dunkelfärbung. In Wasser leicht, in Äthanol wenig löslich.

$(C_{11}H_{22}O_2N)_2PtCl_6$ (808.33). Ber. C 32.66, H 5.49, N 3.47, Pt 24.15.

Gef. „ 32.76, „ 5.42, „ 3.56, „ 24.15.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser oder Äthanol beim Abkühlen kleine hellpurpurfarbene Nadeln. Bei 169° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton leicht löslich.

$C_{15}H_{28}O_2N_7S_4Cr$ (518.53). Ber. C 34.71, H 5.44, Cr 10.03.

Gef. „ 34.53, „ 5.49, „ 10.16.

Salze des γ -Butyrobetain-methylesters.

Chlorid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen würfelnähnliche, hygroskopische farblose Kristalle. Bei 126° klare farblose Schmelze. In Wasser, Methanol und Äthanol sehr leicht, in Äther nicht, in Aceton löslich.

$C_8H_{18}O_2NCl$ (195.61). (1 Stde. bei 100° über P_2O_5). Ber. C 49.08, H 9.27.

Gef. „ 48.99, „ 9.22.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen flache goldgelbe Prismen. Bei 95° klare goldgelbe Schmelze. In Wasser und Äthanol löslich.

$C_8H_{18}O_2NAuCl_4$ (499.18). Ber. C 19.23, H 3.63, N 2.81, Au 39.51.

Gef. „ 19.27, „ 3.72, „ 2.84, „ 39.60.

Chloroplatinat: Aus warmem Wasser beim Abkühlen derbe, unregelmäßige dunkelorangefarbene Prismen, aus 80-proz. Äthanol Drusen aus Blättchen, aus Wasser auf Äthanolzusatz kleine Kristalle, die als Kern einen Würfel haben, auf dessen Flächen je ein 4-seitiges Prisma sitzt. Bei 209° Sintern, bei 211° Aufschäumen und Dunkelfärbung. In Äthanol sehr schwer, in Wasser löslich.

$(C_8H_{18}O_2N)_2PtCl_6$ (728.27). Ber. N 3.85, Pt 26.81. Gef. N 3.85, Pt 26.70, 26.79.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Nadelbüschel. Bei 146° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{12}H_{24}O_2N_7S_4Cr$ (478.79). Ber. C 30.09, H 5.05, Cr 10.87.

Gef. „ 30.29, „ 5.23, „ 11.19.

Salze des Homobetain-methylesters.

Chlorid: Aus heißem Amylalkohol beim Abkühlen derbe, langgestreckte farblose Prismen, aus Methanol-Aceton beim Abkühlen große rechteckige Tafeln, die aus Platten

zusammengesetzt sind. Stark hygroskopisch. Zwischen 180° und 190° Zersetzen, stark beeinflusst von Spuren von Wasser. In Wasser, Methanol, Äthanol sehr leicht, in Aceton sehr schwer, in Äther nicht löslich.

$C_7H_{16}O_2NCl$ (181.59). (33 Stdn. bei 100° über P_2O_5). Ber. C 46.26, H 8.88.
Ber. „ 46.36, „ 8.81.

Chloroaurat: Aus heißer verd. Salzsäure beim Abkühlen unregelmäßige goldgelbe Blättchen. Bei 169° klare goldgelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton leicht löslich.

$C_7H_{18}O_2NAuCl_4$ (485.16). Ber. C 17.31, H 3.32, N 2.89, Au 40.65.
Gef. „ 17.32, „ 3.34, „ 2.91, „ 40.55.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen 6-eckige, geschichtete, zu Drusen vereinigte orangefarbene Blättchen. Bei 211° Schmelzen unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. In warmem Wasser leicht, in Äthanol sehr schwer löslich.

$(C_7H_{16}O_2N)_2PtCl_6$ (700.24). Ber. C 23.99, H 4.61, Pt 27.88.
Gef. „ 24.08, „ 4.63, „ 27.87.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Stäbchen. Bei langsamem Erhitzen unter Violettfärbung bei etwa 150° Sintern und bei 263° Zersetzung. Im heißen Bad von 152° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{11}H_{22}O_2N_7S_4Cr$ (461.48). Ber. C 28.42, H 4.77, Cr 11.20.
Gef. „ 28.63, „ 4.92, „ 11.33.

Salze des Glykokollbetain-methylesters.

Chlorid: Aus heißem Aceton, das 10% Methanol enthält, beim Abkühlen flache, hygroskopische farblose Prismen, die aber nach 10-tägigem Stehenlassen im Exsiccator nicht mehr zerfließlich waren (Zersetzung?). Bei 170° klare farblose Schmelze, die bald fest wird und dann bis 245° unverändert bleibt. In Wasser, Methanol, Äthanol sehr leicht, in absol. Aceton schwer, in Äther nicht löslich.

$C_8H_{14}O_2NCl$ (167.57). Ber. C 42.97, H 8.42. Gef. C 43.00, H 8.44.

Chloroaurat⁷⁾: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen schmale, flache gelbe Prismen. Bei 133° klare goldgelbe Schmelze. In kaltem Wasser wenig, in heißem löslich; in Äthanol wenig, in Aceton leicht löslich.

$C_8H_{14}O_2NAuCl_4$ (471.15). Ber. C 15.28, H 3.00, Au 41.86.
Gef. „ 15.43, „ 3.00, „ 42.08.

Chloroplatinat⁸⁾: Aus heißem 80-proz. Äthanol beim Abkühlen lange, flache hellorangefarbene Prismen. Bei 214° Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser leicht, in Äthanol schwer löslich.

$(C_8H_{14}O_2N)_2PtCl_6$ (672.21). Ber. C 21.42, H 4.20, Pt 29.04.
Gef. „ 21.61, „ 4.22, „ 29.09.

Reineckat⁹⁾: Bei 156° zähe violette Schmelze.

Salze des Glykokollbetain-äthylesters.

Chlorid^{10) 11) 12)}: Aus heißem Aceton unregelmäßige, gedrungene farblose hygroskopische Prismen. Bei 163° Aufschäumen. In Wasser sehr leicht, in absol. Äthanol leicht, in Aceton sehr schwer, in Äther nicht löslich.

$C_7H_{16}O_2NCl$ (181.59). Ber. C 46.26, H 8.88. Gef. C 46.02, H 8.89.

⁷⁾ Paulmann, Arch. Pharmaz. **232**, 614 [1894]; Schmp. 98°.

⁸⁾ Novák, B. **45**, 834 [1912].

⁹⁾ Strack u. Schwaneberg, Ztschr. physiol. Chem. **245**, 11 [1936].

¹⁰⁾ Koeppen, B. **38**, 167 [1905], Schmp. 143.5°.

¹¹⁾ Johnston, C. **1906** II, 1006, Schmp. 143—144°.

¹²⁾ Jackson u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 5000 [1933], Schmp. 166—167°

Chloroaurat: Aus verd. warmer Salzsäure beim Abkühlen flache, sägeartig gelagerte Prismen, aus warmem Äthanol langgestreckte Prismen, aus Aceton auf Ätherzusatz gitterartig zusammengesetzte Stäbchen. Bei 133° klare hellgelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr schwer, in kaltem Äthanol wenig, in Aceton sehr leicht, in Äther nicht löslich.

$C_7H_{16}O_2NAuCl_4$ (485.16). Ber. C 17.31, H 3.32, N 2.89, Au 40.65.

Gef. .. 17.37, .. 3.37, .. 2.90, .. 40.42.

Chloroplatinat¹⁰⁾: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen kurze, gedrungene orangefarbene Prismen. Bei 221° Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Äthanol schwer, in Aceton sehr schwer, in Wasser löslich.

$(C_7H_{16}O_2N)_2PtCl_6$ (700.24). Ber. C 23.99, H 4.61, Pt 27.88.

Gef. .. 24.14, .. 4.54, .. 27.83.

Reineckat⁹⁾: Bei 145° zähe violette Schmelze.

Salze des Glykokollbetain-*n*-propylesters.

Chlorid: Aus heißem Aceton beim Abkühlen flache, stachelähnliche, sehr hygroskopische farblose Prismen. Bei 130° Sintern, bei 132° Schmelzen. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Aceton schwer, in Äther nicht löslich.

$C_8H_{18}O_2NCl$ (195.61). (1 Stde. über P_2O_5 bei 100°). Ber. C 49.08, H 9.27.

Gef. .. 49.12, .. 9.05.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure und aus warmem Äthanol beim Abkühlen große gelbe Blättchen. Bei 95° klare gelbe Schmelze. In Wasser schwer, in Äthanol löslich.

$C_8H_{18}O_2NAuCl_4$ (499.18). Ber. C 19.23, H 3.63, Au 39.51.

Gef. .. 19.28, .. 3.43, .. 39.40.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure kleine, spitze, verwachsene orangefarbene Prismen. Bei 233° Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer löslich.

$(C_8H_{18}O_2N)_2PtCl_6$ (728.27). Ber. C 26.36, H 4.98, N 3.85, Pt 26.81.

Gef. .. 26.34, .. 4.86, .. 4.01, .. 26.73.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen helle purpurfarbene Blättchen. Bei 147° Sintern, bei 149° violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton sehr leicht löslich.

$C_{12}H_{24}O_2N_7S_4Cr$ (478.49). Ber. C 30.09, H 5.05, Cr 10.87.

Gef. .. 30.09, .. 5.16, .. 11.03.

Salze des Glykokollbetain-*iso*-propylesters.

Chlorid: Aus heißem Aceton beim Abkühlen gedrungene, unregelmäßige farblose Prismen. Bei 148° Sintern, bei 150° klare Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Aceton wenig, in Äther nicht löslich.

$C_8H_{18}O_2NCl$ (195.61) (1 Stde. bei 100° über P_2O_5). Ber. C 49.08, H 9.27.

Gef. .. 48.99, .. 9.16.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure und aus warmem Äthanol beim Abkühlen große gelbe Blättchen. Bei 139° klare gelbe Schmelze. In Wasser schwer, in Äthanol löslich.

$C_8H_{18}O_2NAuCl_4$ (499.18). Ber. C 19.23, H 3.63, N 2.81, Au 39.51.

Gef. .. 19.14, .. 3.58, .. 2.82, .. 39.50.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure kleine orangefarbene Prismen. Bei 235° Sintern, bei 237° Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser und Äthanol sehr schwer löslich.

$(C_8H_{18}O_2N)_2PtCl_6$ (728.27). Ber. C 26.36, H 4.98, N 3.85, Pt 26.81.
Gef. ,, 26.08, ,, 4.74, ,, 3.89, ,, 26.85.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen glänzende purpurfarbene Blättchen. Bei 147° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton sehr leicht löslich.

$C_{12}H_{24}O_2N_7S_4Cr$ (478.49). Ber. C 30.09, H 5.05, Cr 10.87.
Gef. ,, 30.13, ,, 5.24, ,, 10.74.

Salze des Glykokollbetain-*n*-butylesters.

Chlorid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen flache, aufeinandergelagerte hygroscopische Prismen. Bei 96° Sintern, bei 98° klare farblose Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in warmem Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$C_9H_{20}O_2NCl$ (209.62). Ber. C 51.52, H 9.62. Gef. C 51.50, H 9.67.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure oder aus warmem Äthanol beim Abkühlen flache gelbe Prismen. Bei 97° klare gelbe Schmelze. In Wasser wenig, in Äthanol löslich.

$C_9H_{20}O_2NAuCl_4$ (513.19). Ber. C 21.04, H 3.93, N 2.73, Au 38.43.
Gef. ,, 21.01, ,, 3.99, ,, 2.66, ,, 38.22.

Chloroplatinat: Aus heißem Wasser beim Abkühlen 6-eckige orangefarbene Blättchen. Bei 216° Sintern, bei 218° Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol praktisch unlöslich.

$(C_9H_{20}O_2N)_2PtCl_6$ (756.30). Ber. C 28.56, H 5.33, N 3.70, Pt 25.81.
Gef. ,, 28.70, ,, 5.26, ,, 3.70, ,, 25.87.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen kleine, unregelmäßige purpurfarbene Blättchen. Bei 149° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton sehr leicht löslich.

$C_{13}H_{26}O_2N_7S_4Cr$ (492.51). Ber. C 31.67, H 5.32, Cr 10.56.
Gef. ,, 31.54, ,, 5.38, ,, 10.80.

Salze des Glykokollbetain-*iso*-amylesters.

Chlorid: Aus warmem Aceton beim Abkühlen kleine, farblose hygroscopische Prismen. Bei 126° klare farblose Schmelze. In Wasser- und Äthanol sehr leicht, in warmem Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_2NCl$ (223.64). Ber. C 53.66, H 9.91. Gef. C 53.28, H 9.88.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen unregelmäßige, flache, sägeartig angeordnete gelbe Prismen. Bei 120° klare gelbe Schmelze. In heißem Wasser und Äthanol löslich; in kaltem Wasser schwer, in Aceton leicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_2NAuCl_4$ (527.21). Ber. C 22.76, H 4.21, N 2.66, Au 37.40.
Gef. ,, 22.53, ,, 4.18, ,, 2.76, ,, 37.62.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen unregelmäßige orangefarbene Blättchen. Bei 219° Dunkelfärbung und Aufschäumen. In heißem Wasser löslich; in Äthanol schwer, in Aceton nicht löslich.

$(C_{10}H_{22}O_2N)_2PtCl_6$ (784.34). Ber. C 30.60, H 5.65, N 3.57, Pt 24.89.
Gef. ,, 30.68, ,, 5.69, ,, 3.40, ,, 24.88.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Blättchen oder flachgedrückte Nadeln. Bei 220° Sintern, bei 222° zähe, violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{28}O_2N_7S_4Cr$ (506.52). Ber. C 33.17, H 5.57, Cr 10.27.
Gef. ,, 33.14, ,, 5.35, ,, 10.47.