

Das Naphtochinon giebt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure einen violetten, in Alkohol löslichen Farbstoff, mit Phenol und Resorcin Körper, deren alkalische Lösungen roth sind und fluoresciren. Technisch verwertbar scheinen uns diese Substanzen nicht zu sein, und verfolgen wir ihr Studium nicht weiter.

La Plaine bei Genf, November 1879.

584. Peter Griess: Amidosäuren mit Alkoholradikalen.

Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber dreifach methyilirte Amidosalicylsäure.

Ganz ebenso wie in dem Glycoll, der Amidobenzoësäure, Sulfamidsäure etc., können auch in der Amidosalicylsäure (aus der gewöhnlichen, bei 228° schmelzenden Nitrosalicylsäure dargestellt) 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Methyl ersetzt werden. Von der so entstehenden Verbindung, welche man auch mit dem Namen Oxybenzbetaïn bezeichnen könnte, möchte ich in dem Nachstehenden eine kurze Beschreibung geben. Da die Darstellung derselben im Wesentlichen genau übereinstimmt mit derjenigen des eigentlichen Betaïns aus Jodmethyl und Glycoll¹⁾ so erachte ich es nicht für nöthig, die dabei zu beobachtenden Einzelheiten hier genauer zu erwähnen.

Das Oxybenzbetaïn ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet. Es ist leicht löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem es in zolllangen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_7H_4N(CH_3)_3O_3 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind. Auch vom Alkohol wird es leicht aufgenommen, wogegen es in Aether ganz unlöslich ist. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen stark rothviolett gefärbt. Wie fast alle übrigen Betaïne ist es durch einen stark bitteren Geschmack ausgezeichnet und wie diese verbindet es sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden Salzen.

Jodwasserstoffsäures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3$,
 $HJ + H_2O$.

Es krystallisirt in kurzen, dicken Prismen oder mitunter auch in langen Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen, aber schon löslich in kaltem sind.

Salzsaures Oxybenzbetaïn, $C_7H_4N(CH_3)_3O_3, HCl$.

Spiessige, häufig warzenförmig gruppirte Blättchen. Gegen Wasser verhält es sich wie das vorige Salz.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1407.

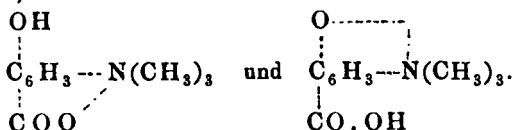
Platindoppelsalz, $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{O}_3, \text{HCl}]_2 + \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Es bildet kleine, gelbe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Perjodid und Perbromid des Benzbetaïns.

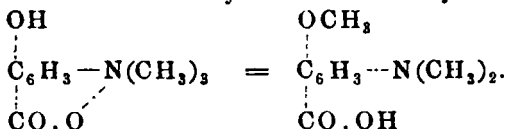
Diese Verbindungen entstehen, wenn verdünnte, wässrige Lösungen der Base mit einer Auflösung von bez. Jod in Jodwasserstoffsäure oder Brom in Bromwasserstoffsäure versetzt werden. Die erste derselben bildet braunrothe, sehr kleine Nadelchen, während die zweite in solchen von hellgelber Farbe erhalten wird.

Was die Constitution des Oxybenzbetaïns anbelangt, so boten sich für dasselbe anfänglich zwei gleich wahrscheinliche, rationelle Formeln dar, nämlich:



Dass von diesen beiden Formeln jedoch die erstere ganz bestimmt den Vorzug verdient, ergibt sich nicht allein aus der vollkommen neutralen Reaction der Verbindung, sondern namentlich auch daraus, dass sie sich gegen Kalilauge und Barytwasser nicht, wie es die zweite Formel verlangt, wie eine Säure, sondern übereinstimmend mit der ersten, wie ein Phenol verhält. So wird sie z. B. von Barytwasser mit Leichtigkeit gelöst, behandelt man aber diese Lösung mit Kohlensäure, so wird der Baryt vollständig wieder ausgefällt.

Es sei noch mit einigen Worten das Verhalten des Oxybenzbetaïns in der Hitze erwähnt, welches ganz mit demjenigen des Benzbetaïns und Anisbetaïns in höherer Temperatur übereinstimmt¹⁾. Erhitzt man nämlich die krystallwasserfreie Verbindung zum Schmelzen, so verwandelt sie sich, in Folge einer molekularen Umlagerung, geradeauf in den mit ihr isomeren Methyläther der Dimethylamidosalicylsäure:



Der Dimethylamidosalicylsäuremethyläther erstarrt in der Kälte zu schwach gelblich gefärbten, rhombischen Prismen, die beim Kochen mit Salzsäure, unter Bildung von Methylalkohol, in Dimethylamidosalicylsäure übergeführt werden, welch' letztere in kleinen, weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadelchen anschießt.

¹⁾ Diese Berichte VI, 587.

Als Anhang zu dieser Mittheilung führe ich noch an, dass mich die eigenthümliche Constitution des Oxybenzbetaïns veranlasst hat, auch die dreifach methylylirten Amidophenole darzustellen und zu untersuchen. Ueber diese in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerthen Basen behalte ich mir vor, demnächst Näheres zu berichten.

585. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss der Ureide.

(Eingegangen am 3. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibrombarbitursäure wurde mit Wasser und Zink erwärmt; beim Stehen krystallisirte das Zinksalz der Monobrombarbitursäure (siehe Bacyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 136). Die Analyse ergab auf hundert Gewichtstheile:

	I	II	III
			$\left(\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CBr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array} \right)_2$
			$\text{Zn} + 6 \text{H}_2\text{O}$ erfordert:
Kohlenstoff	16.7	—	16.4
Wasserstoff	2.7	—	2.7
Brom	—	27.1	27.3
Krystallwasser	15.2		15.3 (für 5 H ₂ O).

Etwas von diesem Zinksalz wurde mit Wasser in ein Fläschchen gethan, allmählig unter Schütteln Salzsäure hinzugefügt, bis nahezu Alles gelöst war, und nach dem Filtriren dem Filtrat eine wässrige Lösung von Schwefelharnstoff im Ueberschuss zugesetzt. Es entstand ein Niederschlag, von dem sich nach schnellem Filtriren im Filtrat mehr bildete. Einige Darstellungen ergaben auf hundert Gewichtstheile:

	I	II	III	IV
				$\begin{array}{c} \text{NH} \cdots \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CH} \cdots \text{NH} \cdots \text{CS} \cdots \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array}$
				verlangt:
Kohlenstoff	29.3	29.5	—	29.7
Wasserstoff	3.3	3.3	—	3.0
Stickstoff	—	—	27.9	27.7.

Die Menge der Verbindung, mit der gearbeitet wurde, konnte schwerlich anders wie relativ gering sein. Um mit einer grösseren Quantität dieses Körpers arbeiten zu können, wurde versucht, Dialursäure mit Phosphorpentachlorid in Monochlorbarbitursäure zu verwandeln. Erhitzen von Dialursäure mit Phosphorpentachlorid führte zu keinem günstigen Resultat. Erhitzt man jedoch 6 g Dialursäure mit 30 ccm Phosphoroxychlorid und 12 g Phosphorpentachlorid anfangs während ungefähr vier Stunden auf 50—60° und dann allmählig steigend während ungefähr zwei Stunden bis 100°, und giesst man nach Filtration durch Asbest das Filtrat unter Abkühlung in Wasser