

Über Reaktionen mit Betain, 2. Mitt.¹

Von

Helga Wittmann*, G. Möller und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 31. Mai 1966)

Betain reagiert mit Phenol und seinen Alkyl- bzw. Halogen-derivaten in Gegenwart von Calciumoxid in guten Ausbeuten zu Phenylmethyläthern und Phenoxyessigsäuren. Auch sterisch gehinderte Phenole lassen sich leicht in die Methyläther überführen. Verschiedene Reaktionswege werden diskutiert.

Betaine reacts with phenol and alkyl or halogen substituted phenols in the presence of CaO in good yield to phenyl methyl ethers and phenoxy acetic acids. Also phenols with steric hindrance are readily converted in methyl ethers. Various reaction pathways are discussed.

Dimethylaminoessigsäure-methylbetain („Betain“) erweist sich als eine den verschiedensten chemischen Einwirkungen gegenüber erstaunlich stabile Verbindung, die erst oberhalb ihres Schmelzpunktes (293°) Veränderungen erleidet^{2,3}.

Daher war die vor kurzem gemachte Beobachtung¹ überraschend, daß Betain schon bei relativ niederen Temperaturen (140—160°) mit Phenylisocyanat unter Entbindung von CO₂ und Trimethylamin zum 1,3-Diphenylimidazolidindion-(2,4) reagiert. Da unter anderem für die genannte Umsetzung auch ein Carbenmechanismus möglich wäre, wurde in Fortsetzung der Untersuchungen über Reaktionen mit Betain seine alkylierende Wirkung genauer studiert. Zunächst schienen das Phenol und seine Methylhomologen für diese Versuchsreihe sehr geeignet.

* Auszugsweise vorgetragen anlässlich der Chemikertagung in Graz, September 1965.

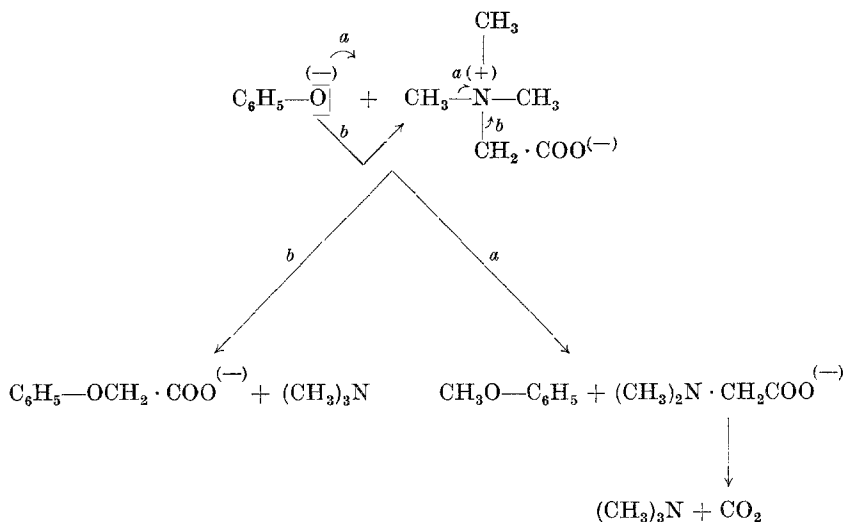
¹ 1. Mitt.: E. Ziegler, H. Wittmann und F. Orlinger, Mh. Chem. **96**, 208 (1965).

² W. Lintzel und P. Formin, Biochem. Z. **238**, 442 (1931).

³ Vl. Stanek, Chem. Zbl. **1902**, 1050.

Erhitzt man äquimolare Mengen Phenol und Betain, so wird das Reaktionsgemisch allmählich zu einer klaren Schmelze, und ab 180° beginnt eine leichte Gasentwicklung. Mit steigender Temperatur (200—230°) kommt eine lebhafte Reaktion in Gang, und es entweichen CO₂ und Trimethylamin in reichlicher Menge. In diesem Fall tritt also schon Zersetzung des Betains weit unter seinem Schmelzpunkt ein. Während dieser Zeit läßt sich aus dem Reaktionsgut eine kleine Menge Anisol (20% d. Th.) abdestillieren, und es verbleibt eine verharzte Masse als Rückstand. Wird zum Reaktionsansatz Calciumoxid in halbmolaren Mengen beigelegt, so erhöht sich die Ausbeute an Methyläther auf das Dreifache (71%), und aus dem Rückstand kann Phenoxyessigsäure (26% d. Th.) isoliert werden. Der Gesamtumsatz beträgt also beim Zusatz von CaO annähernd 100%, bezogen auf eingesetztes Betain.

Für diese Alkylierungsreaktion wäre nun folgender Mechanismus denkbar.



Aus dem vorstehenden Formelschema ließe sich die Entstehung von CO₂ und Trimethylamin erklären. Andererseits gibt es aber eine Reihe von Beobachtungen, die mit Hilfe dieses einfachen Reaktionsschemas nicht ohne weiteres gedeutet werden können.

Wie aus Tab. 1 und 2 ersichtlich ist, liegen die Ausb. an Methyläthern bei den Versuchen ohne Zusatz von CaO zwischen 16 und 34%, bei Anwesenheit von CaO zwischen 44 und 84%. Das Verhältnis zwischen den Mengen an Methyläther und Phenoxyessigsäure ist weitgehend konstant, es liegt beinahe immer zwischen 2:1 und 3:1, was einem prozentuellen Verhältnis von 66:33 oder 75:25 gleichkommt. Selbst das 2,4,6-Trimethylphenol ergibt bei dieser Reaktion 67% an dem entsprechenden Äther (22% ohne CaO). Stärker sterisch gehinderte Phenole, wie z. B. 2,4,6-Trichlorphenol oder 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol reagieren ebenfalls in guten Ausbeuten (48 und 61%) zu den Methyläthern, doch werden hier keine Phenoxyessigsäuren ge-

funden. Es ist besonders bemerkenswert, daß solche sterisch gehinderte Phenole⁴, die mit den gebräuchlichen Methylierungsmitteln nicht mehr ohne weiteres am Sauerstoff alkylierbar sind, mit Betain innerhalb weniger Stunden und in guten Ausbeuten in die Methyläther übergeführt werden können.

Tabelle 1. Ausbeuten an Methyläther und Xanthen bei der Reaktion von Phenolen mit Betain im Molverhältnis 1:1

Phenol	% Methyläther	% Xanthen	Schmp.
Phenol	20,0	1	101°
o-Kresol	33,3		
m-Kresol	34,0	1	195°
p-Kresol	16,5	1	165,5°
2,3-Xylenol	16,1		
2,4-Xylenol	21,0		
2,5-Xylenol	21,6		
2,6-Xylenol	20,0		
3,4-Xylenol	22,1	1,6	196°
3,5-Xylenol	20,5		
Mesitol	22,5		
β-Naphthol	21,5		

Bei Versuchen ohne Zusatz von CaO unterbleibt die Bildung der Phenoxyessigsäuren, und die Ausbeuten an Methyläthern sind bedeutend geringer. Dagegen kann man hier in manchen Fällen (m-Kresol, p-Kresol und 3,4-Xylenol) die den jeweils eingesetzten Phenolen entsprechenden Xanthe in Mengen von 1—2% isolieren.

Auf Grund der Versuchsergebnisse mit Phenolen lag es nun nahe, auch aliphatische Alkohole mit Betain zur Reaktion zu bringen. Obgleich das Betain in den niederen Alkoholen noch recht gut löslich ist, treten auch nach vielstündigem Rückflußerhitzen keinerlei Veränderungen beider Reaktionspartner auf, und die Ausgangsstoffe lassen sich quantitativ zurückgewinnen. Erst beim 1-Octanol macht sich eine schwache Reaktion durch eine Gasentwicklung bemerkbar. Nach 10 Stdn. können 5% Octylmethyläther isoliert werden. 1-Decanol reagiert schon nach wenigen Stunden mit Betain zum Methyläther in einer Ausbeute von 50%.

Orientierende Versuche mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren, z. B. Propionsäure und Benzoesäure, haben in relativ kurzer Zeit bis zu 60% an Methylester ergeben. Hier hat zugesetztes Calciumoxid, wie bei den aliphatischen Alkoholen, keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktionen gehabt.

Versuche in derselben Richtung wurden auch schon von *Challenger, Taylor und Taylor*⁵ durchgeführt. Diese Forscher brachten Anilin mit Betain

⁴ L. A. Cohen, J. org. Chem. **22**, 1333 (1957).

⁵ F. Challenger, P. Taylor und B. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1942**, 48.

Tabelle 2. Ausbeuten an Methyläther und Phenoxyessigsäure bei der Reaktion von Phenol, Betain und CaO im Molverhältnis 1:1:½

Phenol	% Methyläther	Sdp., °C	% Phenoxy-essigsäure	Schmp., °C	Reaktionszeit, Stdn.	Reaktionstemp., °C
Phenol	71,3	154	26,3	100—101	3	180—235
o-Kresol	69,1	166—167	30,1	151—152	5	175—200
m-Kresol	61,7	177	36,6	102	5	200—230
p-Kresol	59,0	177	27,1	135—136	5	185—235
2,3-Xylenol	48,0	199	19,4	185—186	4	165—230
2,4-Xylenol	64,9	192	33,3	141—142	5	155—190
2,5-Xylenol	44,1	194	38,2	118	4	190—265
2,6-Xylenol	62,6	182—183	34,0	139	4	170—205
3,4-Xylenol	47,0	204—205	28,0	162	4	180—255
3,5-Xylenol	58,9	193—195	32,2	111	4	170—225
Mesitol	67,2	200—203	25,3	147—148	5	150—170
Na-Phenolat	65,7	154	19,7	100—101		
p-tert.-Butylphenol	60,6	222	21,1	86	5	215—230
p-tert.-Amylphenol	70,0	240—241	—	—	5	220—240
p-Phenylphenol	84,2	Fp. 90	14,1	179	4	205—210
Thymol	56,6	212—216	21,8	150	4	210—230
2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol	61,3	268	—	—	3	240—260
α-Naphthol	44,2	269	27,2	190	4	205—220
β-Naphthol	70,1	75	28,2	156	4	165—210
o-Chlorphenol	25,3	195—196	17,1	145—146	5	190—235
m-Chlorphenol	67,0	191—192	24,0	107	4	200—220
p-Chlorphenol	71,6	197	24,0	151	4	205—215
2,4-Dichlorphenol	59,7	232—233	22,6	138	4	210—240
2,6-Dichlorphenol	40,0	212	—	—	4	210—240
2,4,5-Trichlorphenol	43,0	Fp. 70—72	—	—	5	170—240
2,4,6-Trichlorphenol	48,2	Fp. 60	—	—	6	170—190
p-Chlor-m-kresol	61,0	215—217	22,5	176	4	175—185
4,6-Dichlor-o-kresol	48,6	230	21,5	186	4	175—210
p-Chlor-o-kresol	41,6	212—214	22,4	120	4	195—210

zur Reaktion und erhielten N-Methylanilin sowie Anilino-acetanilid. Daraus schlossen sie, daß die von *Willstätter*⁶ entdeckte Umlagerung des Betains zum isomeren Dimethylaminoessigsäuremethylester, wie sie beim Erhitzen des Betains auf seinen Schmelzpunkt stattfindet, nicht intra-, sondern intermolekular verlaufen sollte. Keine Erklärung gibt es dann aber für die Bildung des Anilino-acetanilids. Dieses kann jedoch nur analog der von uns aufgefundenen Phenoxyessigsäure in einer Sekundärreaktion aus Anilino-essigsäure und Anilin entstanden sein.

Ein gewisser Hinweis auf den Reaktionsablauf bei der Alkylierung mittels Betain wäre auch in verschiedenen Arbeiten^{7, 8} über das thermische Verhalten von Tetraalkylammoniumsalzen zu finden. So wurde z. B. schon von *v. Meyer* und *Schwabe*⁹ beobachtet, daß sich beim Erhitzen von Na-Phenolat mit Tetraalkylammoniumhalogeniden Anisol und die tert. Base bilden, wenn das quartäre Salz eine Methylgruppe enthielt. *Henley* und *Turner*¹⁰ isolierten beim trockenen Erhitzen von quartären Ammoniumsalzen des Typs $(R_4N)^{(+)} OAR^{(-)}$ Phenyläther neben den entsprechenden tertiären Basen. Vielfach sind auch Tetraalkylammoniumsalze als Alkylierungsmittel für sterisch gehinderte Carbonsäuren¹¹ verwendet worden.

Es könnte sich also auch beim Betain um einen thermischen Zerfall am peralkylierten Stickstoff handeln, wobei drei Methylgruppen für einen zwitterionischen Rest abgespalten werden würden, was ein Ausbeuteverhältnis von 3 : 1 (Methyläther : Phenoxyessigsäure) ergeben müßte. Infolge der Schmelzpunktniedrigung durch das Vermischen mit dem jeweiligen Phenol wäre diese thermische Zersetzung des Betains schon unter seinem Schmelzpunkt (293°) möglich. Für diese Annahme würde auch die Beobachtung zutreffen, daß Betain erst mit hochsiedenden aliphatischen Alkoholen zur Reaktion gebracht werden kann.

Mit dieser Anschauung nicht ganz in Einklang zu bringen sind aber die Ergebnisse, welche bei Umsetzungen einiger Phenole mit Triäthylbetain erhalten wurden. Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, verschiebt sich hier das Ausbeuteverhältnis Äthyläther zu Phenoxyessigsäure beträchtlich. Beide Reaktionsprodukte werden fast zu gleichen Teilen gebildet. Der Gesamtumsatz ist mit ca. 50% wesentlich geringer als beim Trimethylbetain. Bemerkenswerterweise enthält der entstandene Äthyläther stets Beimengungen von 1—2% an Methyläther, wie gaschromatographisch nachgewiesen worden ist.

⁶ *R. Willstätter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 584 (1902).

⁷ *W. Lossen*, Ann. Chem. **181**, 377 (1876).

⁸ *A. T. Lawson* und *N. Collie*, J. chem. Soc. [London] **53**, 625 (1888); *N. Collie* und *S. B. Schreyver*, J. chem. Soc. [London] **57**, 767 (1890); *J. v. Braun*, *W. Teuffert* und *K. Weissbach*, Ann. Chem. **472**, 121 (1929).

⁹ *E. v. Meyer* und *E. Schwabe*, Chem. Zbl. **1909**, 1800.

¹⁰ *R. V. Henley* und *E. E. Turner*, J. chem. Soc. [London] **1931**, 1172.

¹¹ *V. Prelog* und *M. Piantanida*, Z. physik. Chem. **244**, 56 (1936); *R. C. Fuson*, *J. Corse* und *E. C. Horning*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1290 (1939).

Es könnte nun vermutet werden, daß diese geringe Menge an Methyläther durch Decarboxylierung aus der entsprechenden Phenoxyessigsäure entsteht. Um das zu entscheiden, ist eine 5proz. Lösung von Phenoxyessigsäure in CH_2Cl_2 bei 350° gaschromatographisch untersucht worden. Diese Blindprobe zeigte keine Bildung von Anisol an.

Tabelle 3. Ausbeuten an Äthyl- und Methyläther sowie Phenoxyessigsäure bei der Reaktion von Phenolen mit Triäthylbetain und CaO im Molverhältnis 1:1:½

Phenol	% Äthyläther	% Methyläther	% Phenoxyessigsäure
Phenol	14,0	0,15	12
o-Kresol	19,0	0,19	15
Mesitol	3,1	0,03	18
2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-p-kresol	—	0,1	—

Interessant sind weiterhin die Versuchsergebnisse der Umsetzung von Triäthylbetain mit den sterisch gehinderten Phenolen, wie z. B. 2,4,6-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol. Während das Mesitol bei dieser Reaktion die entsprechende Phenoxyessigsäure zu 18% ergibt, können nur mehr 3% Trimethylphenetol isoliert werden, welches ebenfalls geringe Mengen an Methyläther enthält. 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol reagiert zum Methyläther nur in einer Ausbeute von 0,1%.

Die geringeren Ausbeuten an Äthyläther bei den Versuchen mit Triäthylbetain ließen sich aus der Beobachtung erklären, daß beim thermischen Zerfall solcher quartärer Ammoniumsalze Methylgruppen bevorzugt abgespalten werden^{8, 9}. Jedoch findet man hier keinen Hinweis für die gleichzeitige Entstehung des Methyläthers. Da das verwendete Triäthylbetain frei von Methylgruppen war, kann die Bildung des Methyläthers nur mit Hilfe der CH_2 -Gruppe des Betains erfolgt sein. Die Entstehung des Carbens¹ wäre in Umkehrung der von Weygand¹² aufgefundenen Synthese von Betain aus einem Ylid und CO_2 aus dem Triäthylbetain denkbar. Diese Anschauung würde auch in Beobachtungen von Wittig und Polster¹³ sowie Franzen und Wittig¹⁴ eine Stütze finden, wonach Ylide in ein Carben und die *tert.* Base zerfallen können.

Andererseits ließe sich noch ein zweiter Weg für die Bildung des Carbens aufzeigen. In Analogie zu Beobachtungen von Willstätter⁵ sowie Willstätter und Kahn¹⁵, welche bei der Isomerisierung von γ -Butyro- und δ -Valerobetain neben den Methylestern noch die entsprechenden Lactone isolieren konnten, wäre eine solche Reaktion auch beim Glykokollbetain

¹² F. Weygand, H. Daniel und A. Scholl, Chem. Ber. **97**, 1217 (1964).

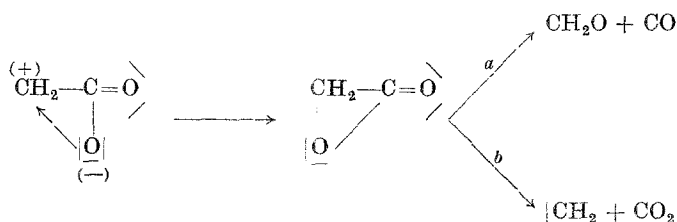
¹³ G. Wittig und R. Polster, Ann. Chem. **599**, 1 (1956).

¹⁴ V. Franzen und G. Wittig, Angew. Chem. **72**, 417 (1960).

¹⁵ R. Willstätter und W. Kahn, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1857 (1904).

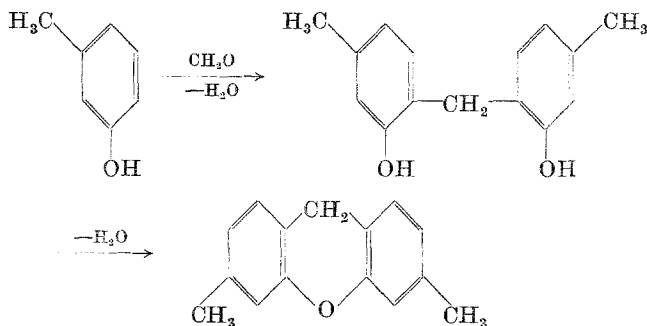
denkbar. Hier könnte ebenfalls das Bruchstück $\overset{(+)}{\text{CH}_2} \cdot \text{COO}^{(-)}$ intermediär in ein α -Lacton übergehen, welches dann rasch in CO und Formaldehyd¹⁶ zerfällt. Andererseits wäre es möglich, daß sich dieses Lacton — in Umkehrung seiner von *Kistiakowsky* und *Sauer*¹⁷ beobachteten Entstehung aus $|\text{CH}_2$ und CO_2 — wieder in diese Bruchstücke trennt.

Das intermediäre Auftreten des aktiven Methylen würde eine Erklärung für die Bildung der Methyläther bei der Umsetzung von Phenolen und Triäthylbetain geben.



Als weitere Stütze für einen möglichen Carbenmechanismus sei ein Versuch in Anlehnung an die Untersuchungen von *Weygand*, *Daniel* und *Simon*¹⁸ erwähnt. Diese Forscher erhielten beim Umsetzen von Phenetol mit Carben Anisol und Äthylen. Eine Probe mit Phenetol und Triäthylbetain ergab nach 10stdg. Rückflüßerhitzen 0,5% Anisol, welches gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

Gleichzeitig wäre aber auch die Bildung der zu Anfang erwähnten Xanthene, welche sowohl bei der Reaktion von Trimethyl- als auch Triäthylbetain mit Phenolen ohne Zusatz von Calciumoxid gefunden wurden, erklärbar. Hier könnte der intermediär auftretende Formaldehyd mit dem Phenol in bekannter Weise reagiert haben.



¹⁶ *H. T. Straw* und *H. T. Cranfield*, *J. Soc. Chem. Ind.* **55**, 41 (1936); *G. Dechamps*, *Bull. Soc. chim. belges* **39**, 67 (1930).

¹⁷ *G. B. Kistiakowsky* und *K. Sauer*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5699 (1956); **80**, 1066 (1958).

¹⁸ *F. Weygand*, *H. Daniel* und *F. Simon*, *Ann. Chem.* **654**, 111 (1962).

Wenn auch auf Grund der vielfältigen Versuchsergebnisse die Formulierung der Reaktion zwischen Phenolen und Betain in einer einzigen Reaktionsgleichung zur Zeit noch nicht möglich erscheint, so hat der präparativ arbeitende Organiker damit doch ein Alkylierungsmittel in der Hand, das für viele Reaktionen den gebräuchlichen Methylierungsmitteln überlegen ist.

Herrn Dr. *H. Binder*, am hiesigen Institut, sei für die Durchführung und Auswertung der gaschromatographischen Analysen bestens gedankt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG, Basel, durchgeführt, für die wir ebenfalls danken.

Experimenteller Teil

Die Phenole wurden als p. a. Reagentien mit äquimol. Mengen wasserfr. Betain umgesetzt, wobei jeweils 0,05—0,1 Mol zum Einsatz kamen. Eine Zugabe von $\frac{1}{2}$ Mol CaO zum Reaktionsansatz hat sich sehr bewährt.

Die Ausführung der Versuche erfolgte in einem 100-ml-Rundkolben, welcher über einen Kühler mit einer Vorlage verbunden war. Beim langsamen Erwärmen im Ölbad kam die Reaktion bei Badtemp. unter 200° in Gang; zu diesem Zeitpunkt bildete das Reaktionsgut eine klare Schmelze, die zuerst geringe, dann immer heftigere Gasentwicklung zeigte. Währenddessen destillierte der gebildete Äther über.

Die Identifizierung der isolierten Äther wurde mit Hilfe der Siedepunkte sowie im Gaschromatographen vorgenommen. Für die letztere Methode fand ein Perkin-Elmer F 6 Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor Verwendung. Die Trennungen wurden an einer 2 m langen Stahlsäule mit 4,65 mm innerem Durchmesser ausgeführt. Die Säulenfüllung bestand aus Celite 545, 60—100 mesh, zu 15% mit Trimethylolpropan-tripelargonat (Celanese-ester 9) belegt; quantitativ. Auswertung durch einen elektronischen Integrator D 2, Perkin-Elmer.

Die Phenoxyessigsäuren wurden auf Grund von Schmp. und Mischschmp. mit auf herkömmliche Weise synthetisierten Produkten identifiziert.

Trimethylamin und CO₂ konnten als Trimethylaminpikrat, Schmp. 216°, bzw. als Bariumcarbonat in hintereinandergeschalteten Gaswaschflaschen nachgewiesen werden.

1. Isolierung der Methyläther

Man behandelt das jeweilige Destillat mehrere Male mit 3 *n*-NaOH und extrahiert mit Äther, welcher mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet wird. Nach Abdunsten des Lösungsmittels bleibt ein meistens schon sehr reiner Methyläther zurück.

Die Äther der höher sowie mehrfach substituierten Phenole lassen sich aus dem Kolbenrückstand durch wiederholtes Ausziehen mit Äther gewinnen und werden, wie oben beschrieben, rein erhalten.

2. 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenyl-methyläther⁴

Dieses Produkt wird ebenfalls aus dem Kolbenrückstand durch Extraktion mit Äther isoliert und nach Abdunsten des Lösungsmittels destilliert,

wobei die Hauptmenge bei 268° übergeht. Das Destillat enthält 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methyl-anisol und das nicht umgesetzte Phenol. Zur Trennung erhitzt man mit absol. Äthanol und Na-Äthylat 2 Stdn. am Rückfluß und reinigt nochmals durch Destillation.

$C_{16}H_{26}O$. Ber. C 81,99, H 11,18. Gef. C 82,08, H 11,25.

3. Isolierung der Phenoxyessigsäuren

Bei den Reaktionsansätzen mit Beimengung von $\frac{1}{2}$ Mol CaO lassen sich aus dem Kolbenrückstand durch Behandeln mit warmer verd. HCl die Phenoxyessigsäuren gewinnen. Die saure Lösung wird ausgeäthert und nach Abdunsten des Lösungsmittels das jeweilige Produkt aus Wasser umkristallisiert.

4. Xanthene

Werden die Umsetzungen der Phenole mit Betain ohne Zusatz von CaO vorgenommen, so hinterbleibt nach beendeter Reaktion eine amorphe dunkle Masse, aus welcher sich in einigen Fällen die entsprechenden Xanthene durch Sublimation isolieren lassen.

3,6-Dimethylxanthen¹⁹ aus m-Kresol, Schmp. 165,5°, Ausb. 1% d. Th.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85,68, H 6,71. Gef. C 85,77, H 7,10.

2,7-Dimethylxanthen²⁰ aus p-Kresol, Schmp. 195°, Ausb. 1% d. Th.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85,68, H 6,71. Gef. C 85,34, H 7,01.

2,3,6,7-Tetramethylxanthen aus 3,4-Xylenol, Schmp. 196°, Ausb. 1,6% d. Th.

$C_{17}H_{18}O$. Ber. C 85,67, H 7,61. Gef. C 85,10, H 7,49.

5. 1-Methoxyoctan

Man erhitzt 0,1 Mol Betain und 0,1 Mol 1-Octanol unter Rückfluß, wobei nur eine geringe Gasentwicklung zu bemerken ist. Nach 10 Stdn. läßt sich der Äther in einer Ausb. von 5% (bez. auf eingesetztes Betain) isolieren. Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch anhand einer Vergleichsprobe.

6. 1-Methoxydecan

Aus 0,1 Mol Betain und 0,1 Mol 1-Decanol erhält man analog 5. den Methyläther nach 3—4 Stdn. Sdp. 213°, Ausb. 50% d. Th.

7. Benzoesäuremethylester

Der Reaktionsansatz von 0,1 Mol Betain und 0,1 Mol Benzoesäure beginnt schon ab 100° unter Gasentwicklung zu sintern. Nach 3—4 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Das Destillat wird mit wäßr. $NaHCO_3$ -Lösung versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt der reine Benzoesäuremethylester zurück. Sdp. 199°, Ausb. 50% d. Th., n_D^{20} 1,5189.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70,58, H 5,92. Gef. C 70,54, H 6,12.

¹⁹ J. Reilly, P. J. Drumm und H. S. Barrelet, J. chem. Soc. [London] **130**, 70 (1927).

²⁰ J. H. Gladstone und A. Tribe, J. chem. Soc. [London] **49**, 29 (1886).

8. *Terephthalsäuremono- und -dimethylester*

Aus 0,1 Mol Terephthalsäure und 0,2 Mol Betain erhält man nach 3 Stdn. bei 250° ein Gemisch beider Ester, welche aus dem Kolbenrückstand isoliert werden. Beim Umkristallisieren aus Alkohol fallen 20% d. Th. Terephthalsäuredimethylester vom Schmp. 140° an. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Wasser weitere 21,5% d. Th. an Monomethylester vom Schmp. 230°.

9. *Umsetzung von Phenolen mit Triäthylbetain und CaO*

Die Versuche werden analog den Ansätzen mit Betain durchgeführt, nur soll die Reaktionstemp. möglichst konstant bei 210° gehalten sein. Die Reaktionszeit beträgt 4—6 Stdn. Aufarbeitung wie beim Ansatz mit Betain. Der gleichzeitig gebildete Methyläther wird gaschromatographisch nachgewiesen. Entweichendes Triäthylamin läßt sich als *Pikrat*, Schmp. 172—173°, identifizieren.