

einem Siedepunkt von 119° (uncorr.). Der Alkohol verbindet sich mit zwei Atomen Brom und giebt mit Essigsäureanhydrid Essigäther, der bei 136° (uncorr.)^{*} siedet.

3. Die Synthese eines ungesättigten tertiären Alkohols
aus der Reihe $C_n H_{2n-3} \cdot OH$
von Basilius Sorokin und Alexander Saytzeff.

Bei der Einwirkung einer Mischung von Jodallyl und Essigäther auf Zink bildet sich Methylallylcarbinol $\left. \begin{array}{l} CH^3 \\ C^3 H^5 \\ C^3 H^5 \end{array} \right\} C \cdot OH$, das bei 157° (uncorr.) übergeht. Es verbindet sich mit vier Atomen Brom und giebt mit Essigsäureanhydrid Essigäther.

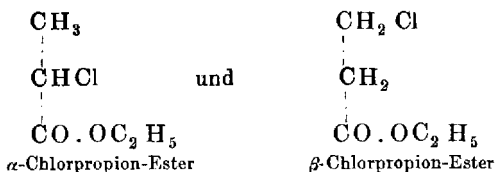
14. J. W. Brühl: Ueber substituirte Amidosäuren.

(Zweite Mittheilung).

(Eingegangen am 10. Januar 1876.)

In einer der Gesellschaft vor mehreren Monaten überreichten Mittheilung (diese Ber. VIII, 479) hatte ich die Ehre einige Untersuchungen über die Constitution der dreifach substituirten Amidosäuren vorzulegen, für welche Körper ich heute, wie dies auch Hr. Griess zu beabsichtigen scheint, den allgemeinen Namen der „Betaïne“ vorzuschlagen mir erlaube. Ich bin seitdem bemüht gewesen, neue Repräsentanten dieser Klasse darzustellen, und wenngleich meine Untersuchungen noch zum Abschluss nicht gelangt sind, so möchte ich doch, um mir das ungestörte Arbeiten auf diesem Gebiete zu sichern, die bis dahin erzielten Resultate veröffentlichen.

Es sind ausser dem trimethylirten und dem triäthylirten Glycocoll (den Betaïnen par excellence) keine ähnlichen Substanzen in der fetten Reihe bekannt. Der Wunsch lag daher nahe, derartige Körper zunächst in der Propionreihe darzustellen. Durch Einwirkung von substituirten Ammoniakn auf

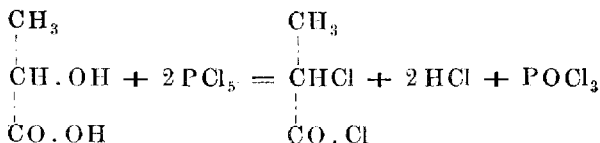


sind zwei Arten isomerer Derivate zu erwarten. Ich stellte mir vor der Hand die Aufgabe, von der gewöhnlichen Milchsäure ausgehend Körper der ersteren Reihe zu gewinnen.

Darstellung von α -Chlorpropion-Ester.

Diesen Ester, welcher das Ausgangsprodukt für die in der Folge beschriebenen Versuche bildete, stellte ich mir zuerst nach dem von Kolbe in seinem Lehrbuch der organ. Chemie, I. Theil, angegebenen Verfahren dar, d. h. durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf trocknen milchsauren Kalk. Dies Verfahren giebt keine besonders günstige Ausbeute und ist im hohen Grade lästig in der Ausführung, indem schon beim Eintragen des milchsauren Kalks und des Phosphorchlorids in die Retorte eine äusserst lebhafte Reaction der beiden Körper, verbunden mit Ausstossen von Salzsäuredämpfen und unter Bildung von POCl_3 eintritt. Um diese unangenehme Operation zu vermeiden, versuchte ich es, den Ester aus Milchsäure selbst zu gewinnen. Dies gelingt in der That mit Leichtigkeit.

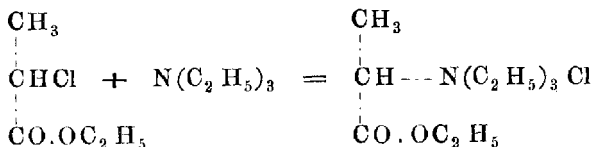
In eine mit PCl_5 beschickte Retorte mit aufsteigendem Kühler wird mittelst eines Scheidetrichters langsam möglichst entwässerte Milchsäure zufließen gelassen. Das Phosphorchlorid verflüchtigt sich grösstentheils unter starker Erwärmung und Ausstossung von Salzsäuredämpfen. Ist alle Milchsäure eingetragen und zwar die der Gleichung:



entsprechende Menge, so wird die Retorte auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Nach schon einer Stunde ist die Reaction beendet, erkennbar am Aufhören der Salzsäureentwicklung. Das erkalte Produkt wird nun, ohne das POCl_3 vorher abzudestilliren, mit absolutem Alkohol unter Umschütteln nach und nach versetzt, bis keine HCl mehr entweicht; die Retorte steht hierbei in kaltem Wasser. Nach 24 Stunden wird das Produkt in viel kaltes Wasser gegossen, damit geschüttelt, der zu Boden gesunkene Ester vom Wasser getrennt, mit geglühter Pottasche getrocknet und destillirt. Das bei 143.5^0 Uebergehende ist reiner α -Chlorpropion-Ester. Ich habe mir auf diese Weise eine bedeutende Menge der Substanz dargestellt, die Ausbeute ist eine sehr befriedigende.

Einwirkung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ auf α -Chlorpropion-Ester.

Durch Reaction von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ auf Chloressig-Ester entsteht bekanntlich ein direktes Additionsprodukt. Es schien von vorn herein fast zweifellos, dass durch Ersetzung des Chloressig-Esters durch Chlorpropion-Ester ein Körper ähnlicher Zusammensetzung entstehen würde, entsprechend der Gleichung:



Die Reaction verläuft indessen aller Analogie zum Trotz ganz anders, und es ist mir bis dahin unter keinen und vielfach variirten Umständen gelungen, das Triäthyl- α -Propion-Betaïn zu erhalten.

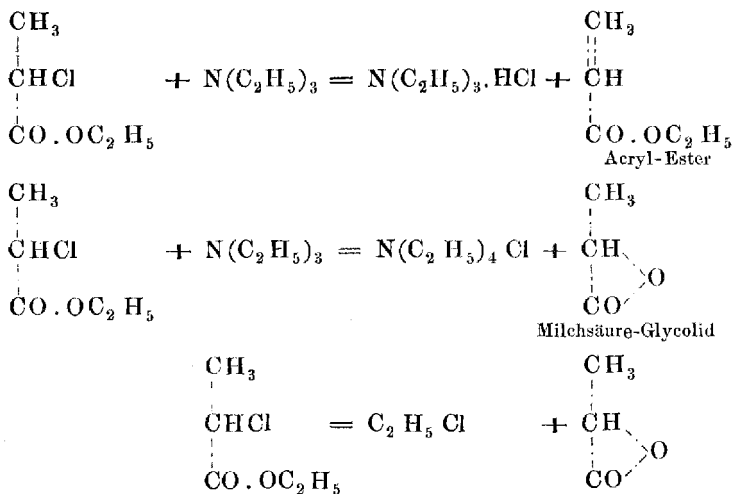
Wird ein Gemisch von α -Chlorpropion-Ester und unterschüssigem Triäthylamin im zugeschmolzenen Rohr der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt, so erfolgt selbst nach tagelanger Einwirkung nur eine sehr geringe Umsetzung, welche sich durch Ausscheidung einer kleinen Menge krystallisirten salzsauren Triäthylamins documentirt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf ca. 200° ist der grösste Theil des Röhreninhalts fest. Die braune, theilweise vertheerte Masse ist von einer dunkel gefärbten Flüssigkeit umgeben. Beim Oeffnen des Rohrs machte sich ausserordentlich starker Druck bemerkbar, so dass ein Theil der Substanz herausgeschleudert wurde. Das Gas, welches hierbei entwich, bestand zum Theil aus Chloräthyl.

Das feste Röhrenprodukt wurde durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser gelöst und mit Barythydrat gekocht. Hierbei destillirte eine grosse Menge eines farblosen, ammoniakalisch riechenden Oels, welches sich durch Krystallform und Analyse des Platinsalzes als Triäthylamin erwies.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom Ba durch H_2SO_4 getrennt. Das Filtrat erstarrte beim Eindampfen zu einem hygroscopischen Krystallmagma. Dasselbe besteht aus Tetraäthylammoniumchlorid. Es wurde als solches erkannt durch die sehr charakteristische Krystallform des Platinsalzes und durch Analyse desselben, zum Ueberfluss wurde eine Theil des Chlorids der trocknen Destillation unterworfen und im Destillat das Triäthylamin durch Geruch, Siedepunkt, Krystallform und Analyse des Platinsalzes nachgewiesen.

Durch Einwirkung von Chlorpropion-Ester auf Triäthylamin war daher salzsaures Triäthylamin, Tetraäthylammoniumchlorid und Chloräthyl gebildet, was war aber aus dem Rest des Chlorpropion-Esters geworden?

Nach dem hier Erörterten ist der Vorgang bei Einwirkung der beiden Substanzen ein höchst verwickelter. Die Reaction verläuft gleichzeitig in verschiedenem Sinne, und diese neben einander vorgehenden Zersetzungen könnten durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Es ist indessen sehr zu vermuthen, dass diese Gleichungen die auftretenden Zersetzungen durchaus nicht erschöpfend darstellen, sondern dass noch ein weiterer Zerfall der Moleküle auftritt, was durch die Theerbildung und durch den ausserordentlichen Druck, welcher in der Röhre entsteht, in hohem Grade wahrscheinlich wird.

Es ist mir nicht gelungen, in der braunen Flüssigkeit, welche von dem festen Röhrenprodukt getrennt worden war, ein Anhydrid der Milchsäure nachzuweisen. Dasselbe destillirte fast vollständig bei ca. 100° und besass den eigenthümlichen Geruch des Acryläthers. Sowohl der Siedepunkt als der charakteristische Geruch lassen vermuthen, dass der fragliche Körper in der That Acryläther war. Indessen erlaubte die geringe Menge dieser kostbaren Substanz keine Reinigung und die Elementaranalysen lieferten daher keine mit der Formel des Acryl-Esters übereinstimmenden Zahlen.

Nach den beschriebenen Versuchen mit Triäthylamin war kaum noch eine Hoffnung vorhanden, durch Einwirkung andrer Ammoniake zu Propion-Betaïnen zu gelangen. Indessen unternahm ich dennoch das Experiment. Ich wählte hierzu zunächst das Trimethylamin und was mit Triäthylamin nicht zu erreichen war, das gelang merkwürdiger Weise und ohne die mindesten Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Trimethylamin.

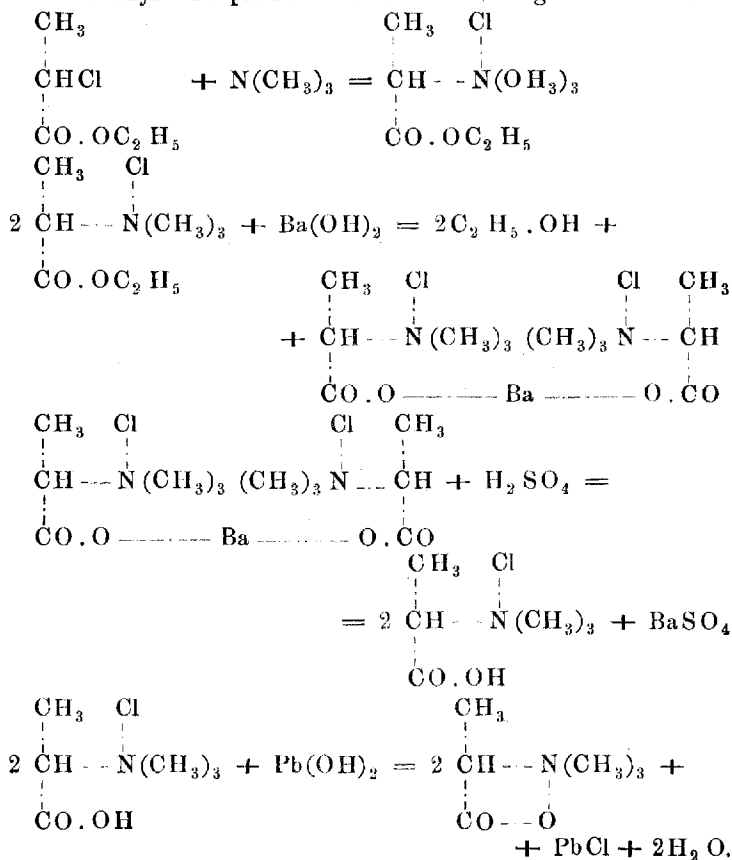
Einwirkung von Trimethylamin auf α -Chlorpropion-Ester.

Wird Chlorpropion-Ester mit einem Ueberschuss von Trimethylamin, beide in trockenem Zustande, in einem Glasrohr eingeschlossen, so beginnt bereits in der Kälte Ausscheidung kleiner Krystalle. Zur Beschleunigung der Reaction wurde die Mischung 12 Stunden im Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt krystalli-

sirt. Er besteht aus salzsaurem Trimethylamin und dem direkten Additionsprodukt von Trimethylamin und α -Chlorpropion-Ester. Die Vereinigung dieser beiden Körper gelingt mit der gleichen Leichtigkeit, wenn man sich einer wässrig alkoholischen Lösung von Trimethylamin bedient. Das Trimethylamin ist nach mehreren Stunden verzehrt und die eingedampfte Lösung hinterlässt eine Krystallmasse von der genannten Beschaffenheit.

Eine Trennung des salzsauren Trimethylamins von dem neuen Körper durch fractionirte Krystallisation der Platinsalze scheiterte an der ziemlich gleichen Löslichkeit dieser beiden Doppelverbindungen. Die Chloride wurden daher mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gekocht, bis alles $(\text{OH}_3)_3\text{N}$ entfernt war, hierauf der Baryt mit H_2SO_4 ausgefällt, ein Ueberschuss von frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ hinzugefügt, gekocht und das Filtrat eingedampft. Dasselbe erstarrt über H_2SO_4 zu einer anscheinend in Würfeln krystallisirenden, äusserst zerfliesslichen Masse.

Das Trimethyl- α -Propio-Betaïn entsteht durch folgende Reactionen:



Das Trimethyl- α -Propio-Betaïn reagirt völlig neutral, ist geruchlos und besitzt einen gewürzhaften und sehr süssen Geschmack; es ist in hohem Grade hygroskopisch. Die etwa 2 bis 3 Mm. dicken Krystalle zerfliessen an der Luft in wenig Augenblicken, in Alkohol sind dieselben leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Die äusserst grosse Zerfliesslichkeit dieses Körpers liess eine Elementaranalyse kaum ausführbar erscheinen und ich begnügte mich daher, seine Zusammensetzung aus der des Platin- und Goldsalzes herzuleiten.

Eine alkoholische Lösung des Trimethyl- α -Propio-Betaïns giebt auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid sofort einen pulverförmigen, orangefarbigten Niederschlag. Derselbe wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die Analysen ergaben:

Berechnet für		
2	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH} \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CO.OH} \end{array} \right\}, \text{PtCl}_4$	
		Gefunden
		I. II.
Platin	29.33 pCt.	29.35 29.28

Das Platinsalz des Trimethyl- α -Propio-Betaïns krystallisirt aus wässriger Lösung in ca. 10 Mm. laagen und ca. 1 Mm. breiten Prismen mit zugespitzten Endflächen, deren Form lebhaft an diejenige der Festungspalisaden erinnert; dieselben besitzen einen lebhaften Glanz und prachtvoll morgenrothe Färbung. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem ebenfalls löslich, sehr wenig dagegen in Alkohol und ganz unlöslich in Aether.

Eine wässrige Lösung von Trimethyl- α -Propio-Betaïn giebt auf Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid sofort einen pulverförmigen goldgelben Niederschlag. Derselbe, aus Wasser umkrystallisirt, gab bei der Analyse:

Berechnet für		
2	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH} \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CO.OH} \end{array} \right\}, \text{AuCl}_3$	
		Gefunden.
Gold	41.81 pCt.	42.16.

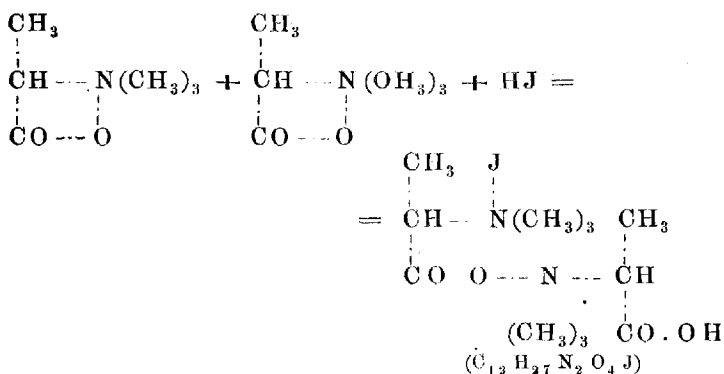
Das Goldsalz krystallisirt aus Wasser in zolllangen, etwa 1 Mm. breiten Nadeln von wundervollem Goldglanz und goldgelber Färbung. Es ist in heissem Wasser ausserordentlich leicht löslich, und selbst in verdünnter Lösung krystallisirt dasselbe beim Erkalten aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Chloroform.

Das beschriebene Betaïn bildet trotz seiner neutralen Reaction mit Leichtigkeit Verbindungen mit Säuren. Dargestellt wurden das salzsaure Salz in sehr zerfliesslichen Nadeln, das salpetersaure, ebenfalls

sehr hygroscopisch, und das jodwasserstoffsäure, in schönen Prismen krystallisirend. Analysirt wurde nur das Jodid. Dasselbe ist nicht ganz leicht in vollständiger Reinheit zu erhalten, da es von anhängendem Jod weder durch Schütteln mit Quecksilber noch Silberfolie befreit werden kann, indem das Jodid sowohl AgJ als Hg_2J_2 in bedeutender Menge auflöst und durch Ausziehen mit Alkohol davon nicht befreit werden kann. Die Verbindung wird rein erhalten durch Eindampfen des Betaïns mit unterschüssiger HJ zur Trockne und sehr häufiges Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Hierbei krystallisirt das Jodid in farblosen, glänzenden, mehrere Centimeter langen Prismen, die, wenn der Körper nicht ganz rein ist, sich ausserordentlich leicht, schon durch Lichteinfluss, unter Jodabscheidung zersetzen. Im Zustand völliger Reinheit ist dagegen die Verbindung sehr beständig. Sie ist in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ebenfalls, in kaltem Wasser nur wenig und in Aether nicht löslich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen.

	Berechnet für	Gefunden.			
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{J}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$		I.	II.	III.	IV.
C	36.92 pCt.	36.55	—	—	—
H	6.92 pCt.	6.88	—	—	—
J	32.56 pCt.		32.45	32.47	32.27

Die Bildung des Jodids scheint mir folgendermaassen vor sich zu gehen:



Wird Trimethyl- α -Propio-Betaïn der Destillation unterworfen, so beginnt die Substanz bei 210° zu sieden. Das Destillationsprodukt besteht zum grössten Theil aus Trimethylamin, welches in HCl aufgefangen und durch Krystallform und Analyse des Platinsalzes als solches identificirt wurde.

Es destillirt indessen noch eine geringe Menge eines bräunlichen brenzlichen Oels im Gemenge verschiedener Produkte, deren Trennung sich indessen weder durch fractionirte Destillation, noch durch Krystal-

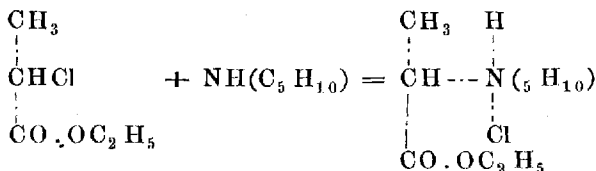
lisation der Platinsalze bewerkstelligen liess. Es gelang nicht, in diesem Oel unzersetztes Betaïn nachzuweisen.

Darstellung von Piperidyl- α -Alanin.

Wird α -Chlorpropion-Ester mit einem Ueberschuss wasserfreien Piperidins im zugeschmolzenen Rohr bei 100° digerirt, so ist der Inhalt nach Verlauf von ca. 24 Stunden fest und besteht aus fast zolllangen, ziemlich dicken Prismen.

Eine Trennung des Piperidyl- α -Propion-Esters vom gleichzeitig gebildeten Piperidinhydrochlorid durch Krystallisation der Platinsalze erwies sich auch hier als unthunlich. Das Gemenge beider Substanzen wurde nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode (durch BaCO_2 , H_2SO_4 und PbCO_3) getrennt und das Alanin durch Zersetzung des Hydrochlorids mit Silberoxyd gewonnen.

Der Piperidyl- α -Propion-Ester entsteht nach der Gleichung:



Die daraus dargestellte Piperidyl- α -Propionsäure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

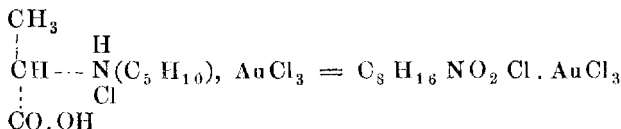
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \\ \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} $	
Berechnet für		Gefunden.
C	61.15 pCt.	60.38
H	9.55 pCt.	9.54

Das Piperidyl- α -Alanin krystallisirt aus wässriger Lösung, sowie aus alkoholischer in Säulen. Es ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich und fällt in letzterer Lösung auf Zusatz von Aether in Form einer weissen, syrupösen Masse aus, die durch Reiben mit einem Glasstab sich in ein körniges Pulver verwandelt. Dieser Körper reagirt völlig neutral, ist geruch- und geschmacklos, mit Basen und Säuren bildet er krystallisirende Salze.

Mit Platinchlorid liefert er keine feste Verbindung, dampft man hingegen eine wässrige Lösung desselben mit Goldchlorid zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und filtrirt vom ausgeschiedenen Gold, so krystallisirt beim Verdunsten das Golddoppelsalz in sternförmig gruppirten Nadeln. Dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Aether, unlöslich in Chloroform.

Durch Einfluss von Licht oder Wärme zersetzt sich die Verbin-

dung etwas unter Abscheidung von Gold. Zwei Goldbestimmungen führten zu der Formel:



	Berechnet.	I.	Gefunden.	II.
Gold	39.62 pCt.	39.69		39.93

Ich bin mit der näheren Untersuchung des Piperidyl- α -Alanins beschäftigt. Durch einen vorläufigen Versuch habe ich mich davon überzeugt, dass auch Anilin mit α -Chlorpropion-Esters eine Verbindung liefert. Ueber diese Arbeiten, sowie über Einwirkung von Aminen auf mehrfach chlorirte Säuren hoffe ich der Gesellschaft bald berichten zu können.

Laboratorium für Chemie des Polytechnikums zu Aachen.

15. H. Fudakowski: Zur näheren Kenntniss der Galactose.

(Eingegangen am 10. Januar.)

In meiner kurzen Mittheilung¹⁾ habe ich der früher von mir gefundenen und beschriebenen Thatsachen Erwähnung gethan, die den Beweis für die Spaltung des Milchzuckers in zwei Zuckerarten — unter dem Einfluss von verdünnter Schwefelsäure — geliefert haben.

Zur Darstellung dieser beiden Spaltungsprodukte wird reiner Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure — die durch Verdünnung von einem Volumen gewöhnlicher verdünnter Säure (1 : 5) mit 2 Vol. Wasser bereitet wird — unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine hellbraune Färbung angenommen hat; dazu ist ungefähr eine Stunde nöthig. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, darauf Barytwasser in geringem Ueberschuss hinzugefügt und zuletzt mit Kohlensäure gesättigt. Das eingeeengte, syrupöse Filtrat krystallisirt langsam; versetzt man es aber mit Alkohol, so verwandelt es sich bald in eine Krystallmasse (α -Zucker). In der abfiltrirten Mutterlauge setzen sich weiter allmählig Krystallblättchen ab, deren Bildung man durch Zusatz von absolutem Alkohol beschleunigt (β -Zucker). Die Trennung dieser beiden Produkte gelingt auch mit Hilfe von 95 — 98 pCt. Alkohol und fractionirter Krystallisation, indem der letztgenannte Zucker

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 599.