

den $6(\text{CO}_2)^{--}$ -Resten, so erkennt man sofort, daß Ringe irgendwelcher Art hier nicht vorhanden sind. Damit entfällt aber auch jede Notwendigkeit für die Einzelmoleküle $\text{Ca CO}_2 = \left[\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO} \right] \text{Ca}$ Ringstruktur anzunehmen. Da nun die Krystalle der Calciumsalze der Dicarbonsäuren einen ähnlichen Aufbau wie die Calcitkrystalle haben werden, so können auch sie keine calciumhaltigen Ringe enthalten; es muß ihren Einzelmolekülen die Konstitutionsformel XXX. zukommen.

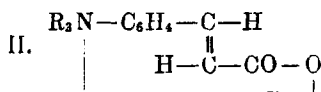
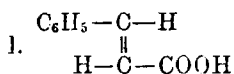
In der folgenden, gemeinschaftlich mit G. Haefelin durchgeführten Arbeit über Betaine der Zimtsäure-Reihe ist die hier vorgetragene Betain-Theorie einer ersten experimentellen Prüfung unterzogen worden. Weitere Arbeiten werden folgen.

206. Paul Pfeiffer und Gerhard Haefelin: Betaine der Zimtsäure-Reihe. (II. Mitteilung über Betaine.)

(Eingegangen am 30. März 1922.)

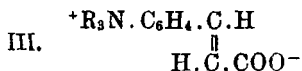
In der voranstehenden I. Mitteilung ist eine neue Auffassung über die Konstitution der Betaine entwickelt worden, nach der diese Verbindungen keine heterocyclischen Ringe enthalten, vielmehr dipol-artige Gebilde der Formel $^+(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}-\text{R}^\Pi-\text{COO}^-$ darstellen.

Um dieser Theorie eine möglichst sichere experimentelle Grundlage zu geben, lag es nahe, die Betainbildung in der *trans*-Zimtsäure-Reihe zu studieren. Gelang es, charakteristische Betaine dieser Reihe darzustellen, so war die Auffassung der Betaine als Ringverbindungen nicht mehr zu halten. Denn für die *trans*-Zimtsäure I. ist es ja gerade charakteristisch, daß in ihr die Phenyl-



und Carboxylgruppe, entsprechend ihrer *trans*-Stellung, weder direkt noch durch Vermittlung anderer Atome ringförmig miteinander verknüpft werden können. Die Existenz von Verbindungen der Formel (alte Betainformel) II. ist nach den Grundanschauungen über die Konfiguration der Äthylen-Körper nicht möglich.

Das Experiment hat nun gezeigt, daß sich *trans*-Zimtsäurebetaine ohne Schwierigkeit darstellen lassen. Die neue Formulierung III. steht mit dieser Tatsache in bestem Einklang.



Wir begannen unsere Arbeit mit der Darstellung des nach dem Verfahren von Lotte Weil¹⁾ leicht zugänglichen *p*-Dimethylamino-zimtsäure-methylesters, den wir durch Kochen mit konz. Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute zur zugehörigen Säure (Schmp. 220°) verseifen konnten. Aus dieser Säure wurde mit Alkohol und Chlorwasserstoff glatt der entsprechende Äthylester (Schmp. 74–75°) erhalten. Methylester wie Säure wurden durch ihre gut krystallisierten, normal zusammengesetzten Perchlorate noch näher charakterisiert.

Zur Überführung des Dimethylamino-zimtsäure-methylesters in das gesuchte Betain²⁾ wurde zunächst an den Ester bei etwa 100° Jodmethyl addiert, und dann das quaternäre Ammoniumsalz $[(H_3C)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOCH_3]J$ in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschuß an feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Die Verseifung des Esters und die Betain-Bildung setzten bald ein; es entstand eine fast neutral reagierende Flüssigkeit, aus der sich beim Eindunsten im Vakuum das Betain in krystallinischer Form abschied. Das reine, aus absol. Alkohol umkrystallisierte Betain, dem wir die Formel IV. zuschreiben, bildet farblose Blättchen, die bei 214–220° unter Zersetzung schmelzen. Über P_2O_5 getrocknet, enthalten die Krystalle $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , welches sich nicht entfernen läßt, da sich das Betain schon beim Erhitzen auf 110° langsam zersetzt.

Besonders charakteristisch für das Betain ist das schwer lösliche, nadelförmig krystallisierende Perchlorat $[(H_3C)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH]ClO_4$. Auch die Salze mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sind gut krystallisiert. Das jodwasserstoffsäure Salz $[(H_3C)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH]J$ erwies sich als identisch mit dem Jodmethylat der oben erwähnten Dimethylamino-zimtsäure.

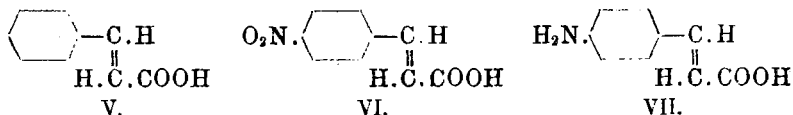
Wir gingen nun dazu über, die Konfiguration der *p*-Dimethylamino-zimtsäure, über die bisher noch nichts bekannt war, festzustellen. Da wir vermuteten, daß eine *trans*-Verbindung vorliegt, so mußte versucht werden, die gewöhnliche Zimtsäure, deren Konfiguration als *trans*-Verbindung feststeht, in ihr *p*-Dimethylamino-Derivat überzuführen. Ein Vergleich des so synthetisierten Produktes mit der Weilschen Dimethylamino-zimtsäure mußte

¹⁾ M. 29, 899 [1908].

²⁾ Zur Methodik siehe vor allem R. Willstätter, B. 35, 584 [1902].

die Frage nach der Konfiguration der letzteren, und damit auch nach der Konfiguration unseres Betains, zur Entscheidung bringen.

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure verwandelten wir die gewöhnliche *trans*-Zimtsäure V. zunächst in ihr *p*-Nitroderivat (VI.) vom Schmp. 286°. Eine Konfigurationsänderung



war hierbei nicht zu befürchten, da nach früheren Versuchen des einen von uns (P. Pfeiffer¹⁾) bei der Nitrierung stereoisomerer Formen der Zimtsäure-Reihe die Konfiguration erhalten bleibt. Dann identifizierten wir die so gewonnene *trans-p*-Nitro-zimtsäure durch Vergleich der freien Säuren und ihrer Methylester mit dem Kondensationsprodukt von *p*-Nitro-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid und reduzierten die »Kondensationssäure«, die sich leichter in größeren Mengen als die »Nitrierungssäure« darstellen läßt, zur *trans-p*-Amino-zimtsäure (VII.). Der Methylester dieser Säure bildete hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 127—129°.

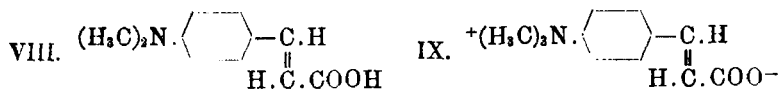
Die Methylierungsversuche führten wir zunächst mit dem Methylester der Amino-zimtsäure durch. Doch waren die Resultate nicht sehr befriedigend, so daß wir dazu übergingen, die freie Säure in methylalkoholischer Aufschlammung, bei gewöhnlicher Temperatur, mit einem Gemisch von Jodmethyl und Alkali (bei Lichtabschluß) zu behandeln. Es gelang uns eine Dimethylamino-zimtsäure (Schmp. 220—221°) zu isolieren, die sich in jeder Beziehung als identisch mit der Weilschen Säure erwies. Die Identität ergab sich sowohl durch Vergleich der freien Säuren, wie auch besonders schön durch Vergleich ihrer Methyl- und Äthylester:

	Methylierungs- produkt Schmp.	Weilsche Säure Schmp.	Mischprobe Schmp.
Säure	220—221°	220—221°	220—221°
Methylester	134—135°	134—135°	134—135°
Äthylester	78—79°	76—78°	77—78°

Da bei den gewählten Reaktionen Umlagerungen von der *trans*- in die *cis*-Reihe ausgeschlossen sind, so war damit gezeigt,

¹⁾ B. 47, 1755 [1914].

daß der Weilschen Dimethylamino-zimtsäure die Konfigurationsformel VIII, unserem Betain also die entsprechende Formel IX. zukommt.



Der so geführte Nachweis der Existenz und leichten Darstellbarkeit eines *trans*-Betains konnte aber theoretisch nicht voll zur Geltung kommen, da es uns nicht gelingen wollte, das Betain wasserfrei zu erhalten. Wir versuchten daher, weitere *trans*-Betaine, und zwar solche mit Halogenatomen in der Äthyleng-Lücke darzustellen, in der Hoffnung, bei ihnen auf wasserfreie, resp. leicht zu entwässernde Verbindungen zu stoßen.

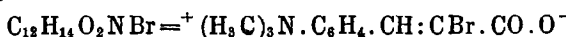
Wir versuchten zunächst, ein bromhaltiges Betain der Formel $^+(H_3C)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot O^-$ zu synthetisieren. Zu diesem brauchten wir den *p*-Dimethylamino- α -brom-zimtsäuremethylester, $(H_3C)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot COOCH_3$, der schon von L. Weil aus dem *p*-Dimethylamino-zimtsäuremethylester über das Dibromid erhalten worden war. Trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen konnten wir das Weilsche Dibromid nicht in krystallisierter Form isolieren. Als wir aber den honigartigen, zähen Sirup, der bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroform-Lösung des *p*-Dimethylamino-zimtsäuremethylesters entstanden war, mit Eisessig erwärmten und dann die Eisessig-Lösung mit Wasser versetzten, erhielten wir den gesuchten Monobromester, der, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 96° (in Übereinstimmung mit der Literatur) bildete.

Lotte Weil nimmt ohne nähere Beweisführung an, daß in dem Monobromester das Bromatom in β -Stellung zum Carboxalkyl steht. Nach allen unsern Erfahrungen über die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Zimtsäure-dihalogeniden ist es aber viel wahrscheinlicher, daß ein α -Brom-zimtsäure-ester vorliegt.

Durch Eindampfen mit konz. wäßriger Salzsäure ließ sich der Ester glatt zur Säure $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CBr}.\text{COOH}$ verseifen, die in grünlich-gelben Blättchen vom Schmp. $175-176^\circ$ kristallisiert. Lotte Weil gibt als Schmelzpunkt ihrer durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhaltenen, weniger reinen Säure 165° an.

Die Überführung des *p*-Dimethylamino- α -brom-zimtsäure-methyl-esters in das entsprechende Betain gelang glatt durch Anlagerung von Jodmethyl und Behandeln des gebildeten quaternären Ammoniumjodids (Schmp. 171–172°) mit feuchtem Silberoxyd.

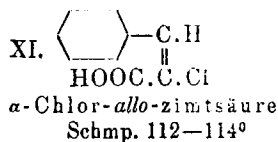
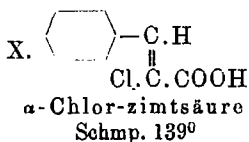
Das neue Betain krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 222⁰, die in Wasser leicht löslich sind. Über Phosphorpentoxyd getrocknet, kommt ihm die Formel:



zu; es ist also wasserfrei. Von seinen Salzen, die die normale Zusammensetzung $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CBr}.\text{CO}.\text{OH}]\text{X}$ besitzen, zeichnet sich das Perchlorat durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

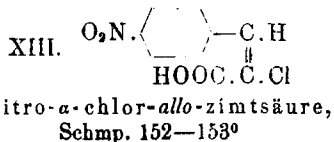
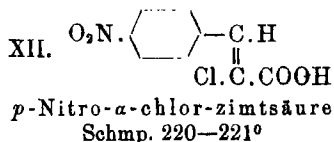
Nachdem so die Darstellung eines wasserfreien Betains der Zimtsäure-Reihe gelungen war, wäre es unsere nächste Aufgabe gewesen, die Konfiguration dieser Verbindung zu bestimmen, da die gewählte Darstellungsweise sterisch nicht eindeutig ist. Wir zogen es aber aus experimentellen Gründen vor, das entsprechende chlorhaltige Betain $^+(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CCl}.\text{CO}.\text{O}^-$ und zwar das der *trans*-Reihe, gleich so zu synthetisieren, daß über seine Konfiguration kein Zweifel herrschen konnte.

Wir gingen von der gewöhnlichen Zimtsäure aus, führten sie in α,β -Dichlor-hydrozimtsäure über und spalteten aus ihr 1 Mol. Chlorwasserstoff ab. Es entstand, entsprechend den Angaben der Literatur, ein Gemisch von α -Chlor-zimtsäure und α -Chlor-*allo*-zimtsäure, deren Konfigurationen im Sinne folgender Formeln feststehen:



Die Trennung der beiden Isomeren gelang leicht über die Bariumsalze (Vorschrift von Sudborough und James¹⁾).

Die beiden α -Chlor-zimtsäuren lassen sich, wie der eine von uns schon früher mitgeteilt hat²⁾, mit rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung recht glatt so nitrieren, daß keine sterischen Umlagerungen eintreten; es entstehen die beiden Säuren:

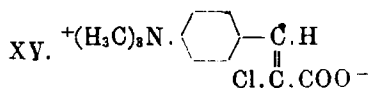
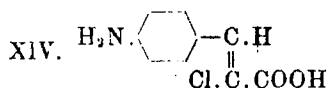


die beim Behandeln mit Ferrosulfat und Ammoniak die entsprechen-

¹⁾ Soc. 89, 107 [1906].

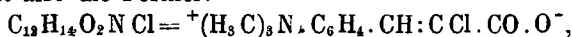
²⁾ Pfeiffer, B. 47, 1755 [1914].

den Amino-säuren geben. Von diesen Amino-säuren interessierte uns vor allem die *trans*-Verbindung XIV, da es uns ja auf die



Darstellung eines *trans*-Betains ankam. Wir konnten sie durch ihren Methylester, der bei 123° schmilzt, scharf charakterisieren. Zur Methylierung am Stickstoff wurde sie 12 Tage in methylalkoholischer Aufschlammung mit Jodmethyl und Alkali im Einschmelzrohr bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen¹⁾. Es entstand so das gesuchte Betain, das wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser durch konz. Salzsäure als salzsaures Salz aus der Reaktionsflüssigkeit ausgefällt wurde. Das zur Befreiung vom Aschegehalt mehrfach mit konz. Salzsäure umgefällte Chlorid wurde dann in wäßriger Lösung mit einem Überschuß an feuchtem Silberoxyd geschüttelt und so in das freie Betain übergeführt.

Dieses Betain bildet in reinem Zustand farblose, gegen Lackmus neutral reagierende Nadelchen, die bei $252\text{--}256^\circ$ schmelzen und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd wasserfrei sind. Es besitzt also die Formel:



die gemäß der Synthese der Verbindung aus *trans*-Chlor-zimtsäure sterisch durch das Symbol XV. auszudrücken ist.

Damit ist das Problem der Darstellung eines wasserfreien Betains der *trans*-Zimtsäure-Reihe gelöst und die Betainbildung als ein Vorgang erkannt, der unabhängig von der speziellen Konfiguration der Moleküle verläuft, mit einer Ringbildung also nichts zu tun hat.

Beschreibung der Versuche.

a) Trimethylbetain der *trans*-p-Amino-zimtsäure.

Abwandlungen des trans-p-Dimethylamino-zimtsäure-methylesters.

1. *trans*-p-Dimethylamino-zimtsäure-methylester¹⁾.

Man kocht 5.6 g p-Dimethylamino-benzaldehyd am Rückflußkühler auf dem Wasserbad mit 0.92 g Natrium in Bandform und 40 g über Natrium destilliertem Essigsäure-methylester. Nach 5 Stdn. gibt man nochmals 0.9 g Natrium hinzu und kocht weitere 3 Stdn. Es scheidet sich so allmählich eine gelbliche

¹⁾ Unter Lichtabschluß.

²⁾ Lotte Weil, M. 29, 899 [1908].

Krystallmasse ab. Nach Zusatz von 5 ccm Essigsäure versetzt man das Reaktionsgemisch vorsichtig mit viel Wasser und erwärmt solange, bis der Estergeruch verschwunden ist. Nun wird heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle ab (0.15 g), die aus Dimethylamino-benzaldehyd und Dimethylamino-zimtsäure bestehen. Der ölige Rückstand, der bald krystallinisch erstarrt, ist in der Hauptsache der gesuchte Dimethylamino-zimtsäure-methylester; er wird zur Befreiung von un- verbrauchtem Dimethylamino-benzaldehyd mit einer Lösung von Natriumbisulfit ausgekocht und dann aus einem Gemisch von 50% Alkohol und 50% Wasser umkrystallisiert. Goldgelbe¹⁾, glänzende Blättchen vom Schmp. 135—136°. Ausbeute 6.7 g = 86.9% der theoretischen Menge, bezogen auf Dimethylamino-benzaldehyd.

Perchlorat: Aus der klaren, farblosen Lösung des Esters in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure scheiden sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur farblose, prismatische Krystalle ab, die im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk getrocknet werden. Sie schmelzen bei 169—170°, auf dem Platinspatel über freier Flamme verpuffen sie. Beim Waschen mit Alkohol und Eisessig bleiben die Krystalle klar; in Berührung mit Wasser werden sie unter HClO₄-Abgabe trübe, die überstehende Flüssigkeit reagiert sauer.

Analyse (Zersetzen der Sbst. mit rauch. HNO₃ und AgNO₃ im Einschmelzrohr): Probe 1. Nicht gewaschene Krystalle, 0.1565 g Sbst.: 0.0773 g AgCl. — Probe 2. Mit Eisessig gewaschene Krystalle, 0.1798 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

C₁₂H₁₆O₆NCl. Ber. Cl 11.63. Gef. Cl 1) 12.22, 2) 12.00.

2. *trans*-*p*-Dimethylamino-zimtsäure.

Beim Verseifen des Methylesters der Säure mit Alkali entstanden ölige Produkte; mit Salzsäure ging die Verseifung des Esters glatt vonstatten. 1 g des Dimethylamino-zimtsäure-methylesters wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad mit einem Überschuß von konz. Salzsäure erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand in wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung filtriert. Die klare, gelbliche, ammoniakalische Flüssigkeit gab beim Ansäuern mit Essigsäure einen Niederschlag von gelben Krystallflocken, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 220°. Ausbeute 0.75 g = 80% der Theorie.

Ein Versuch, die Dimethylamino-zimtsäure direkt durch Kondensation von Dimethylamino-benzaldehyd mit Natriumacetal und Essigsäure-anhydrid zu erhalten, führte nicht zum Ziel.

¹⁾ Beim Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle wurden die Krystalle hellgelb.

Perchlorat: Aus der farblosen Lösung der Säure in 70-proz. wäßriger Oberchlorsäure scheiden sich nach einigen Tagen die farblosen, prismatischen Krystalle des Perchlorats in fast quantitativer Ausbeute aus. Sie schmelzen nach dem Trocknen über Natronkalk bei 196—197°; auf dem Platinspatel über freier Flamme verpuffen sie. An der Luft werden sie trübe; mit wenig Eisessig lassen sie sich ohne Veränderung waschen.

0.1347 g Sbst.: 0.0660 g AgCl.

$C_{11}H_{14}O_6NCl$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 12.12.

3. *trans*-*p*-Dimethylamino-zimtsäure-äthylester.

Die Versuche, diesen Ester nach der Vorschrift von L. Weil direkt aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Essigsäure-äthylester darzustellen, führten nicht zum Ziel. Versuchsabänderungen hatten ebenfalls keinen Erfolg. Dagegen gelang es leicht, die Verbindung durch Verestern der entsprechenden Säure zu erhalten: In eine Lösung von 1 g Dimethylamino-zimtsäure in 10 ccm Alkohol wurde 3 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur Chlorwasserstoff eingeleitet; dann wurde die mit Chlorwasserstoff gesättigte Flüssigkeit unter Chlorwasserstoffdruck über Nacht sich selbst überlassen, in Wasser gegossen, filtriert und mit Soda alkalisch gemacht. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle wurden mit 50-proz. Alkohol umkrystallisiert: Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 74—75°. Ausbeute 0.6 g = 52.3% der Theorie. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle: hellgelbe Blättchen vom Schmp. 76—78°.

4. *trans*-*p*-Dimethylamino-zimtsäure-methylester-Jodmethylat.

Man versetzt 0.5 g des Esters mit so viel Jodmethyl, daß ein dicker Brei entsteht, und erhitzt das Gemisch 12 Stdn. im Einschmelzrohr im Dampftopf. Dann krystallisiert man das hellgelbe, auf Ton abgepreßte Reaktionsprodukt (es gibt mit konz. H_2SO_4 eine starke Jodreaktion) aus Alkohol um. Prächtige, gelbliche Blättchen, die bei langsamem Erhitzen bei 174—176°, bei raschem Erhitzen bei 186° schmelzen. Längeres Erhitzen der Substanz im Trockenschrank auf 120° ändert den Schmelzpunkt nicht. In Wasser ist das Jodmethylat viel leichter, in Alkohol aber schwerer löslich als der Ester. Ausbeute an Rohprodukt 0.8 g = 94% der Theorie, bezogen auf den Ester.

Substanzprobe a); Komponenten 12 Stdn. miteinander erhitzt. 0.1153 g Sbst.: 0.0776 g AgJ. — Substanzprobe b); Komponenten 24 Stdn. miteinander erhitzt. 0.1890 g Sbst.: 0.1279 g AgJ.

$C_{13}H_{18}O_2NJ$. Ber. J 36.57. Gef. J a) 36.38, b) 36.58.

5. *trans*-*p*-Amino-zimtsäure-trimethylbetain (IX.).

Eine wäßrige Lösung von 1.2 g des Jodmethylats des *p*-Dimethylamino-zimtsäure-methylesters wurde 4 Stdn. auf der Schüttelmaschine mit einem Überschuß an feuchtem Silberoxyd, dargestellt aus 1.2 g Silbernitrat und 0.4 g Kaliumhydroxyd, geschüttelt. Das schwarze Silberoxyd verwandelte sich in gelbes Jodsilber. Das gelbe Jodsilber und das unveränderte Silberoxyd wurden abfiltriert und die halogenfreie Flüssigkeit im Vakuum eingedampft; es hinterblieb eine weiße, blättrige, mit Mutterlauge durchsetzte Krystallmasse, die im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium völlig erstarrte. Die Blättchen erwiesen sich als jodfrei und schmolzen unter Zersetzung bei 218—220°.

Zur Reinigung wurde das Betain aus heißem absol. Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung schöne, farblose, glänzende Blättchen ab, deren Zers.-Pkt. bei 214—220° lag. Das Betain ist spielend leicht löslich in Wasser, zerfließt aber nicht an der Luft. Gegen Lackmus reagiert die wäßrige Lösung fast neutral. Auch in Methylalkohol ist das Betain leicht löslich, schwerer löslich in gewöhnl. Alkohol, sehr schwer löslich in absol. Alkohol und in Aceton. Die Ausbeute an Betain betrug etwa 60—70% der Theorie, bezogen auf das Jodmethylat.

Zur Analyse wurde das aus absol. Alkohol umkrystallisierte Betain wochenlang im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es lag dann ein Hemihydrat vor. Beim Trocknen des Betains im Vakuum neben Phosphorpentoxyd in siedendem Toluol trat ganz allmählich Zersetzung ein, indem sich die ursprünglich farblose Substanz zunächst gelblich, dann rötlich braun färbte.

0.1468 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 0.4067 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₂N + 1/2 H₂O. Ber. C 67.29, H 7.48,
Gef. » 67.37, 67.84, » 7.68, 7.76.

6. Salzsaurer Salz des Betains,
[(CH₃)₃N. C₆H₄. CH:CH. COOH] Cl.

Man engt die Lösung des Betains in konz. Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten fällt das Salz in prächtigen, farblosen Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Wasser, löslich in gewöhnl. Alkohol, schwer löslich in absol. Alkohol. Bei 215° werden die Krystalle braun, bei 220° beginnen sie weich zu werden, bei 240° schmelzen sie unter Zersetzung.

0.1500 g Sbst. (neben Natronkalk getrocknet): 0.0875 g AgCl.

C₁₂H₁₆O₂NCl. Ber. Cl 14.52. Gef. Cl 14.43.

Beim Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol tritt HCl-Verlust ein; es entstehen anomal zusammengesetzte Hydrochloride, die auf 1 Mol. HCl mehr als 1 Mol. Betain enthalten.

7. Bromwasserstoffsäures Salz des Betains.

Darstellung ganz analog der des Hydrochlorids der Reihe. Farblose, durchsichtige, rhombische Krystalle, die zur Analyse pulverisiert und auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Das Salz ist leicht löslich in heißem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Es wird bei 210° braun und schmilzt bei 225–230° unter Zersetzung.

0.0991 g Subst.: 0.0612 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_2NBr + H_2O$. Ber. Br 26.32. Gef. Br 26.28.

Bei zu langem Trocknen des Salzes über Natronkalk werden die Krystalle unter HBr-Abgabe matt. Eine Probe der matt gewordenen Krystalle hatte nur noch einen Br-Gehalt von 23.69%.

8. Jodwasserstoffsäures Salz des Betains.

Die Verbindung konnte sowohl durch Anlagerung von Jodmethyl an *trans-p*-Dimethylamino-zimtsäure, wie auch durch Anlagerung von Jodwasserstoff an das Trimethylbetain der *trans-p*-Amino-zimtsäure erhalten werden. Die so dargestellten Salze waren identisch.

Darstellung aus Dimethylamino-zimtsäure: Ein Gemisch der Säure mit überschüssigem Jodmethyl wurde 30 Stdn. im Einschmelzrohr im Dampftopf erhitzt. Das gelbliche Reaktionsprodukt war in Wasser leicht und farblos löslich; es zeigte mit konz. Schwefelsäure starke Jodreaktion und schmolz bei langsamem Erhitzen bei 216°. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol wurden gelbe Kryställchen vom Schmp. 210° erhalten; dieser sank bei längerem Aufbewahren der Substanz (in einigen Monaten) bis auf 185–187° und konnte dann durch erneutes Umkrystallisieren der Substanz nicht wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht werden.

0.1466 g Subst.: 0.1052 g AgJ.

$C_{12}H_{16}O_2NJ$. Ber. J 38.11. Gef. J 38.69.

Darstellung aus dem Betain: Das Betain wurde mit wäßriger Jodwasserstoffsäure verrieben; es bildete sich ein gelblicher Krystallbrei, der abgesaugt und auf Ton neben Natronkalk getrocknet wurde; der Schmp. lag bei 187–190°. Aus Alkohol umkrystallisiert: schöne, gelbe Blättchen vom Schmp. 190–191°.

0.1668 g Subst.: 0.1184 g AgJ.

$C_{12}H_{16}O_2NJ$. Ber. J 38.11. Gef. J 38.37.

Der Schmp. einer Mischprobe dieses Jodids vom Schmp. 190–191° und des nach der ersten Methode dargestellten und längere Zeit gelagerten Salzes vom Schmp. 185–187° lag bei 186–190°. Als die beiden Salze noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden, zeigten sie die Schmp. 190–191° resp. 188–189°. Der Schmp. der Mischprobe lag nun bei 190–191°.

9. Perchlorat des Betains.

Versetzt man die Lösung des Betains in wenig Wasser mit 70-proz. wäßriger Überchlorsäure und läßt die saure Flüssigkeit bei Zimmertemperatur stehen, so fallen bald feine, glänzende, farblose Nadelchen aus, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Das Perchlorat ist in Wasser (mit oder ohne Zusatz von HClO_4) schwer löslich, löst sich aber sofort auf Zusatz von Ammoniak. Der zum Betain isomere *p*-Dimethylamino-zimtsäure-methylester, der sich im Gegensatz zum Betain in Wasser nur schwer löst, gibt ein in HClO_4 -haltigem Wasser leicht lösliches Perchlorat (s. w. o.). Dieses krystallisiert aus HClO_4 -haltigem Wasser in breiten, durchsichtigen Nadelchen¹⁾, die mit reinem Wasser sofort trübe werden und sich mit wäßrigem Ammoniak in den gelblichen, schwer löslichen Ester zurückverwandeln.

(Zur Analyse wurde die Substanz mit der 20-fachen Menge Soda geschmolzen.) 0.1277 g Subst.: 0.0604 g AgCl. — 0.2086 g Subst.: 0.0972 g AgCl, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$. Ber. Cl 11.61. Gef. Cl 11.70, 11.53.

*Abwandlungen der trans-p-Nitro-zimtsäure.*10. *trans-p*-Nitro-zimtsäure

wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt: durch direkte Kondensation von *p*-Nitro-benzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid²⁾ und durch Nitrieren der gewöhnl. Zimtsäure³⁾.

Die durch Kondensation gewonnene Säure bildete farblose Blättchen vom Schmp. 285°. Die Ausbeute betrug 13 g aus 11 g *p*-Nitro-benzaldehyd.

Beim Nitrieren der Zimtsäure entsteht ein Gemisch der *o*- und *p*-Nitro-zimtsäure. Die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Trennungsmethode — Ausziehen des Gemisches mit Alkohol — erwies sich nicht als empfehlenswert. Hingegen führte das Drewsensche Verfahren zur Isolierung der *p*-Nitrosäure — Verestern des Säuregemisches mit Alkohol und Chlorwasserstoff und Verseifen des abgeschiedenen *p*-Nitro-zimtsäure-äthylesters mit Eisessig, Schwefelsäure und Wasser — glatt zum Ziel. Die reine Nitrierungssäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 286°; Schmp. einer Mischprobe aus »Nitrierungssäure« und »Kondensationssäure« 285–286°.

Zur Sicherstellung ihrer Identität wurden die beiden *p*-Nitro-zimtsäuren in ihre Methylester übergeführt. Die »Kondensationssäure« gab mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei Wasserbad-Temperatur einen Methylester, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160–162° schmolz (Ester I). Die »Nitrierungssäure« wurde sauer und alkalisch verestert. Der mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellte Methylester zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 160–162° (Ester II). Eine Mischprobe von Ester I und Ester II schmolz, bei 161°.

¹⁾ Aus 70-proz. wäßriger Überchlorsäure in prismatischen Krystallen s. w. o.).

²⁾ F. J. Alway und W. D. Ronner, C. 1904, II 1489.

³⁾ Beilstein und Kuhlberg, A. 163, 127 [1882]; Drewsen, A. 212, 150 [1882].

Der nach dem Verfahren von Stoermer¹⁾ mit Alkali und Dimethylsulfat gewonnene Ester bildete (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol) schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 158° (Ester III), deren Gemische mit den Estern I und II ebenfalls bei 158° schmolzen.

11. *trans-p*-Amino-zimtsäure

wurde nach dem Verfahren von Gabriel²⁾ durch Reduktion der *p*-Nitro-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak erhalten. Die rohe Säure bildete ein gelbes Pulver, das nach dem Absaugen teilweise braun wurde; es schmolz bei 169° (Literatur-Schmelzpunkt der reinen Säure 175°) und ließ sich nur unter großen Verlusten aus heißem Wasser umkrystallisieren. Zu den weiteren Versuchen wurde daher direkt das Rohprodukt verwendet.

Zur Umwandlung in den Methylester wurde die Aminosäure in methylalkoholischer Aufschlammung 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit Chlorwasserstoff behandelt. Die ausgeschiedenen hellgelben Nadeln wurden in Wasser gelöst; aus der filtrierten Lösung fiel mit Soda der Methylester als gelber Krystallbrei aus. Aus Benzol umkrystallisiert: Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 127—129° (Literatur: 128—129°³⁾). Ausbeute an rohem Ester 0.9 g aus 1 g Amino-säure.

12. Methylierung der *trans-p*-Amino-zimtsäure.

Eine mit 4.8 g Natron und 20 g Jodmethyl versetzte Aufschlammung von 6.4 g *p*-Amino-zimtsäure in Methylalkohol wurde im Einschmelzrohr bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Amino-säure löste sich im Verlaufe mehrerer Tage auf, gleichzeitig fielen gelbe Krystalle aus. Nach etwa 12 Tagen wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und in wäßrigem Ammoniak gelöst. Das gelbe Filtrat der ammoniakalischen Lösung gab mit Essigsäure einen gelben krystallinischen Niederschlag, dessen Menge etwa 2 g betrug. Die Krystalle waren jodfrei und schmolzen bei 219—220°. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildeten sie hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 220—221°. Unsere Vermutung, daß die gesuchte *p*-Dimethylamino-zimtsäure vorlag, deren Schmp. ebenfalls bei 220° liegt, bestätigte sich; eine Mischprobe beider Verbindungen schmolz bei 220—221°, zeigte also keine Depression.

¹⁾ R. Stoermer und H. Kirchner, B. 53, 1294 [1920].

²⁾ S. Gabriel, B. 15, 2299 [1882].

³⁾ A. Einhorn und M. Oppenheim, A. 311, 159 [1900].

Zur einwandfreien Identifizierung der Methylierungssäure mit der weiter oben beschriebenen, durch Kondensation erhaltenen Dimethylamino-zimtsäure wurde die erstere noch in ihren Methylester und Äthylester übergeführt.

In eine Aufschlammung von 0.5 g der Säure in 5 ccm Methylalkohol wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad 2 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, filtriert und aus dem Filtrat der Ester mit Soda ausgefällt. Aus 50-proz. wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 134–135°. Eine Mischprobe des Esters mit dem direkt aus Dimethylamino-benzaldehyd und Essigsäure-methylester dargestellten »Kondensationsester« vom Schmp. 135–136° ergab keine Depression. Auch im Äußern stimmten die beiden Ester überein, nachdem der ursprünglich goldgelbe »Kondensationsester« mit Tierkohle umkrystallisiert worden war.

Ein weiterer Teil der »Methylierungssäure« wurde mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schwach grünstichige, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 78–79°. Der weiter oben beschriebene Äthylester der Dimethylamino-zimtsäure war ursprünglich goldgelb gefärbt, nahm aber nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ebenfalls eine hellgelbe Farbe an; er schmolz dann bei 76–78°. Die Mischprobe beider Äthylester zeigte den Schmp. 77–78°.

Tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer Ester.

	Farbe und Aussehen	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Mischprobe
1. Methylierungssäure	hellgelbe Blättchen	220–221°	} 220–221°
2. Kondensationssäure	hellgelbe Blättchen	220°	
Methylester von 1.	hellgelbe Blättchen	134–135°	} 134–135°
Methylester von 2.	hellgelbe Blättchen	135–136°	
Äthylester von 1.	{ schwach grünstichige hellgelbe Blättchen	{ 78–79°	} 77–78°
Äthylester von 2.	{ schwach grünstichige hellgelbe Blättchen	{ 76–78°	

Bevor uns die Methylierung der freien *p*-Amino-zimtsäure ein eindeutiges, positives Resultat ergab, wurden verschiedene Methylierungsversuche mit dem Methylester der *p*-Amino-säure angestellt. Die Methylierung mit Jodmethyl und Alkali gelang auch hier; sie ging im allgemeinen bis zum quaternären Ammoniumjodid. Da aber das Methylierungsprodukt nicht einheitlich war, vielmehr aus einem Gemisch des Esters $J.(H_3C)_3N.C_6H_4.CH:CH.COOC_2H_5$ und der Säure $J.(H_3C)_3N.C_6H_4.CH:CH.COOH$ bestand, so wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Reaktion abgesehen und die Amino-zimtsäure selbst am Stickstoff methyliert. Hierüber ist oben berichtet worden.

b) Trimethylbetain
der *trans*-*p*-Amino- α -brom-zimtsäure.

1. *trans*-*p*-Dimethylamino- α -brom-zimtsäure-methylester.

L. Weil¹⁾ hat diesen Ester über das Dibromid des *p*-Dimethylamino-zimtsäure-methylesters dargestellt. Auch wir erhielten die gesuchte Verbindung aus dem Dimethylamino-zimtsäure-ester, doch weichen unsere Beobachtungen wesentlich von denen von L. Weil ab. 10 g des Esters wurden, gelöst in Chloroform, unter Kühlung und ständigem Schütteln allmählich mit 7.6 g Brom versetzt. Die Flüssigkeit blieb klar und nahm einen grünlich gelben Ton an. Beim Verdunsten des Chloroforms im verdunkelten Vakuum-Exsiccator über Paraffin hinterblieb in Gegensatz zu den Versuchsergebnissen von L. Weil, nach denen ein öliges, bald fest werdendes Dibromid entsteht, ein gelber, zäher Sirup von honigartiger Konsistenz, der nicht zum Erstarren zu bringen war. Trotz zahlreicher, abgeänderter Versuche haben wir das feste Dibromid nie erhalten. Es gelang uns aber den Sirup in den gesuchten Monobromester überzuführen, und zwar dadurch, daß wir seine Eisessig-Lösung 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzen und nach dem Erkalten mit Wasser versetzten. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol prächtige, glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 96° gab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 7 g, an umkrystallisiertem Ester 4 g. Auch L. Weil gibt den Schmp. des Esters zu 96° an.

Probe 1: 0.1605 g Sbst.: 0.1038 g Ag Br. — 0.1475 g Sbst.: 0.0951 g Ag Br. — Probe 2: 0.1003 g Sbst.: 0.0688 g Ag Br.

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. Br 28.17. Gef. Br 1) 27.52, 27.53, 2) 29.19.

Auch bei L. Weil ergeben sich Abweichungen vom theoretischen Wert.

2. *trans*-*p*-Dimethylamino- α -brom-zimtsäure.

Eine Lösung des entsprechenden Methylesters in konz. Salzsäure wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dann wurde das Auflösen und Eindampfen noch einmal wiederholt, das Reaktionsprodukt in wäßrigem Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Es fielen gelbgrüne Krystalle aus (Ausbeute 0.6 g), die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Die reine Säure bildet grüngelbe Blättchen vom Schmp. 175—176°, die in wäßrigem Ammoniak gelb, in Salzsäure farblos löslich sind. Bei längerem Aufbewahren zersetzen sich die Kry-

¹⁾ L. Weil, M. 29, 903 [1908].

stalle; sie werden dann schon bei 170° weich, ohne bei weiterem Erhitzen eine klare Schmelze zu geben.

0.1431 g Sbst.: 0.0993 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.53.

L. Weil hat ihre »*p*-Dimethylamino- β -brom-zimtsäure« durch Verseifen des Methylesters mit alkoholischem Kali dargestellt. Sie gibt als Schmelzpunkt der Säure 165° an; den Bromgehalt hat sie zu 27.6% gefunden.

3. *trans-p*-Dimethylamino- α -brom-zimtsäure-methylester-Jodmethylester.

Ein Gemisch von 2 g des Esters mit überschüssigem Jodmethyl wurde im Einschmelzrohr 20 Stdn. auf 100° (im Dampftopf) erhitzt. Dann wurde das nicht verbrauchte Jodmethyl abgedampft und der Rückstand (3.1 g) vom Schmp. $166\text{--}167^{\circ}$ aus Alkohol umkrystallisiert. Prächtig glänzende, hellgelbe Blättchen vom Schmp. $171\text{--}172^{\circ}$, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und mit konz. H_2SO_4 eine starke Jodreaktion geben. Die wäßrige Lösung des Jodmethylesters gibt mit wäßriger Überchlorsäure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag des Perchlorats der Reihe.

0.1422 g Sbst. (im Einschmelzrohr mit rauch. Salpetersäure und Silbernitrat zersetzt): 0.1405 g AgBr + AgJ.

$C_{13}H_{17}O_2NBrJ$. Ber. Br + J 48.59. Gef. Br + J 48.37.

0.2045 g Sbst. (in wäßriger Lösung bei Wasserbad-Temperatur mit $AgNO_3 + HNO_3$ umgesetzt): 0.1146 g AgJ.

Ber. J 29.81. Gef. J 30.29.

4. *trans-p*-Amino- α -brom-zimtsäure-trimethylbetain, $^+(H_3C)_3N.C_6H_4.CH:CBBr.CO.O^-$

Eine wäßrige Lösung von 1.6 g des Jodmethylesters wurde 5 Stdn. auf einer Schüttelmaschine mit feuchtem Silberoxyd, dargestellt aus 1.2 g $AgNO_3$ und 0.4 g KOH, gut durchgeschüttelt. Das Filtrat des gelben Jodsilber-Niederschlags wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeeengt; beim Erkalten fielen lange, farblose Nadeln des gesuchten Betains aus. Die Ausbeute betrug $0.7\text{ g} = 76\%$ der Theorie.

Das aus seiner konz. wäßrigen Lösung mit Alkohol umgefällte Betain wird bei $218\text{--}219^{\circ}$ weich und schmilzt unter Zersetzung bei 222° . Es ist fast unlöslich in absol. Alkohol, löst sich aber gut in gewöhnlichem Alkohol, leicht in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert gegen blaues wie rotes Lackmuspapier neutral; mit wäßriger Überchlorsäure gibt sie einen fast quantitativen Niederschlag von farblosen, glänzenden Blättchen des Perchlorats der Reihe.

Analysiert wurde eine über P_2O_5 im Vakuum-Exsiccator getrocknete Betainprobe, die aus einem Dimethylamino-brom-zimtsäure-methylester mit 29.19% Brom stammte. Das Betain enthielt 29.02% Brom, hatte also fast den gleichen Bromgehalt wie der isomere Ester. Der theoretische Bromwert ist 28.17%.

0.1075 g Betain: 0.0733 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. Br 28.17. Gef. Br 29.02.

Eine neu dargestellte Betainprobe besaß einen etwas niedrigeren Bromgehalt.

0.1016 g Sbst.: 0.0685 g AgBr.

Gef. Br 28.69.

5. Salzsaurer Salz des Betains,

$[(H_3C)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot COOH]Cl$.

Beim Erkalten der heißen, auf dem Wasserbad etwas eingengten Lösung des Betains in konz. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen, verfilzten Nadelchen aus; sie werden auf Ton über Natronkalk getrocknet. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bei 205° wird es braun, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen.

0.1166 g Sbst. gaben beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Salzes mit $AgNO_3$, dann mit HNO_3 0.0502 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_2NClBr$. Ber. Cl 10.94. Gef. Cl 10.66.

6. Bromwasserstoffsaurer Salz des Betains.

Die Lösung des Betains in wäßriger Bromwasserstoffsäure wurde auf dem Wasserbad eingengt. Beim Erkalten Abscheidung prächtiger, farbloser Nadelchen, die im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk getrocknet wurden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; es wird bei 190° braun, schmilzt aber bis 250° noch nicht.

0.1109 g Sbst. gaben bei der Bestimmung des ionogenen Broms 0.0569 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_2NBr_2$. Ber. (für 1 Br-Atom) Br 21.92. Gef. Br 21.84.

c) Trimethylbetain der *trans-p*-Amino- α -chlor-zimtsäure.

1. *trans*- α -Chlor-zimtsäure (X).

Nach den Angaben von C. Liebermann und H. Finkenbeiner¹⁾ (Methode Erlenmeyer) wurde zunächst die Zimtsäure in die α,β -Dichlor-hydrozimtsäure übergeführt. Die Ausbeute an roher Säure betrug etwa 92% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bildete sie feine farblose

¹⁾ B. 28, 2235 [1895].

Kryställchen vom Schmp. 167°. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Dichlor-hydrozimtsäure und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur reinen *cis*- und *trans*- α -Chlor-zimtsäure geschah im wesentlichen nach der Vorschrift von Sudborough und James¹⁾ (Trennung der beiden Säuren mit Hilfe der Bariumsalze). Wir erhielten aus 55 g Dichlor-hydrozimtsäure etwa 38 g an α -Chlor-zimtsäuren-Gemisch; die Ausbeute an der *trans*-Säure betrug 20–30 g.

Die reine, aus heißem Wasser umkrystallisierte *trans*-Säure bildete farblose Nadelchen vom Schmp. 139°; die isomere, ebenfalls aus heißem Wasser umkrystallisierte *cis*-Säure (XI.) bestand aus glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 112–114°.

2. *trans*-*p*-Nitro- α -chlor-zimtsäure (XII.)²⁾.

5 g *trans*- α -Chlor-zimtsäure wurden in kleinen Mengen bei Zimmertemperatur in 75 ccm rauchender Salpetersäure eingetragen und die klare dunkelbraune Lösung auf Eis gegossen. Der weiße, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 5 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: Schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 220–221°.

Die *cis*- α -Chlor-zimtsäure gibt beim Nitrieren eine Nitrosäure (XIII.) vom Schmp. 152–153° (asbestartige, fast weiße Nadelchen)³⁾.

3. *trans*-*p*-Amino- α -chlor-zimtsäure (XIV.)⁴⁾.

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 18 g Ferrosulfat in 75 ccm Wasser die Auflösung von 2 g der Nitro-chlor-zimtsäure in 160 ccm konz. heißem Ammoniak. Das Reaktionsgemisch wird erst braun, dann schwarz. Man erwärmt nach 10 Min. auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Es fällt ein hellgelber, oder auch durch Eisengehalt braun gefärbter Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen, in verd. Salzsäure gelöst und durch Natriumacetat wieder ausgefällt wird. Die Ausbeute an umgefällter Amino-säure von gelber Farbe betrug im Maximum 1.2 g, sie war aber mehrfach, trotzdem anscheinend die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten wurden, weit geringer.

Die Amino-säure färbt sich bei 219° braun, schmilzt aber bis 250° nicht; sie löst sich glatt in wäßrigem Ammoniak und in wäß-

¹⁾ Soc. 89, 107 [1906].

²⁾ Siehe hierzu auch P. Pfeiffer, B. 47, 1759 [1914].

³⁾ P. Pfeiffer, B. 47, 1765 [1914].

⁴⁾ s. a. P. Pfeiffer, B. 47, 1762 [1914].

riger Salzsäure. Sie in größerer Menge durch Umkrystallisieren völlig rein zu erhalten, gelang nicht, sie wurde daher zur näheren Charakterisierung in ihren Methylester verwandelt.

Zur Esterifizierung schlämmt man 2 g der Amino-säure in 20 ccm Methylalkohol auf und leitet in die Flüssigkeit unter Erhitzen auf dem Wasserbad trockenen Chlorwasserstoff ein. Die Amino-säure löst sich allmählich mit rötlicher Farbe auf, dann fallen in wachsender Menge gelbliche Krystalle aus, die durch Waschen mit wäßrigem Ammoniak von nicht veresterter Amino-säure und von adhärerendem und gebundenem Chlorwasserstoff befreit werden. Ausbeute 1.2 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 123^0 , die fast unlöslich in Wasser sind, sich aber in Alkohol und wäßriger Salzsäure gut lösen.

Beim Eindampfen der Lösung des Esters in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man ein farbloses Salz, das im wesentlichen aus dem salzsauren Salz der *trans-p*-Amino- α -chlor-zimtsäure besteht; es ist in wäßrigem Ammoniak fast völlig löslich.

0.1281 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_2NCl$. Ber. Cl 16.77. Gef. Cl 16.84.

4. *trans-p*-Amino- α -chlor-zimtsäure-trimethylbetain (XV.).

Darstellung des Betain-Hydrochlorids,
 $[(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CCl \cdot COOH]Cl$.

Man versetzt 7.2 g *trans-p*-Amino- α -chlor-zimtsäure mit wenig Methylalkohol, gibt 20 g Jodmethyl und 4.8 g Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, hinzu und überläßt das Gemisch, nachdem man gut umgeschüttelt hat, im Einschmelzrohr bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Der ursprünglich schwer bewegliche dicke Krystallbrei wird von Tag zu Tag dünnflüssiger, die Säure geht allmählich in Lösung, und es scheiden sich gelblich braune Krystalle aus. Nach etwa 12 Tagen befindet sich im Rohr ein krystallinischer Bodensatz, überschichtet von einer klaren, rotbraunen Flüssigkeit.

Die Krystalle, die im wesentlichen aus Tetramethyl-ammoniumjodid bestehen¹⁾, werden abfiltriert; das Filtrat läßt man an der Luft teilweise eindunsten, dann befreit man es von geringen harzigen Abscheidungen und versetzt es mit konz. Salzsäure, worauf in reichlicher Menge rohes Betain-Hydrochlorid in bräunlich gelben Krystallen ausfällt. Zur Entfernung von beigemengten anorgani-

¹⁾ Sie sind aus den Ammoniumsalzen entstanden, die in geringer Menge der umgefällten Amino-säure beigemengt sind.

schen Salzen wird das Hydrochlorid zunächst aus heißer konz. Salzsäure umkrystallisiert; dann werden die so erhaltenen gelben Krystalle, die immer noch nicht ganz aschefrei und etwas jodhaltig sind, in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt (es entweichen violette Joddämpfe) und dann mit konz. Salzsäure versetzt. Das Chlorid fällt jetzt in fast farblosen, schwach gelblichen Nadelchen aus, die nur noch Spuren von Asche enthalten¹⁾; sie werden einige Tage lang neben Natronkalk getrocknet. Die Krystalle sind spielend leicht löslich in Wasser; gegen 170° werden sie dunkel, gegen 200° weich, bei 250° sind sie noch nicht geschmolzen.

Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag; auch auf Zusatz von Natriumacetat bleibt die (angesäuerte) Salz-Lösung klar. Es kann also weder das Chlorhydrat eines alkylierten Amino-zimtsäure-methylesters noch das Salz einer mono- oder dimethylierten Amino-zimtsäure vorliegen; diese Verbindungen hätten unbedingt Niederschläge gegeben.

Bestimmung des ionogen gebundenen Chlors: Man gibt zur wäßrigen Lösung des Salzes zunächst Silbernitrat, dann Salpetersäure und erwärmt auf dem Wasserbad.

0.0897 g Sbst.: 0.0486 g AgCl.

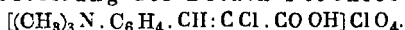
$C_{12}H_{16}O_2NCl_2$. Ber. Cl 12.85 (für 1 Chloratom). Gef. Cl 13.40.

Bestimmung des Gesamtchlorgehalts: Zersetzung der Substanz mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr.

0.1059 g Sbst.: 0.1120 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_2NCl_2$. Ber. Cl 25.70 (für 2 Chloratome). Gef. Cl 26.16.

Darstellung des Betain-Perchlorats,



Versetzt man die filtrierte Methylierungsflüssigkeit mit wäßriger 70-proz. Überchlorsäure, so fallen in reichlicher Menge schwach bräunliche, fast farblose Nadeln eines Perchlorats aus, die sich in der Wärme in der Mutterlauge lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisieren. Das Perchlorat ist in kaltem, reinem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in salzsäure-haltigem Wasser. Die salzsäure-haltige Lösung gibt auf Zusatz von Natriumacetat keinen Niederschlag — ein Zeichen, daß nicht das Salz einer mono- oder dimethylierten Amino-chlor-zimtsäure vorliegen kann; auf Natriumacetat-Zusatz hätte sich unbedingt die freie Aminosäure abscheiden müssen. Daß es sich auch nicht um das Perchlorat des Methylesters einer Aminosäure handeln kann, zeigt die Tatsache, daß die wäßrige Aufschlammung des Salzes mit Ammoniak eine klare, gelbe Lösung gibt; ein Amino-säure-ester der Zimtsäure-Reihe ist in wäßrigem Ammoniak unlöslich.

¹⁾ Sollten sie noch aschehaltig sein, so wird das Umfällen mit konz. HCl wiederholt.

Es muß sich also bei unserem Salz um das Perchlorat des gesuchten Betains handeln. Die Chlorwerte des einige Tage neben Natronkalk getrockneten Salzes sind, bedingt durch einen geringen Aschegehalt, etwas zu hoch. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel verpufft das Salz.

Analyse zweier Substanzproben: 1. 0.1330 g Sbst.: 0.1152 g AgCl. — 2. 0.1733 g Sbst.: 0.1586 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_6NCl_2$. Ber. Cl 20.86. Gef. Cl 1) 21.42, 2) 22.64.

Um reines Perchlorat darzustellen, geht man von dem freien Betain aus. Man versetzt die wäßrige Lösung des Betains mit 70-proz. wäßriger Überchlorsäure, filtriert die in reichlicher Menge abgeschiedenen, farblosen Blättchen ab und trocknet sie mehrere Tage im Vakuum-Exsiccator neben Natronkalk. Das Perchlorat färbt sich zwischen 230° und 240° braun und sintert zwischen 250° und 253° zusammen, ohne bis 280° klar zu schmelzen oder sich explosionsartig zu zersetzen. Beim Erhitzen des Perchlorats auf dem Platinspatel tritt zunächst Schmelzen und dann starkes Verpuffen ein.

0.1313 g Sbst. (aschefrei): 0.1126 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_6NCl_2$. Ber. Cl 20.86. Gef. Cl 21.21.

Darstellung des freien Betains.

Man schüttelt eine wäßrige Lösung von 1 g des möglichst weitgehend gereinigten salzsauren Betains mehrere Stunden mit feuchtem Silberoxyd, dargestellt aus 1.2 g Silbernitrat und 0.4 g Kali. Dann filtriert man vom unveränderten Silberoxyd und dem Chlorsilber ab, und läßt das Filtrat im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium bis zur Trockene eindunsten. Den krystallinischen grauen Rückstand löst man in 50-proz. wäßrigem Alkohol, filtriert einen grauen Schlamm ab und dampft das Filtrat bis fast zur Trockene ein. Es hinterbleibt eine krystallinische farblose Masse, die auf Ton abgepreßt und mehrere Tage lang im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Das Betain bildet farblose Nadelchen, die sich leicht in Wasser und gewöhnlichem Alkohol lösen; die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. In Äther und absol. Alkohol ist das Betain sehr schwer löslich. 70-proz. wäßrige Überchlorsäure fällt aus der wäßrigen Betainlösung reines Perchlorat in farblosen glänzenden Blättchen aus. Beim Erhitzen färbt sich das Betain gelb, dann braun und schmilzt gegen 252—256°.

1. 0.1515 g Sbst. (mit ganz geringem Aschegehalt): 0.0932 g AgCl.

2. 0.0643 g Sbst. (nahezu aschefrei): 0.0384 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_5NCl$. Ber. Cl 14.81. Gef. Cl 1) 15.22, 2) 14.77.

Karlsruhe, Chem. Institut d. Techn. Hochschule, März 1922.