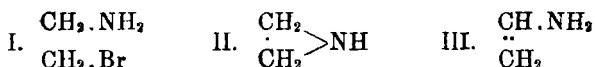


**232. S. Gabriel: Zur Kenntnis primär-quartärer Basen.**

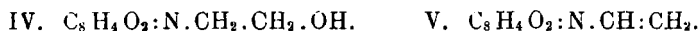
[Aus dem Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. September 1920.)

Treten aus dem  $\beta$ -Bromäthylamin (I.) die Elemente des Bromwasserstoffs aus, so entsteht eine Base, welche im Hinblick auf ihre Fähigkeit, in saurer Lösung additionelle Verbindungen einzugehen, ursprünglich als ungesättigte Base, d. i. Vinylamin (III.), aufgefaßt, später als Äthylen-imin (II) (Marckwald) erkannt worden ist:



Entzieht man dagegen der Phthalylverbindung des Oxyäthylamins, d. i. dem  $\beta$ -Oxyäthyl-phthalimid (IV.) ein Mol Wasser, so bildet sich, da kein Amino-Wasserstoff vorhanden ist, tatsächlich ein ungesättigter Körper, das *N*-Vinyl-phthalimid (V.), wie M. Bachstetz<sup>1)</sup>



gezeigt hat. Seine Versuche, dieselbe Substanz, die er übrigens nur spurenweise erhielt, aus  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid durch Abspaltung von HBr zu gewinnen, schlugen fehl: Er hatte gehofft, durch Erhitzen mit Natriumphenolat zum Ziel zu gelangen, weil dieses Agens aus  $\beta$ -Brompropyl-phthalimid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH}_2\text{.CHBr.CH}_3$ , das Propenyl-phthalimid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH:CH.CH}_3$ , erzeugt<sup>2)</sup>. Allein bei gleicher Behandlung der Äthylverbindung fand lediglich Ersatz des Broms durch Phenoxyl, d. h. Bildung von  $\beta$ -Phenoxyäthyl-phthalimid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OC}_6\text{H}_5$ , statt.

In der Erwartung, statt des Natriumphenolats mit besserem Erfolge Pyridin oder Trimethylamin zur Abspaltung von HBr benutzen zu können, sind die nachstehend beschriebenen Versuche mit  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid angestellt worden: sie haben ergeben, daß lediglich Additionsprodukte (quartäre Ammoniumbromide)<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> B. 46. 3089 [1913].

<sup>2)</sup> T. B. Johnson und B. Breese, C. 1911, I 1827.

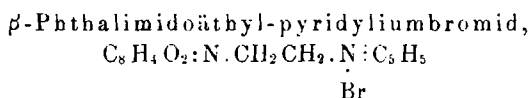
<sup>3)</sup> Über ein Additionsprodukt von Bromäthyl-phthalimid an das tertiäre Hexamethylentetramin vergl. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., C. 1905, II 1754.

entstehen, aus denen durch Abspaltung des Phthalylrestes primär-quar-  
täre Basen hervorgehen.

Im Anschluß hieran hat Frl. Dr. M. Böse (s. die folgende Arbeit) festgestellt, daß  $\gamma$ -Brompropyl-phthalimid sich gegen Pyridin ebenso verhält wie die Äthylverbindung; daß dagegen  $\beta$ -Brompropyl-phthalimid mit Pyridin nur teilweise ein Additionsprodukt liefert, zum anderen Teil unter Abgabe von HBr sich in das oben erwähnte Propenyl-phthalimid verwandelt.

*1. Verhalten des  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimids gegen Pyridin.*

50 g Bromäthyl-phthalimid und 30 ccm Pyridin (trocken) geben, im Kolben am Rückflußrohr auf dem Wasserbade erhitzt, zunächst eine klare Lösung, die nach etwa 10 Min. zu erstarren beginnt und bald völlig fest ist. Nach 2-stündigem Erhitzen wird die krystallinische Masse mit Äther gewaschen, der unverändertes Pyridin aufnimmt. Das Produkt ist nicht in Äther, sehr leicht in Wasser, mäßig in kaltem Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterem in Blättern und flachen Nadeln, die von etwa 230° an sintern und bei ca. 235° schmelzen. Sie sind



0.3926 g Sbst. verbrauchten (in Wasser gelöst) 11.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br, Ber. Br 24.03 Gef. Br 24.15.

Das entsprechende Pyrochromat (C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fällt in orange-  
roten Nadeln auf Zusatz von Kaliumbichromat-Lösung aus:

0.5310 g Sbst.: 0.1155 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ber. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.05. Gef. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.75.

Das Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, scheidet sich auf Zusatz von  
heißer Pikrinsäure-Lösung beim Erkalten in langen Nadeln vom Schmp. 198° ab.

0.1612 g Sbst.: 0.3103 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 52.40, H 3.12.  
Gef. » 52.50, » 3.20.

Fügt man zur wäßrigen Lösung des Bromids feuchtes Silber-  
oxyd, so fällt Bromsilber aus, und die Flüssigkeit nimmt vorüber-  
gehend stark alkalische Reaktion an; die abfiltrierte Lösung wird  
besonders beim Erwärmen bald völlig neutral und liefert beim Ein-  
dampfen einen Sirup, der schließlich radialfaserig erstarrt; das Produkt  
ist neutral, äußerst wasserlöslich und schießt aus wenig heißem Alkohol  
in farblosen Blättchen und Nadeln an, die von 140° an sintern und  
gegen 190° unter Schäumen und Verkohlungen schmelzen. Aus der

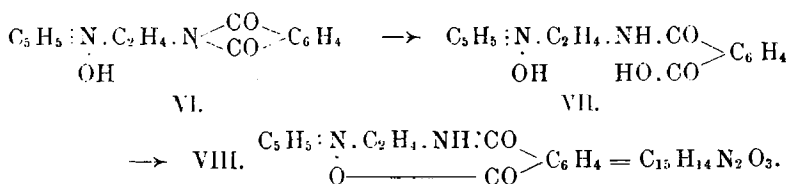
alkoholischen Mutterlauge wird der Rest der Substanz durch trocknen Äther gefällt. Nach den Analysen:

0.1544 g Sbst.: 0.3706 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 749 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 5.18, N 10.37.

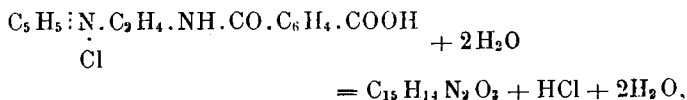
Gef. » 65.46, » 5.37, » 10.52,

ist die Substanz durch Austausch von Br gegen OH entstanden und besitzt zweifellos im Moment ihrer Bildung die Konstitution einer quartären Ammoniumbase (VI.), wie die alkalische Reaktion verrät; dann aber wird offenbar zunächst Wasser unter Bildung einer Aminosäure (VII.) angelagert, darnach erfolgt Wasserabspaltung zwischen Carboxyl und dem Hydroxyl der Ammoniumbase, so daß dem Körper die betainartige Konstitution VIII. zuzuschreiben ist:



Verhalten des Betainkörpers C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Mit wenig Salzsäure übergossen löst er sich unter freiwilliger Erwärmung; alsdann scheiden sich sechseckige Blättchen und kurze Prismen ab, die man auf Ton und über Kalk trocknet. Das Chlorid hat die Zusammensetzung



enthält also lufttrocken 2H<sub>2</sub>O Krystallwasser, die es bei 100° abgibt.

0.3114 g Sbst. verbrauchten 9.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. — 0.5272 g Sbst. verloren bei 100° 0.0548 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Cl 10.36, H<sub>2</sub>O 10.52.

Gef. » 10.60, » 10.40.

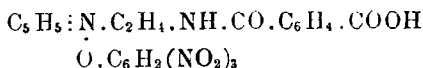
Das wasserfreie Salz, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, sintert bei 178° und schmilzt bei 180—181°; es verbrauchten in wäßriger Lösung

0.4668 g Sbst.: 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 11.58. Gef. Cl 11.48.

2. Wenn der Betainkörper (0.3) oder das bei 180—181° schmelzende vorstehende Chlorhydrat mit 30 ccm 1-proz. Pikrinsäure-Lösung bis zur Lösung gelinde erwärmt wird, scheidet sich beim

Erkalten ein Pikrat,  $C_{21}H_{17}N_3O_{10}$ , in Körnern, Nadeln und Tafeln ab, die von ca.  $153^\circ$  sintern und bei  $159\text{--}160^\circ$  unter Schäumen schmelzen, ein Mol  $H_2O$  mehr als das oben beschriebene Pikrat vom Schmp.  $198^\circ$  enthalten; sie haben also die Konstitution:



0.1405 g Sbst.: 0.2595 g  $CO_2$ , 0.0449 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{17}N_3O_{10}$ . Ber. C 50.51, H 3.41.

Gef. » 50.37, » 3.57.

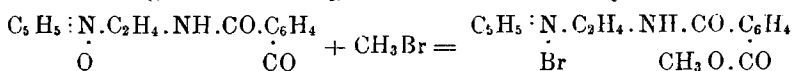
3. 0.4 g Betainkörper werden mit 0.4 g Bromwasserstoffsäure (50-proz.) und 5 ccm abs. Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit Äther versetzt, wonach sich zu Drusen vereinte Nadeln des Bromids  $C_{15}H_{15}N_3O_3Br + 2H_2O$  ausscheiden, das also im Wassergehalt dem obigen Chlorid entspricht, bei  $60^\circ$  sintert und bei  $65^\circ$  geschmolzen ist.

0.3969 g (vakuumtrockene) Sbst.: 0.1874 g AgBr.

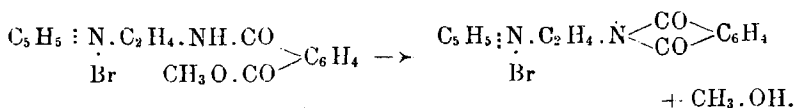
$C_{15}H_{15}N_3O_3Br + 2H_2O$ . Ber. Br 20.67. Gef. Br 20.09.

Seine Lösung gibt mit Pikrinsäure das obige Pikrat vom Schmp.  $159\text{--}160^\circ$ .

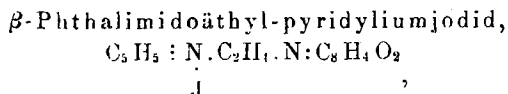
4. Bei den Versuchen, den Betainkörper durch Erwärmen mit einer methylalkoholischen Lösung von Brommethyl bei  $100^\circ$  im Sinne folgender Gleichung zu einem Ester aufzuspalten:



tritt voraussichtlich zunächst ein solcher Ester auf, verliert aber sodann ein Mol Methylalkohol und liefert das Phthalimidoäthyl-pyridyliumbromid zurück:



5. Analog dem Brommethyl wirkte Jodmethyl: mittels Jodmethyls gewinnt man unter gleichen Bedingungen



das aus Holzgeist in quadratischen Blättchen von Schmp. ca.  $239\text{--}240^\circ$  (unter Bräunung) anschießt und in Wasser leicht löslich ist.

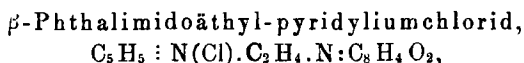
0.3996 g Sbst.: 0.2394 g AgJ.

$C_{15}H_{13}O_2N_2J$ . Ber. J 33.42. Gef. J 32.38.

Die nämliche Verbindung wird durch Erwärmen von Pyridin mit Jodäthyl-phthalimid<sup>1)</sup> bei 100° erhalten.

6. Daß der Austritt des Methylalkohols aus dem angenommenen Additionsprodukt vom Halogenalkyl an den Betainkörper nicht erst bei 100° erfolgt, zeigte sich, als man den Betainkörper mit einer HCl-gesättigten Holzgeistlösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Auch hier bildete sich ein Phthalimidoäthyl-pyridyliumsalz, was durch Überführung in das Pikrat vom Schmp. 197° erkannt wurde.

Um das



zu erhalten, gibt es zwei Wege: 1. man erhitzt das entwässerte Chlorhydrat  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$  (Schmp. 180—181°; s. oben) im Vakuum bei 210°, wobei es schließlich erstarrt; oder 2. es wird ein Gemisch von Chloräthyl-phthalimid und Pyridin 2 Stdn. auf 170° erhitzt, wobei sich unter der überschüssigen Base ein dunkles bald erstarrendes Öl absetzt. Das in beiden Fällen erhaltene Produkt löst man in wenig Alkohol und fügt Essigester bis zur Trübung hinzu, wonach klare, rhombische Krystalle ausfallen, die unscharf bei etwa 134° schmelzen; bei 100° werden sie trübe, enthalten also offenbar Krystallalkohol und schmelzen dann bei 222—223°. Sie sind das gewünschte Chlorid:

0.3050 g (bei 100° getrocknet) Sbst.: 0.1487 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.06.

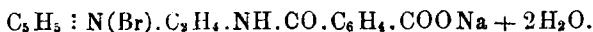
7. Erwärmt man das Bromid  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  mit der äquimolaren Menge *n*-Natron, so wird die Lösung bald neutral und gibt nach dem Einengen und Stehenlassen über Nacht einen Brei sehr schön ausgebildeter, kurzer Prismen resp. rhombischer Tafeln, die man absaugt, mit wenig absolutem Alkohol deckt und über Kalk trocknet: sie haben die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{BrNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

0.4764 g Sbst.: 0.2177 g AgBr. — 0.5063 g Sbst.: 0.1262 g NaBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{BrNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. NaBr 25.19, Br 19.56

Gef. » 24.92, » 19.40,

und sind offenbar das Salz



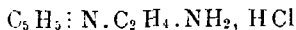
8. Die Hydrolyse des Betainkörpers vollzieht sich leicht, wenn man ihn mit der fünffachen Menge 20-proz. Salzsäure am Rückflußkühler 5 Stdn. kocht.

Schon nach 2 Stdn. krystallisiert Phthalsäure aus; die nach völligem Erkalten abfiltrierte Lösung gibt eingedampft einen Sirup, der

<sup>1)</sup>  $\beta$ -Jodäthyl-phthalimid schmilzt nicht, wie angegeben wird (C. 1905, II 1754), bei 84°, sondern bei 99—100°.

bald zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrt; sie liefert aus siedendem Alkohol 4- und 6-seitige Platten vom Schmp. 208—210°; leichter löst sie sich in Holzgeist, nicht in Äther. Das Salz ist

salzsaures  $\beta$ -Aminoäthyl-pyridyliumchlorid,



Cl.

0.3338 g Sbst.: 33.7 ccm  $\frac{1}{10}n$ . AgNO<sub>3</sub>. — 0.1605 g Sbst.: 0.2512 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.0863 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 43.08, H 6.15, N 14.36, Cl 36.42.

Gef. » 42.69, » 6.23, » 14.54, » 35.82.

Mit Silberoxyd gibt das Salz eine stark alkalische, die Haut ätzende Lösung, die beim Verdunsten über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade in eine schwarze Schmiere übergeht; eine wäßrige Lösung des Salzes liefert mit starker Kalilauge kein Öl oder basischen Geruch und färbt sich dann beim Erwärmen gelb, schließlich braunschwarz.

Das entsprechende Bromid-Bromhydrat, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, gewinnt man durch 1½-stündiges Kochen von 1 g Bromid, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br, mit 4 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) am Rückflußkühler; das nach Abfiltrieren der Phthalsäure und Eindampfen gewonnene krystallinische Salz wird mit Alkohol gewaschen, worin es fast unlöslich ist; aus heißem Holzgeist schießt es in langen Nadeln resp. gestreckten Rhomben an, sintert von 195° und schmilzt bei 206—208°.

0.5114 g Sbst.: 0.6766 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 56.33. Gef. Br 56.29.

Das entsprechende Pikrat, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, fällt aus sehr verdünnter heißer Lösung als ein aus flachen, rechtwinklig abgestumpften Nadeln bestehendes Pulver, sintert von ca. 215° an und schmilzt bei ca. 225—226° unter Schäumen und Schwärzung; der Schmelzpunkt variiert mit dem Tempo der Erhitzung.

0.1400 g Sbst.: 0.2029 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 39.41, H 2.77.

Gef. » 39.53, » 3.03.

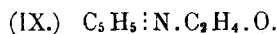
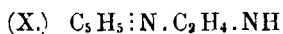
Das Chloroplatinat, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, scheidet sich aus der heißen Lösung der Komponenten in orangegelben Nadeln ab, die bei ca. 264° unter Dunkelfärbung zu schmelzen beginnen.

0.2896 g Sbst.: 0.1050 g Pt.

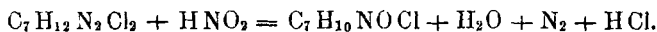
C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 36.34. Gef. Pt 36.25.

Die freie  $\beta$ -Aminoäthyl-pyridyliumbase dürfte analog dem Pyridin-cholin (IX.)<sup>1)</sup> wie folgt (X.) zu formulieren sein:

<sup>1)</sup> Beilstein, 4. Aufl. IV, 89 und Suppl. IV, 110.



Die durch diese Formulierung ausgedrückte Beziehung der beiden Quartärbasen ließ sich auch durch den Versuch erweisen: 0.2987 g des salzsauren Salzes lieferten mit 0.5 g Bariumnitrit, in wäßriger Lösung erhitzt, 36.6 ccm N bei 15° und 760 mm, d. h. 14.40 %; ber. 14.36 % N; entsprechend der Gleichung:



Die entstandene Lösung wurde eingedampft, dann mit Chloroplatin gefällt, das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff vom Platin befreit und mit Natriumpikrat in das Pyridin-cholin-Pikrat, lange, gestreifte, flache Nadeln, verwandelt, welches bei 101–102° schmolz; den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Pikrat,\* welches aus dem mittels Pyridin und Äthylen-chlorhydrin erhältlichen Pyridin-cholin-chlorid,  $C_5H_5:N(C_2H_4.OH).Cl^{1)}$ , bereitet war; ebenso schmolz die Mischprobe. Letzteres Chlorid, das übrigens noch nicht analysiert worden ist, sintert bei 114° und schmilzt bei 125–126°.

0.6020 g Sbst. verbr. 36.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ .

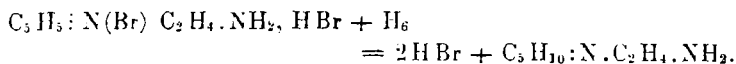
$C_7H_{10}NOCl$ . Ber. Cl 22.05. Gef. Cl 21.61.

Das Pyridin-cholin-Chloraurat,  $C_7H_{10}NOCl, AuCl_3$ , bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 115–116°.

0.1794 g Sbst.: 0.0760 g Au.

$C_7H_{10}NOAuCl_4$ . Ber. Au 42.55. Gef. Au 42.36.

9. Die Reduktion des  $\beta$ -Aminoäthyl-pyridyliumsalzes,  $C_7H_{12}N_2Br_2$ , vollzieht sich durch 2-stündiges Erwärmen mit Zinn und Salzsäure: destilliert man alsdann nach Zusatz von überschüssigem Alkali mit Dampf, so geht eine alkalisch reagierende Flüssigkeit über, aus der nach Neutralisation mit Salzsäure und event. Einengen durch Natriumpikrat ein Pikrat vom Schmp. 214–215° (u. Zerfall) ausfiel; es erwies sich identisch mit einem aus *N*- $\beta$ -Aminoäthyl-piperidin<sup>2)</sup> dargestellten Salz; letztere Base ist also wie folgt entstanden



#### 11. $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid und Trimethylamin.

5 g Bromkörper und 5 ccm 33-proz. alkoholische Trimethylamin-Lösung wurden mit 7.5 ccm Alkohol im Rohr 2 Std. auf 100° erhitzt. Es war ein Brei farbloser Blättchen vom Schmp. 262–263° entstanden, die sich leicht in Wasser lösen. Die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> v. a. a. O.

<sup>2)</sup> B. 24, 1121 [1891].

0.5026 g Sbst. verbr. 16.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. Br 26.84. Gef. Br 26.26,

stimmt also auf  $\beta$ -Phthalimidoäthyl trimethylammoniumbromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Br})\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ .

Bei gleicher Behandlung erhält man aus Jodäthyl-phthalimid das entsprechende Jodid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ , welches sich wenig in kaltem Wasser löst, aus heißem Wasser in silberglänzenden Schuppen anschießt und bei  $276^\circ$  unter Dunkelfärbung und vorangehender Sinterung schmilzt.

0.3416 g Sbst.: 9.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ . Ber. J 35.28. Gef. J 34.38.

Die Lösung des Jodids oder Bromids gibt mit Natriumpikrat lange, schief abgeschiedene Nadeln eines Pikrats,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$ , vom Schmp.  $186 - 187^\circ$ .

0.1509 g Sbst.: 0.2758 g  $\text{CO}_2$ , 0.0595 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_9$ . Ber. C 49.45, H 4.12.

Gef.  $\gg 49.84$ ,  $\gg 4.38$ .

Aus dem Jodid erhält man durch Schütteln mit aufgeschlämmtem Chlorsilber und Eindampfen des Filtrats eine Krystallkruste, die aus Alkohol in Blättchen anschießt, bei ca.  $250^\circ$  sintert, bei etwa  $270^\circ$  unter Schäumen schmilzt und das Chlorid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ , darstellt:

0.2486 g Sbst.: 8.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

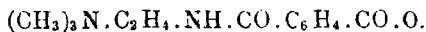
$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 13.22. Gef. Cl 12.44.

Das Chloraurat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$ , ist ein gelbes mikrokristallinisches Pulver.

0.3724 g Sbst.: 0.1288 g Au.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{AuCl}_4$ . Ber. Au 34.44. Gef. Au 34.59.

Wenn man das Chlorid oder Bromid in wäßriger Lösung mit Silberoxyd schüttelt, bis alles Halogen an Silber gebunden ist, und die stark alkalische Lösung eindampft, wird sie neutral und hinterläßt eine krystallinische Kruste; diese wird in heißem Alkohol gelöst, mit Essigester bis zur Trübung versetzt; wonach sich beim Erkalten seidenglänzende, sehr wasserlösliche Nadeln vom Schmp.  $258 - 259^\circ$  abscheiden. Sie haben die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  und im Hinblick auf die Neutralität die betain-artige Konstitution



0.1523 g Sbst.: 0.3449 g  $\text{CO}_2$ , 0.1028 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1492 g Sbst.: 14.4 ccm N ( $16^\circ$ , 765 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 62.40, H 7.20, N 11.20.

Gef.  $\gg 61.77$ ,  $\gg 7.50$ ,  $\gg 11.14$ .

Zur Darstellung des Pikrats,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , löst man 0.5 g des Betains in 40 ccm 1-proz. Pikrinsäure, wonach sich schief abge-



schnittene kurze Säulen abscheiden; sie sintern von ca. 103° an und schmelzen bei 144°.

0.1448 g Sbst.: 0.2430 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.1467 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 777 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>11</sub>. Ber. C 45.76, H 4.63, N 14.08.

Gef. » 45.76, » 4.77, » 14.89.

Löst man den Betainkörper in wenig Alkohol und fügt einige Tropfen farbloser Jodwasserstoffsäure hinzu, so scheidet sich ein farbloses, aus Rhomben bestehendes

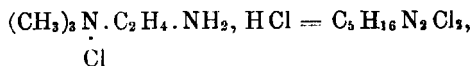
Jodid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(J).C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH, aus, das sich leicht in Wasser löst.

0.9349 g Sbst.: 0.5773 g AgJ.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J. Ber. J 33.52. Gef. J 33.38.

In ein auf etwa 230° erhitztes Bad getaucht, schmilzt das Salz unter Aufschäumen, erstarrt dann wieder und ist nunmehr, wie die Schwerlöslichkeit in Wasser und der Schmp. 276° zeigt, unter Wasserverlust in das oben erwähnte Jodid, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, übergegangen.

Zur Abspaltung des Phthalylrestes kocht man das Chlorid, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl, mit der 4-fachen Menge Salzsäure 2 Stda. unter Rückfluß, filtriert nach dem Erkalten und dampft das Filtrat ein. Der erstarrte Rückstand löst sich schwer in Alkohol, leichter in Holzgeist, schießt daraus in rhomboeder-ähnlichen Krystallen an, die bei 254° unter Schäumen schmelzen. Sie bestehen aus



d. i. salzsaures β-Aminoäthyl-trimethylammoniumchlorid, das wegen seiner nahen Beziehungen zum Cholinchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(Cl)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.OH, kürzer als salzsaures Cholaminchlorid bezeichnet werden möge.

0.1993 g Sbst. verbr. 22.5 ccm 1/10-n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 40.58. Gef. Cl 40.06.

Das Platinsalz, C<sub>5</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, bildet orangegelbe, schwerlösliche Blättchen und schmilzt gegen 245° unter Zerfall.

0.0675 g Sbst.: 0.0250 g Pt.

C<sub>5</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. 37.96. Gef. 37.03.

Das Pikrat, salmiak-ähnliche verzweigte Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 212–214°.

Nach Mitteilung des Hrn. Prof. Dr. A. Loewy wirkt das salzsaure Cholaminchlorid cholinartig und ist für Säugetiere erheblich giftig.

Hr. Dr. Wienberg hat mir schätzenswerte Beihilfe geleistet, wofür ich ihm bestens danke.