

161. Über optisch aktive Zwitterionen und Enolbetaine

von H. Rupe und Hans Gysin.

(24. VIII. 38)

Durch die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen hydroxylierten tertiären Basen waren wir in den Besitz einer grösseren Anzahl von Verbindungen gelangt, die sich gut für die Darstellung optisch aktiver Betaine eigneten. Es gelang auch, an fast alle Basen Bromessigester anzulagern, allerdings konnten nicht alle Bromhydrate in kristallisierter Form erhalten werden.

Einer der interessantesten Körper dieser Reihe ist das Betainester-bromhydrat aus Base I¹⁾, Formel I, denn seine wässrige Lösung zeigte beträchtlich Mutarotation. Die anfängliche Rechtsdrehung ging im Laufe einer Stunde auf die Hälfte zurück. Wurde aber das Bromhydrat unter vollkommener Abwesenheit von Wasser dargestellt und in Alkohol polarisiert, so beobachtete man eine konstante Linksdrehung, die mit umgekehrtem Vorzeichen nicht viel verschieden war von der in Wasser gefundenen (+ 7,8°, - 9,5°).

Die wässrige Lösung reagierte stark sauer auf Kongo, sie besass ein p_H von ungefähr 3. Die p_H wurden in verschiedenen Konzentrationen mit verschiedenen Elektroden genau gemessen. Wir erhielten Werte, die ungefähr einer Bromwasserstoffsäure von gleicher Konzentration (bis 0,1-n.) entsprachen. Die Bromhydrate der übrigen Betaine zeigten nur ganz schwach saure Reaktion, p_H 6—4,5, mit einer Ausnahme: das Betain-bromhydrat der Enolbase VII reagiert auch stark sauer. Dafür war die linksdrehende alkoholische Lösung des Betain-bromhydrates von Base I nur schwach sauer.

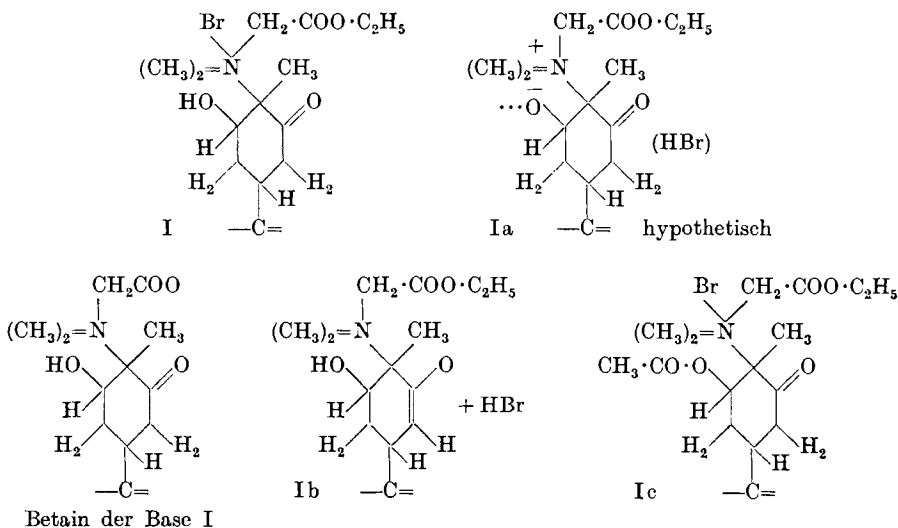
Wird die Base I acetyliert und das Acetylderivat Ic mit Bromessigester behandelt, dann entsteht ein Ester-bromhydrat, das in Wasser p_H 5 besitzt und keine Mutarotation zeigt. Wir sind der Ansicht, dass sich hier mit dem Bromhydrat folgendes begibt: In Wasser erfolgt unter Beteiligung der benachbarten Hydroxylgruppe in einigen Minuten eine vollkommene Abdissoziation von Bromwasserstoff, die Geschwindigkeit der Mutarotation ist ein Mass für den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion; es bildet sich dabei ein neues, rechtsdrehendes Zwitterion²⁾ von wahrscheinlich neutraler Reaktion, Ia.

Da nur noch das Bromhydrat des Enolbetains (Formel VII) eine analoge stark saure Reaktion zeigt, so wäre daran zu denken,

¹⁾ Die Numerierung der Formeln ist die gleiche wie in der vorhergehenden Arbeit.

²⁾ Für das hypothetische Gebilde von der Formel Ia wollen wir die Bezeichnung „Zwitterion“ beibehalten.

dass die Abdissoziation des Bromwasserstoffs mit einem neu gebildeten Enolhydroxylwasserstoff erfolgt, Ib, doch spricht dagegen die schon erwähnte Tatsache, dass die Acetylverbindung Ic diese Erscheinung nicht zeigt.

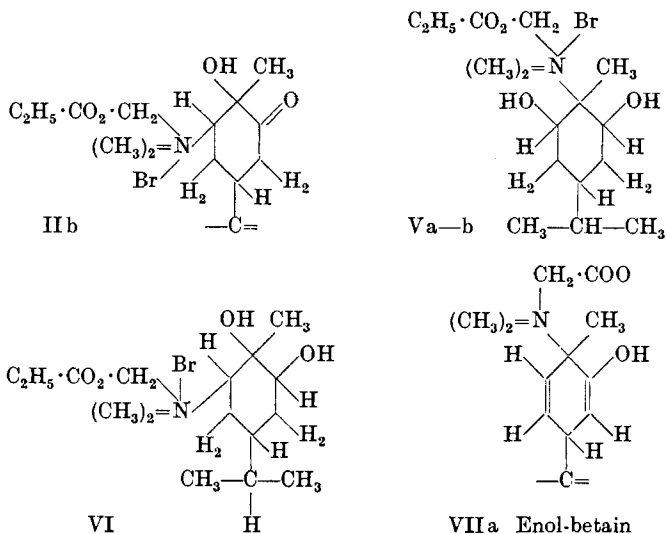


Mit Silberoxyd gab das Bromhydrat I ein amorphes Betain von ganz neutraler Reaktion, aus dem ein schön krystallisierendes Perchlorat gewonnen werden konnte. Wir versuchten, das hypothetische Zwitterion Ia durch Umsetzung der wässrigen Lösung des Bromhydrates mit Magnesiumcarbonat zu erhalten, es entstand unter Kohlendioxyd-Entwicklung eine neutrale Lösung, aus der aber einzig mit Überchlorsäure das oben beschriebene Perchlorat vom Smp. 161° zu gewinnen war, nachdem beim Eindunsten der Lösung eine amorphe Masse sich gebildet hatte, die sich nicht umkrystallisieren liess und noch Spuren von Brom enthielt.

Die Base II reagiert viel langsamer mit Bromessigester als Base I, auch niemals vollständig. Das Salz Iib konnte aber krystallisiert erhalten werden, die wässrige Lösung zeigte p_H 6. Das Salz verhielt sich also ganz normal und vollkommen verschieden vom Betain-ester der Base I. Das freie Betain der Base II, mit Thalliumhydroxyd dargestellt, hat p_H 7.

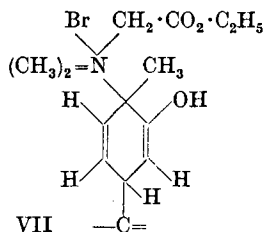
Das Reduktionsprodukt der Base I, das 1,3-Glykol, Va und b, tritt (siehe vorhergehende Arbeit) in zwei diastereoisomeren Formen auf, beide geben krystallisierende Betain-ester-bromhydrate, die sich durch ihre Schmelzpunkte, besonders aber durch die spezifischen Drehungen stark unterscheiden ($-10,3^\circ$ und $+15,4^\circ$).

Das 1,2-Glykol, das sich von Base II ableitet (Formel VI), reagiert langsam mit Bromessigester und gibt ein krystallisierendes Bromhydrat.

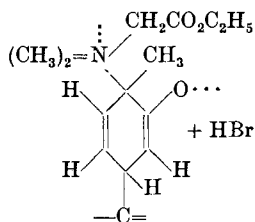


Die wässrige Lösung zeigt p_H 5, das freie Betain krystallisiert daraus, es reagiert neutral.

Vorhin wurde schon erwähnt, dass die acetylierte Base I einen Betain-ester Ic gibt. Das Bromhydrat krystallisiert und reagiert nur schwach sauer, zeigt weder in Alkohol noch in Wasser Mutarotation, ist aber rechtsdrehend.

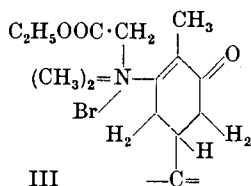


Die Enolbase (VII) gibt rasch und mit guter Ausbeute ein krystallisierendes Bromessigester-derivat VII. Seine wässrige Lösung reagiert stark sauer, p_H 3—4 (Kongopapier wird eben noch gebläut), während das freie Betain (weisse Krystalle) p_H 6 zeigt. Das Salz sowohl wie die freie Base sind optisch inaktiv. Die stark saure Reaktion des Bromhydrates ist zweifellos auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie die analoge Erscheinung bei dem Betainsalz von Base I: Weitgehende Abdissoziation von Bromwasserstoff, Bildung eines neuen Zwitterions.



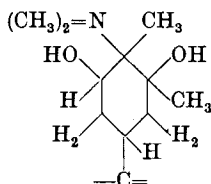
In diesem Betain VIIa haben wir ohne Zweifel ein echtes Enol-betain¹⁾, vielleicht das erste bis jetzt dargestellte, denn die eine der mit dem Betainstickstoff verbundenen Gruppen ist ein richtiges Enol.

Das Betain-ester-bromhydrat von Base III entstand sehr langsam, war amorph und schwach linksdrehend, ganz schwach sauer in wässriger Lösung.

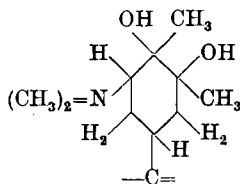


Durch Behandeln der drei Basen, I, II und III, mit Methylmagnesium-jodid wurden tertiäre Alkohole erhalten.

Auf Base I musste man das *Grignard*-Salz in sehr grossem Überschuss einwirken lassen, erhalten wurde eine feste, krystallisierende Verbindung von kleinerer Linksdrehung als Base I, ein sekundär-tertiärer Alkohol.



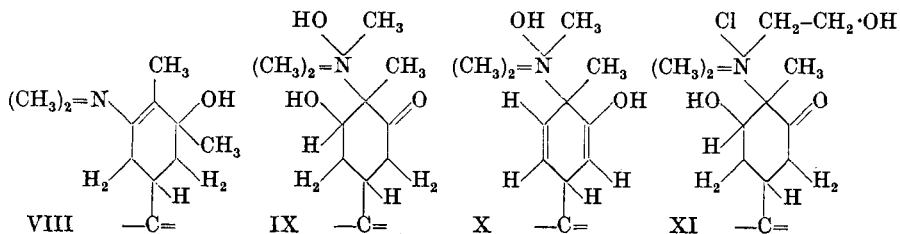
Base II lieferte einen flüssigen di-tertiären Alkohol, dessen Drehung ganz bedeutend kleiner ist als die des Ausgangskörpers,



¹⁾ Es handelt sich hier natürlich um einen ganz andern Typus, als bei den Enolbetainen von *Kröhnke*, B. **68**, 1177 (1935); **69**, 2006 (1936); **70**, 538 (1937). Vgl. auch die interessanten Befunde von *Krollpfeiffer*, B. **68**, 1169 (1935).

und Base III einen tertiären Alkohol, VIII, der nicht rechtsdrehend ist wie jene Base, sondern schwach linksdrehend war, und ausserdem einen aussergewöhnlich grossen Dispersionsquotienten besass (siehe den optischen Teil). Sein Betain-bromhydrat, amorph, zeigte keine Drehung.

Base VII (Enolbase) gab, wie zu erwarten war, mit Methylmagnesium-jodid keine neue Verbindung (Abwesenheit einer Keto-Gruppe).



Quaternäre Ammoniumsalze.

Das Jodmethylat der Base I ergab mit Silberoxyd eine amorphe, sehr stark basische Substanz, Formel IX, p_H 9,8—11, das Jodmethylat der Enolbase VII lieferte ein normales, krystallisierendes, quaternäres Ammoniumhydroxyd, kein Zwitterion, X.

Aus Base I konnte mit Äthylenchlorhydrin das krystallisierende Cholinchlorhydrat, XI, ganz neutral reagierend, und daraus die Cholinbase selbst dargestellt werden. Es ist sehr bemerkenswert, dass es hier nicht zu einer Abdissoziation von Halogenwasserstoff kommt, diese eigentümliche Reaktion verläuft also bloss mit den Aminosäure-estern aus Base I und VII (Enolbase).

Über Zwitterionen.

*Bredig*¹⁾ hat wohl als erster darauf aufmerksam gemacht, dass ein amphoterer Elektrolyt, wie Betain, ein inneres Salz ist, mit einer positiven und einer negativen Ladung in derselben Molekel. *Küster*²⁾ bezeichnete solche Ionen als Zwitterionen und es ist das grosse Verdienst von *P. Pfeiffer*, gezeigt zu haben, dass alle Betaine der organischen Chemie Zwitterionen sind. Die Bezeichnung „Betain“ wird nach unserer Ansicht heute unbedingt etwas zu weit gefasst, indem man alle Sulfonium-, Arsonium- und Ammoniumhydroxyde, die innere Salze bilden, als Betaine betitelt. Da alle diese Körper Zwitterionen sind, so wäre wohl dieser Name als Sammelbegriff für derartige Körper günstiger, so dass man dann die Bezeichnung „Betain“ wieder für die Trialkylderivate von Aminosäuren, also in einem engeren Sinne verwenden könnte.

¹⁾ Z. physikal. Ch. 13, 323 (1894).

²⁾ Z. anorg. Ch. 13, 135 (1897).

*Niels Bjerrum*¹⁾ hat in einer sehr bedeutenden Arbeit überzeugend dargetan, dass bei allen physiologisch wichtigen Aminosäuren der nicht ionisierte, d. h. nicht als Kation oder Anion vorhandene Teil, in der gleichzeitig positiv und negativ geladenen Form des Zwitterions vorhanden ist. Die Frage, ob eine Aminosäure als Zwitterion $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ oder als echte Carbonsäure auftritt, hängt nach *Bjerrum* von der Stärke der Basen- und Säurendissoziationskonstante ab. Die aliphatischen Aminosäuren sind, da sie in undissoziiertem Zustand fast ausschliesslich aus Zwitterionen bestehen, als Ammoniumsalze ($\text{H}_3\text{N}^+\text{—R—COO}^-$) aufzufassen²⁾).

Optischer Teil.

In den vorliegenden Körpern hatten wir ein reiches Material zu optischen Untersuchungen, und wir machten bei den polarimetrischen Messungen einige zum Teil recht interessante Beobachtungen: Alle Körper, welche die Konfiguration des Carvonoxydes beibehielten, blieben linksdrehend. Der Quotient der Rotationsdispersion hatte für die Base I und ihre Derivate fast genau den Wert des Carvons, nämlich $F/C = 2,02$ (Carvon = 2,03). Eine grössere Abweichung zeigte Base II und ihre Derivate, indem wir dafür einen Mittelwert von 2,48 für F/C fanden. $1/\alpha$ als Funktion von λ^2 ergab für beide Reihen, meist mit sehr guter Annäherung, Gerade und auch die Konstanten zeigten uns, dass eine durchaus normale Rotationsdispersion vorlag. Sehr interessant ist das optische Verhalten der Basen bei ihrer Überführung in die Perchlorate, indem dabei ihre Drehung stark abnimmt und beim Perchlorat der Base II sogar einen positiven Wert annimmt. Für Base III ist bezeichnend, dass sie als Carvonderivat, mit nur einem Asymmetriezentrum (dem ursprünglichen asymmetrischen C-Atom des Carvons) einen positiven Drehwert ergibt. Der Quotient von

$$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 5,5$$

war hier ausserordentlich hoch; $[1/\alpha]$ als Funktion von λ^2 ergab ziemlich starke Abweichungen von einer Geraden, und trotzdem stimmten die Konstanten mit einem normal dispergierenden Körper gut überein. Für den tertiären Alkohol aus Base III fanden wir für

¹⁾ Z. physikal. Ch. **104**, 147—173 (1923).

²⁾ Vgl. auch die interessanten Beiträge von *Richard Kuhn*, Forschungen und Fortschritte, 12. Jahrg. **1936**, 325.

³⁾ Es sei hier auf die sehr bemerkenswerte Arbeit von *Kirpal* und *Wojnar* (B. **71**, 1261 (1938)) hingewiesen: Über Pyridiniumverbindungen und Betaine. Es wäre interessant gewesen, diese Versuche auch mit Halogenfettsäure-Estern auszuführen. Vgl. auch die sehr interessanten Mitteilungen von *R. Kuhn* und *Bär* (A. **516**, 155 (1935): Zwitterion aus Phtalon.

F/C sogar einen Wert von 9,5 und auch hier haben wir es kaum mit einer Anomalie zu tun, da die errechneten Konstanten (λ_0^2 , λ_{α} , P. R. D.) keine Anomalie erkennen liessen. Dieser Befund zeigt, dass die Grösse des Dispersionsquotienten nach oben sehr weit ausgedehnt werden kann, ohne dass Anomalie der Rotationsdispersion eintritt, während sehr geringe Abweichungen unter 1,8 stets eine Anomalie bedeuten.

Bei der Überführung vom 3- in den 5-wertigen, bzw. beim Übergang zum koordinativ gesättigten Stickstoff, zeigt sich beim Perchlorat von III eine vollständige Umkehr der Drehung, keine Abnahme wie dies bei I und II beobachtet wurde, und ein ganz normales F/C von 2,24. Die Enolbase zeigte ganz normale Rotationsdispersion und einen Wert von 2,37 für F/C .

Von ganz besonderem Interesse waren für uns die Ergebnisse der polarimetrischen Messungen der Betaine und ihrer Esterbromhydrate. Allgemein ist festzustellen, dass wir es durchwegs mit relativ kleinen Drehungen zu tun hatten. Die Bromessigesterderivate der Hauptbasen I, II und III lenkten das polarisierte Licht im gleichen Sinne ab, wie die Perchlorate der entsprechenden Basen. Das Bromhydrat der Enolbase hatte praktisch keine Drehung; ob es sich um eine Racemisierung oder um eine zufällige Kompensation der Wirkungen auf die beiden Asymmetriezentren handelt, wagen wir nicht zu entscheiden.

Im Betainbromhydrat der Base I hatten wir einen Körper, der aus Wasser aufgearbeitet und in Wasser polarisiert eine starke Mutorotation und Rechtsdrehung zeigte ($+ 7,8^{\circ} + 3,1^{\circ}$), während die aus Äther aufgearbeitete Substanz, die nie mit Wasser in Berührung kam, nicht umkrystallisiert den höchsten Wert und zwar $[\alpha]_D - 9,56^{\circ}$ (in Alkohol polarisiert) und $[\alpha]_D = 7,4^{\circ}$ (in Wasser polarisiert) zeigte. Ein aus Alkohol umkrystallisiertes Produkt zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D - 5,3^{\circ}$. Wie im theoretischen Teil erörtert, dürfte diese Mutorotation mit einer Umwandlung in der Konstitution des Körpers zusammenhängen¹⁾.

Die Drehungen der Betaine der Basen I und II waren beide negativ, also hatte sich für II das Vorzeichen geändert, ein Befund, der sich auch beim Übergang von dem Bromhydrat des Acetylderivates von I in das betreffende Betain zeigte. Dieser Wechsel des Vorzeichens ist bemerkenswert, denn weder *Flatt* noch *Martin* fanden bei ihren Betainen ein derartiges Resultat. In dem dort (*Rupe* und *Martin*) angegebenen Sinn verlief der Übergang von Betainbromhydrat VI zum Betain, indem dieses Zwitterion im gleichen Sinn und weit stärker drehte als sein zugehöriges Bromhydrat.

¹⁾ *Kuhn* und *Birkofer* (B. 71, 1535 (1938)) brachten kürzlich eine wertvolle Theorie der Mutorotation, beruhend auf der Ringdoppelbindungs-Desmotropie. Als ungesättigte Form käme in unserem Falle vielleicht das Zwitterion Formel Ia in Betracht.

Substanz	Lösungs- mittel	$[\alpha]_{\text{H}_\text{C}}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}$	$[\alpha]_{\text{D}}$	$[\alpha]_{\text{H}_\text{g}}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}$	$[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}$
Base I	in Substanz	- 42,73	- 49,50	- 55,16	- 66,66	- 78,84	- 90,34
Base I Perchlorat	Wasser 1,25%	- 9,99	- 11,18	- 12,78	- 14,78	- 16,78	- 21,17
Betain von Base I	Wasser 10%	- 8,6	—	- 12,0	- 14,7	—	- 21,6
Base II	in Substanz	- 29,69	- 35,37	- 40,85	- 53,65	- 68,76	- 83,73
Base II Perchlorat	Wasser 10%	+ 6,54	+ 8,40	+ 9,86	+ 13,38	+ 18,36	+ 23,34
Betain von Base II	Wasser 5%	- 8,6	—	- 11,8	- 13,0	—	- 16,1
Base III	in Substanz	+ 19,68	+ 25,40	+ 30,77	+ 44,94	+ 66,39	+ 101,04
Base III Perchlorat	Wasser 5%	- 30,2	- 34,9	- 40,1	- 48,4	- 58,7	- 67,5
Tertiärer Alkohol aus Base III	Benzol 10%	- 1,24	—	- 3,16	- 4,52	—	- 11,86
Enolbase	in Substanz	- 8,19	- 9,58	- 10,81	- 13,44	- 16,48	- 19,36
Substanz	Lösungs- mittel	$\frac{[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}}{[\alpha]_{\text{H}_\text{C}}}$	$\lambda_{\text{D}}^{\text{D}}$	λ_{x}	P. R. D.	K_0	Berechnet
Base I	in Substanz	2,11	0,06419	625,77	158,55	15,588	66,62 $[\alpha]_{\text{H}_\text{g}}$
Base I Perchlorat	Wasser 1,25%	2,12	—	—	—	—	—
Betain von Base I	Wasser 10%	2,50	0,1029	569,3	182,64	2,8757	- 21,56 $[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}$
Base II	in Substanz	2,83	0,13148	524,79	196,84	8,8308	84,26 $[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}$
Base II Perchlorat	Wasser 10%	2,78	—	—	—	—	—
Betain von Base II	Wasser 5%	1,87	- 0,01393	724,68	216,77	4,0431	- 16,15 $[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}$
Base III	in Substanz	5,13	0,18916	498,4	226,18	4,8205	19,91 $[\alpha]_{\text{H}_\text{C}}$
Base III Perchlorat	Wasser 5%	2,24	—	—	—	—	102,28 $[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}$
Tertiärer Alkohol aus Base III	Benzol 10%	9,55	0,2103	493,25	—	0,353	- 1,60 $[\alpha]_{\text{H}_\text{C}}$
Enolbase	in Substanz	2,37	0,09312	489,9	149,49	2,7579	- 13,57 $[\alpha]_{\text{H}_\text{F}}$

Da nicht alle Betaine, bzw. ihre Salze krystallisiert erhalten werden konnten, so sind die gefundenen Drehwerte auch nur in den Fällen absolut zuverlässig, wo Umkrystallisation möglich war, und man muss daher bei den nicht vollständig rein zu erhaltenen Substanzen mit weiteren Schlüssen sehr zurückhaltend sein.

Experimenteller Teil.

Betain-ester-bromhydrat der Base I (Formel I).

5 g durch Destillation im Hochvakuum gereinigte Base I werden mit 5 g Bromessigester vermischt. Es entsteht eine klare Lösung, die sich nach einigen Minuten trübt und nach dem Stehen über Nacht zu einer harten Kruste erstarrt. Die Aufarbeitung kann nach zwei verschiedenen Arten geschehen.

1) Man gibt zum Reaktionsprodukt soviel Wasser, bis der ganze feste Anteil gelöst ist, trennt ab vom überschüssigen Bromessigester und extrahiert so lange mit Äther, bis der Bromessigester ganz entfernt ist. Die farblose wässrige Lösung wird im Vakuumexsikkator bei 30—40° bis zur Trockene eingedunstet. Man erhält eine leicht gelbe, kolophonumartige Masse, die nochmals in Wasser aufgenommen und mit Norit-Kohle einige Stunden geschüttelt wird. Aus dem Filtrat erhält man dann beim Eindunsten im Vakuum eine farblose, durchsichtige glasige Substanz, Ausbeute 7,4 g. Der Körper lässt sich aus einer Mischung von Alkohol und Essigester umkrystallisieren, doch sind dabei immer beträchtliche Anteile nicht mehr krystallin zu erhalten, die aber zur Verwandlung in die freie Betainbase benützt werden können. Das krystallisierte Bromhydrat schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 165°.

2) Das erstarrte Reaktionsprodukt aus Base und Bromessigester wird mit Äther verrieben, wobei es sich allmählich in ein weisses feinkrystallines Pulver verwandelt. Es wird dann auf eine Glasnutsche gebracht und unter Feuchtigkeitsabschluss mit Äther so lange ausgewaschen, bis aller Bromessigester entfernt ist. Das auf diese Weise gewonnene Präparat zeigte in absolutem Alkohol die höchste optische Drehung von $[\alpha]_D = -9,56^\circ$. Krystallisiert man das Salz aus Alkohol um, so erhält man schon eine kleinere Drehung. Für Analyse und Polarisation wurde deswegen immer die nach dem zweiten Verfahren gewonnene Substanz benützt.

3,602; 4,058 mg Subst. gaben 6,695; 7,580 mg CO₂ und 2,320; 2,670 mg H₂O
8,673; 6,700; 8,548 mg Subst. gaben 0,305; 0,242; 0,308 cm³ N₂ (18,5°, 749 mm);
21,5°, 738 mm; 20°, 738,5 mm)

C ₁₆ H ₂₈ O ₄ NBr	Ber. C	50,77	H	7,46	N	3,71%
	Gef. „	50,71; 50,94	„	7,20; 7,36	„	4,05; 4,08; 4,08%

Perchlorat. Gibt man zu einer konzentrierten Lösung des Bromhydrates in Wasser 60-proz. Überchlorsäure, so erhält man beim Reiben mit dem Glasstab ein kry-

stallines Salz. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Äther bildet es feine weisse Nadeln vom Smp. 159°, doch fängt es schon bei 152° an zu sintern.

7,545 mg Subst. gaben 0,228 cm³ N₂ (19°, 750 mm)

C₁₆H₂₈O₈NCl Ber. N 3,52 Gef. N 3,49%

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, zeigt dieses Bromhydrat ein sehr interessantes Verhalten in wässriger Lösung, in der es sehr stark sauer reagiert, so dass wir eine Dissoziation zu einer neuen Base und Bromwasserstoff angenommen haben. Aus diesen Gründen wurde das p_H verdünnter Lösungen des Salzes gemessen¹⁾.

Aus 0,2036 g Substanz wurden 53,84 cm³ einer wässrigen, genau 0,01-n. Lösung dargestellt. Die abgelesenen p_H-Werte an der Wasserstoff-, an der Chinhydronelektrode und an der Glas-elektrode waren folgende:

H-elektrode	Chinhydronelektrode	Glaselektrode
0,01-n. 0,65; 0,70; 0,61 ²⁾	2,35; 2,33; 2,31	2,35
0,001-n. 3,13; 3,12; 3,12	3,02; 3,02	3,05
3,01; 3,03; 3,05		

Hier seien noch die polarimetrischen Messungen der Lösungen des Bromhydrates des Betains von Base I gebracht, alle in 10-proz. Lösung:

	Lösung	d ₄ ²⁰	[α] _D	
Dargestellt mit Wasser	Wasser	1,0281	+ 7,80°	1 dm-Rohr. Mutarotation
„ ohne Wasser	Alkohol	0,8108	- 9,56°	Drehung konstant

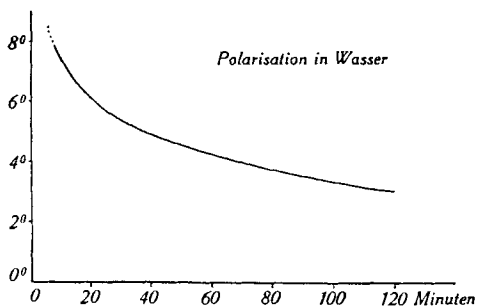


Fig. 1.

Mutarotation: Betain-bromhydrat von Base I
(aus Wasser aufgearbeitet).

Betain. 5 g des Bromhydrates wurden in Wasser mit einem Überschuss von frischgefälltem Silberoxyd einige Minuten geschüttelt, bis in einer Probe kein Halogen mehr nachgewiesen werden

¹⁾ Diese Messungen wurden unter liebenswürdiger Mithilfe der HH. Prof. Fr. Bürki und cand. phil. Ostwald ausgeführt; wir danken diesen Herren bestens für ihre Mühe und für die gütige Überlassung der Apparaturen.

²⁾ Bei dieser Konzentration wird die Wasserstoffelektrode sofort vergiftet.

konnte. War das der Fall, so wurde die rasch filtrierte Lösung im Vakuum bei 30—40° eingedunstet; dabei schied sich noch Silber ab, so dass nochmals filtriert und die Lösung mit Tierkohle geschüttelt wurde. Aus dem Filtrat konnte dann das Betain in Form einer farblosen glasigen Masse gewonnen werden, die sehr hygroskopisch war und leichtlöslich in Alkohol und Essigester; die wässrige Lösung reagierte auf Lackmus vollkommen neutral.

Polarisation in Wasser:

$$p = 10 \quad d_4^{20} = 1,0208 \quad \alpha_D^{20} = 1,22^\circ \text{ (Dezimeterrohr)} \quad [\alpha]_D = -12,0^\circ \quad M_D = -32,3^\circ$$

Zur Analyse wurde das charakteristische Perchlorat benützt, welches aus dem Betain durch Anreiben zuerst mit 20-proz. und dann mit 60-proz. Überchlorsäure sich krystallin ausscheidet. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigt es den Smp. 162°, sintert bei 157°, $p_H = 5$.

5,976 mg Subst. gaben 0,219 cm³ N₂ (19°, 725 mm)

C₁₄H₂₃O₈NCl Ber. N 3,79 Gef. N 4,09%

Verwendet man an Stelle von Silberoxyd Silbercarbonat, so verläuft die Umsetzung zur Betainbase genau so wie oben beschrieben. Günstig erwies sich die Anwendung von Thalliumcarbonat, das so gewonnene Betain lieferte das Perchlorat vom Smp. 158—160°. Weitere Versuche wurden unter Anwendung von festem Magnesiumcarbonat ausgeführt, weil damit eine Verseifung der Carboxylgruppe kaum zu befürchten war. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit diesem Carbonat setzt eine lebhaftere Kohlendioxydentwicklung ein und die Reaktion der Lösung wird nach einiger Zeit vollständig neutral oder etwas schwach alkalisch. Aus dem Filtrat wird mit Überchlorsäure das Perchlorat vom Smp. 161° erhalten, das bei 157° zu sintern anfängt (s. o.). Mit dem wasserfrei dargestellten Bromhydrat verläuft die Reaktion mit Magnesiumcarbonat natürlich ebenso, es gelang aber nicht, ein krystallines analysierbares Reaktionsprodukt zu gewinnen (neues neutrales Zwitterion, siehe Einleitung).

Dafür erhielten wir auch daraus dasselbe Betain-perchlorat vom Smp. 158—160°.

6,135 mg Subst. gaben 2,310 mg AgCl

C₁₄H₂₃O₈NCl Ber. Cl 9,59 Gef. Cl 9,31%

Andere Carbonate, wie Bleicarbonat, gaben kein besseres Resultat. Versetzt man die wässrige Lösung des Bromhydrates mit Natriumacetat, so lässt sich sofort freie Essigsäure nachweisen, und die Reaktion auf Kongopapier verschwindet. Die durch Einwirkung von Magnesiumcarbonat nach dem Eintrocknen im Vakuumexsikkator bei 40° gewonnene Masse versuchten wir, da sie nur in Wasser und Alkohol löslich war (worin aber auch Magnesiumbromid sich löst), durch Auskochen mit reinem Dioxan in reiner Form zu erhalten. Das gelang aber nicht nach Wunsch, denn nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine kleine Menge einer braungefärbten hygroskopischen Substanz gewonnen, die aber noch etwas bromhaltig war.

Betain-ester-bromhydrat der Base II (Formel IIb).

Die Base II reagiert nur sehr langsam und unvollkommen mit Bromessigester, nach 1-monatlichem Stehen beträgt die Ausbeute an Betainsalz erst 30%. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade kann die Addition beschleunigt werden. Man nimmt das Reaktionsprodukt in Wasser auf, äthert mehrfach aus und dunstet im Vakuum bei 30—40° ein. Man erhält so 53% einer gelben kolophoniumartigen Masse, die sich aber durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther in krystalliner Form erhalten lässt, Smp. 166°, allerdings, wie Analyse zeigt, nicht vollkommen rein.

4,282; 4,690 mg Subst. gaben 7,716; 8,469 mg CO₂ und 2,683; 3,135 mg H₂O
 $C_{16}H_{23}O_4NBr$ Ber. C 50,77 H 7,46%
 Gef. „ 49,15; 49,25 „ 7,01; 7,48%

Polarisation in Wasser:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 1,0250 \quad \alpha_D^{20} = 0,30^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = 5,86^\circ \quad M_D = 22,2^\circ$

Im Gegensatz zu der wässrigen Lösung des Betain-bromhydrates der Base I, das sehr stark sauer reagiert, besitzt dieses Salz ein p_H von ungefähr 6.

Betain. Die Darstellung dieses Körpers aus dem Bromhydrat erwies sich als sehr verlustreich. Bei der Anwendung von Silberoxyd trat weitgehende Zersetzung ein unter Bildung von kleinen Öltropfen, und nur ein kleiner Teil blieb wasserlöslich und konnte durch Eindunsten gewonnen werden. Wenig bessere Resultate lieferte die Verwendung von Thallohydroxyd. Beim Schütteln des Bromides mit diesem Hydroxyd und nach dem Abfiltrieren des Thalliumbromides wurde aus der klaren Lösung das überschüssige Thalliumion mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Doch auch hier trat beim vorsichtigen Eindunsten des Filtrates weitgehende Zersetzung ein, so dass das gewünschte Betain nur in kleiner Menge erhalten wurde. Es verhält sich gegen Lackmus ganz neutral und mit dem Universalindikator wurde das p_H bei 7 gefunden¹⁾.

$p = 5 \quad d_4^{20} = 1,0154 \quad \alpha_D^{20} = -0,30^\circ$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D = -11,8^\circ \quad M_D = -31,8^\circ$

Es gelang leider nicht, ein wohldefiniertes Perchlorat darzustellen. Es liess sich weder aus Wasser noch aus einem organischen Lösungsmittel umkrystallisieren.

Betain-ester-bromhydrate der beiden Basen Va und Vb.

a) In der vorhergehenden Abhandlung wurde mitgeteilt, dass die Base V, das Hydrierungsprodukt der Base I, in zwei diastereoisomeren Formen auftritt. Beide Isomere wurden nun in die Betain-bromhydrate verwandelt. Das dünnflüssige Isomere Va ver-

¹⁾ Universalindikator von *F. R. McCrumb*, *C.* **1931**, II, 3019. Auch unter Verwendung anderer Indikatorlösungen erhielten wir p_H -Werte von derselben Grösse.

einigte sich sehr rasch mit Bromessigester, und in kurzer Zeit erhielt man das Bromid als weisse, feinkrystalline Masse. Nach 12-stündigem Stehen wurde mit absolutem Äther so lange verrieben, bis alles fest und trocken war, dann wurde auf der Nutsche unter Feuchtigkeitsabschluss mit Äther gründlich ausgewaschen. Das Salz konnte aus absolutem Alkohol-Essigester umkrystallisiert werden; weisse Krystalle, Smp. 218—220°.

b) 1 g der Base Vb (das zweite, viskose, Stereoisomere) wurde mit 1 g Bromessigester durch Rühren zu einer homogenen Mischung gebracht. Nach 1 Stunde fängt das neue Salz an auszukrystallisieren. Nach dem Stehen über Nacht wurde wie oben für Va beschrieben aufgearbeitet. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Körpers liegt bei 201°, ein Mischschmelzpunkt mit dem Bromhydrat Va lag bei 205°.

3,765; 3,180 (Va); 3,177 (Vb) mg Subst. gaben 6,935; 5,850; 5,840 mg CO₂ und 2,755; 2,290; 2,270 mg H₂O

9,313; 8,710 mg Subst. (Va) gaben 0,322; 0,306 cm³ N₂ (18°, 736 mm; 21,5°, 736 mm)

C ₁₆ H ₃₂ O ₄ NBr	Ber. C 50,25	H 8,25	N 3,67%
	Gef. „ 50,23; 50,17; 50,13	„ 8,19; 8,06; 7,99	„ 3,93; 3,87%

Polarisation der Betainbromhydrate in Wasser:

Va: p = 5 d₄²⁰ = 1,0129 α_D²⁰ = -0,26° (0,5 dm-Rohr) [α]_D = -10,3° M_D = -39,4°

Vb: p = 10 d₄²⁰ = 1,0260 α_D²⁰ = 0,80° (1 dm-Rohr) [α]_D = 15,4° M_D = 58,9°

Perchlorat von Va. Es wird erhalten durch vorsichtigen Zusatz von 60-proz. Perchlorsäure zu einer wässrigen Lösung des Bromhydrates. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet der Körper weisse perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 196—199°.

7,661 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (17,5°, 747 mm)

C ₁₆ H ₃₂ O ₈ NCl	Ber. N 3,49	Gef. N 3,68%
--	-------------	--------------

Das Betain wurde in üblicher Weise mit Silberoxyd dargestellt. Man erhielt eine kolophoniumartige, etwas gelbe, sehr hygroskopische Substanz, die nicht umkrystallisiert werden konnte; ihr p_H in wässriger Lösung liegt bei 7.

Polarisation in Wasser:

p = 5 d₄²⁰ = 1,0076 α_D²⁰ = 0,19° (0,5 dm-Rohr) [α]_D = 7,5°

Perchlorat. Es ist schwer löslich und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden; Smp. 201°, sintert bei 194°.

5,596 mg Subst. gaben 6,690 cm³ N₂ (17,5°, 737 mm)

C ₁₄ H ₂₈ O ₈ NCl	Ber. N 3,75	Gef. N 3,68%
--	-------------	--------------

Betain-bromhydrat von Base VI. (1,2-Glykol).

Lässt man 2 g der Base VI mit 4 g Bromessigester 8 Tage in der Kälte stehen, so erhält man auf Zusatz von Äther ein weisses, festes Salz in einer Ausbeute von 2,5 g. Etwas schneller kommt man zum Ziel durch Erwärmen auf dem Wasserbade, das Produkt ist aber weniger rein. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol

schmilzt es bei 187^o, durch Verdunsten einer wässrigen Lösung kann man schöne prismatische Krystalle erhalten. p_H der wässrigen Lösung bei ca. 5.

7,425 mg Subst. gaben 0,249 cm³ N₂ (17^o, 750 mm)

C₁₆H₃₂O₄NBr Ber. N 3,67 Gef. N 3,89%

Polarisation in Wasser:

$p = 10$ $d_4^{20} = 1,0260$ $\alpha_D^{20} = -0,86^o$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -8,38^o$ $M_D = -32,0^o$

Perchlorat. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aus Alkohol und Äther umkrystallisiert, feine Nadeln, Smp. 233^o.

3,810; 3,332 mg Subst. gaben 6,690; 5,825 mg CO₂ und 2,645; 2,305 mg H₂O

6,917 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N₂ (19,5^o, 746 mm)

C₁₆H₃₂O₈NCl Ber. C 47,80 H 7,85 N 3,49%
Gef. „ 47,89; 47,68 „ 7,78; 7,73 „ 3,64%

Betain. Es wurde mit Silberoxyd dargestellt und bildete zunächst eine gelbliche Kruste, welche durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Äther krystallin erhalten werden konnte. Weisses Krystallpulver, Smp. 168—169^o. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

3,482 mg Subst. gaben 7,815 mg CO₂ und 3,105 mg H₂O

4,100 mg Subst. gaben 0,178 cm³ N₂ (17,5^o, 739 mm)

C₁₄H₂₇O₄N Ber. C 61,49 H 9,96 N 5,13%
Gef. „ 61,21 „ 9,97 „ 4,96%

Polarisation in Wasser:

$p = 10$ $d_4^{20} = 1,0168$ $\alpha_D^{20} = -1,49^o$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D = -29,3^o$ $M_D = -80,1^o$

Perchlorat ist ziemlich schwer löslich, kann aus Alkohol und Äther umkrystallisiert werden, feine weisse Nadeln, Smp. 245^o.

8,354 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N₂ (22^o, 738 mm)

C₁₄H₂₈O₈NCl Ber. N 3,75 Gef. N 3,96%

Anlagerung von Bromessigester an das Acetylderivat der Base I (Formel Ic). 4 g der acetylierten Base I (siehe die vorhergehende Abhandlung) lässt man über Nacht mit Bromessigester stehen. Auf Zusatz von Äther wird die Masse zuerst zähflüssig, um beim Reiben allmählich fest zu werden. Nach dem Auswaschen mit trockenem Äther wird die Substanz in einer Mischung von Essigester und Alkohol gelöst und mit absolutem Äther vorsichtig ausgefällt, kleine weisse Krystalle, Smp. 129—131^o.

3,157 mg Subst. gaben 5,953 mg CO₂ und 1,975 mg H₂O

C₁₈H₃₀O₅NBr Ber. C 51,41 H 7,20%
Gef. „ 51,43 „ 7,00%

Polarisation A. in Alkohol:

$p = 9,77$ $d_4^{20} = 0,8254$ $\alpha_D^{20} = +0,57^o$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D = +13,81^o$ $M_D = 58,3^o$

Polarisation B. in Wasser:

$p = 10$ $d_4^{20} = 1,0221$ $\alpha_D^{20} = +0,88^o$ (0,5 dm-Rohr) $[\alpha]_D = +16,24^o$ $M_D = 68,5^o$

Betain. Die Substanz wurde mit Silberoxyd dargestellt; farbloser glasiger Körper, sehr hygroskopisch. Es gelang nicht, ihn umkrystallisieren.

Perchlorat. Das Perchlorat krystallisiert beim Zusatz von Überchlorsäure zur wässrigen Lösung rasch aus. Aus Alkohol und Äther umkrystallisiert, weisses, feinkrystallines Produkt, sintert bei 115°, schmilzt unter Zersetzung bei 125°.

9,215; 7,868 mg Subst. gaben 0,302; 0,263 cm³ N₂ (17,5°, 748 mm; 16°, 741 mm)
 $C_{16}H_{26}O_9NCl$ Ber. N 3,40 Gef. N 3,79; 3,85%

Die Analyse gibt zu hohe Werte für Stickstoff, da das Acetylderivat teilweise verseift wurde, so dass das Betain-perchlorat der Base I sich bildete. Es lag also wahrscheinlich ein teilweise schon verseiftes Produkt vor.

Polarisation des Betains in Wasser:

$p = 10 \quad d_4^{20} = 1,0198 \quad \alpha_D^{20} = -0,17^\circ$ (Dezimeterrohr) $[\alpha]_D = -1,7^\circ$

Ester-bromhydrat des Enolbetains (Formel VII).

3 g der Base IV resp. VII (siehe die vorhergehende Abhandlung), aus Base I durch Wasserabspaltung dargestellt, liess man mit 3 g Bromessigester einige Tage stehen, wobei teilweise Krystallisation eintrat. Auf Zusatz von Äther wurde alles fest. Es wurde so lange mit Äther ausgewaschen bis der Bromessigester ganz entfernt war. Die Substanz muss sehr rasch umkrystallisiert werden, da sie sich sonst bald dunkelrot färbt und völlig verschmiert, deshalb wird in kaltem Alkohol gelöst und vorsichtig unter Reiben mit Äther versetzt. Der ganz reine Körper krystallisiert in feinen weissen Blättchen vom Smp. 129°. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer, $p_H = 3-4$. Kongopapier wird nur schwach gebläut, während Methylorange rot wird.

5,951 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N₂ (21°, 738 mm)
 $C_{16}H_{26}O_3NBr$ Ber. N 3,89 Gef. N 4,21%

Das Bromhydrat ist optisch inaktiv. Das Perchlorat ist schwer in reinem Zustande zu erhalten, es krystallisiert in farblosen Blättchen vom Smp. 238—239°.

Betain (Enolbetain) (Formel VIIa). Zur Entfernung des Broms wird am besten Thalliumhydroxyd verwendet an Stelle von Silberoxyd. Der Überschuss von Thalliumion wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Betain in schwach rosa gefärbten Krusten aus. Man kann aus Alkohol umkrystallisieren und aus den Mutterlaugen die Reste durch Zusatz von Äther ausfällen. Das Betain ist ein weisses Krystallpulver. Nach einmaligem Umkrystallisieren hat seine Löslichkeit in Wasser und in Alkohol so stark abgenommen, dass sich bei Zimmertemperatur nur noch 2,5% des Salzes in Wasser lösen. Smp. 199—200°. $p_H = 6$.

4,270 mg Subst. gaben 10,455 mg CO₂ und 3,200 mg H₂O
 $C_{14}H_{21}O_3N$ Ber. C 66,89 H 8,43%
 Gef. „ 66,78 „ 8,39%

Das Salz zeigt keine optische Drehung.

Perchlorat. Das Perchlorat ist ziemlich schwer löslich, kann aber nur mit grossen Verlusten umkrystallisiert werden; silberglänzende Blättchen vom Smp. 242 bis 243°.

6,530 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N₂ (18°, 749 mm)
 $C_{14}H_{22}O_7NCl$ Ber. N 3,98 Gef. N 4,02%

Betain-ester-bromhydrat von Base III (Formel III).

Lässt man Base III in Bromessigester gelöst 14 Tage lang stehen, so krystallisiert nichts aus, auch nicht auf Zusatz von Äther. Deswegen wird mit Wasser versetzt und die 6 mal mit Äther extrahierte wässrige Lösung mit Norit-Kohle geschüttelt. Die farblose Lösung wird im Vakuum zuletzt über Phosphorpentoxyd eingetrocknet. Das Salz ist so hygroskopisch, dass es nicht umkrystallisiert werden konnte, die wässrige Lösung besitzt ein p_H von 5. Es gelang auch nicht, ein krystallisierendes Perchlorat darzustellen.

Polarisation in Wasser:

$$p = 5 \quad d_4^{20} = 1,0112 \quad \alpha_D^{20} = -0,27^\circ \text{ (0,5 dm-Rohr)} \quad [\alpha]_D = -10,7^\circ \quad M_D = -38,6^\circ$$

Trimethylammoniumhydroxyde der Basen I und VII
(Formel IX und X).

Das Jodmethylat der Base I (siehe die vorhergehende Abhandlung) setzt sich in wässriger Lösung mit Silberoxyd um. Beim Eindunsten wird ein stark gefärbtes Produkt erhalten, das auch mit Norit-Kohle nicht farblos gewonnen werden konnte. Die Lösung reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Das p_H einer 0,01-n. Lösung wurde mit der Antimonelektrode zu 9,8 bestimmt, doch dürfte der wirkliche p_H -Wert bei ungefähr 11 liegen.

Polarisation in Wasser:

$$p = 5 \quad \alpha_D^{20} = -0,78^\circ \text{ (0,5 dm-Rohr)} \quad [\alpha]_D = -38,8^\circ$$

Das Perchlorat muss sofort umkrystallisiert werden, da es sich beim Stehen rasch zersetzt. Das auf Ton gestrichene Produkt wird aus Alkohol mit Äther ausgefällt, nach 3-maliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man weisse Nadeln vom Smp. 114° (vorherige Sinterung bei 108°).

3,201 mg Subst. gaben 5,600 mg CO_2 und 2,150 mg H_2O

$C_{13}H_{24}O_6NCl$	Ber. C 47,89	H 7,43%
	Gef. „ 47,71	„ 7,51%

Das Jodmethylat der Enol-Base VII konnte mit Silberoxyd bequem umgesetzt werden. Aus der filtrierten Lösung schieden sich über Nacht schöne, bis 2 cm lange säulenförmige Krystalle aus. Zum Umkrystallisieren wurde in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt; kleine weisse Nadeln vom Smp. 168° . Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Ammoniumbase I ist diese Ammoniumverbindung der Enolbase keine starke Base, zieht kein Kohlendioxyd an und ist ganz beständig. Das p_H mit der Antimonelektrode für 0,01-n. bestimmt, liegt bei 9,15. Die Analyse ergab, dass keine Wasserabspaltung stattgefunden hatte, es lag also ein normales quaternäres Ammoniumhydroxyd der Enolbase vor. Formel X.

4,588 mg Subst. gaben 11,685 mg CO_2 und 4,345 mg H_2O

$C_{13}H_{23}O_2N$	Ber. C 69,28	H 10,29%
	Gef. „ 69,46	„ 10,59%

Das Perchlorat ist schwer löslich, aus Alkohol und Äther umgelöst krystallisiert es in weissen Nadeln vom Smp. 138—139°.

5,804 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N₂ (18°, 750 mm)

C₁₃H₂₂O₅NCl Ber. N 4,55 Gef. N 4,53%

Es sei hier noch erwähnt, dass die quaternäre Ammoniumbase aus der Enolbase VII auch mit Dimethylsulfat dargestellt werden kann. Es findet zuerst eine Anlagerung an den Stickstoff statt, nach Weiterbehandlung mit Natronlauge entstand dann unter Abspaltung der CH₃SO₄-Restes die Ammoniumverbindung. Aus der stark alkalischen Lösung schied sich der Körper in langen flachen Stäbchen aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser besaßen sie den Smp. 168—169° (siehe oben).

5,143 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N₂ (17,5°, 748 mm)

C₁₃H₂₃O₂N Ber. N 6,22 Gef. N 6,16%

Cholin der Base I (Formel XI).

2 g der Base I erwärmte man über Nacht mit der gleichen Menge Äthylen-chlorhydrin auf dem Wasserbade. Als dann mit absolutem Äther versetzt wurde, wurde das neue Produkt fest, nach dem Auswaschen mit Äther nahm man es in Alkohol auf und versetzte bis zur Trübung mit Äther. Nach einigem Stehen krystallisierte das Cholin-chlorhydrat in schönen weissen, prismatischen Krystallen aus, die nach zweimaliger Reinigung bei 105° schmolzen. Im Gegensatz zu dem Betain-bromhydrat der Base I reagiert die wässrige Lösung dieses Cholins vollständig neutral, p_H = 7.

6,654 mg Subst. gaben 0,278 cm³ N₂ (18,5° 736 mm)

C₁₄H₂₆O₃NCl Ber. N 4,80 Gef. N 4,74%

Betainbase. Aus der Behandlung des Chlorhydrates mit Silberoxyd in wässriger Lösung erhält man nach dem Schütteln mit Tierkohle und dem Eindunsten im Vakuum eine leicht gelbgefärbte, amorphe Substanz, deren wässrige Lösung stark alkalisch reagiert. Die p_H-Messung mit der Antimonelektrode ergab einen Wert von 11,2—11,3. Es dürfte also hier das Cholin der Base I vorliegen; leider gelang es nicht, ein krystallisierendes Salz (Perchlorat) davon darzustellen.

Mit der Base I wurden noch weitere Anlagerungsversuche ausgeführt, über die später berichtet werden soll. So z. B. konnte Dibenzoyl-mono-brommethan durch 14-tägiges Stehenlassen mit der Base in ätherischer Lösung angelagert werden. Aus der wässrigen Lösung erhält man eine glasige Masse, die allerdings nicht weiter untersucht wurde, sie ist vielleicht eines der Enol-betaine von *Kröhnke*. Auch Methylen-campherchlorid scheint sich beim Erwärmen¹⁾ im geschlossenen Rohr an Base I anzulagern, doch müssen auch diese Versuche noch weiter fortgeführt werden.

Es sei uns gestattet, Fräulein Dr. *Margrit Schärer* auch an dieser Stelle für die ausgezeichnete Mithilfe bei der Ausführung der optischen Messungen unsern besondern Dank auszusprechen.

Universität Basel, Organische Abteilung.

¹⁾ Diese Versuche wurden von Hrn. cand. phil. *Franz Haefliger* ausgeführt.