

entsprechen dem des trimeren  $\beta$ -Indanon-peroxydes; nach der Mol.-Gew.-Bestimmung (ber. 889.0, gef. 876, 907 in Benzol) handelt es sich jedoch offenbar um ein Hexameres.

### Umlagerung zum 3-Oxo-isochroman

Es wurden je eine Probe des Monomeren, Trimeren und Hexameren unter den gleichen Bedingungen mit dest. Wasser (A) 1 Stde. auf 80–90° erwärmt, filtriert und abgekühlt, ferner mit  $n$   $H_2SO_4$  (B) und ebenso 25-proz. Natronlauge (C) in der früher geschilderten Weise<sup>2)</sup> behandelt. Die Ausbeuten an Oxo-isochroman und Homophthalsäure sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Versuchsgruppe	Menge des jeweil. Peroxyds (g)	Ausb. an Isochromanon	Ausb. an Homophthalsäure
A	Mon. 1	0 g	0 g
	Trim. 2	0 g	0 g
	Hex. 0.5	0 g	0 g
B	Mon. 1	0.03 g (3%)	0 g
	Trim. 2.5	0.05 g (2%)	0.02 g (1%)
	Hex. 0.8	(1%)	0 g
C	Mon. 1.5	0.5 g (33%)	0.05 g (3%)
	Trim. 3	0.55 g (18%)	0.13 g (4%)
	Hex. 0.8	0.13 g (17%)	0.03 g (4%)

### 19. Erich Strack und Fritz Hentsch: Notiz über einige Ester des $\beta$ -Homobetains

[Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Leipzig]  
(Eingegangen am 7. August 1950)

$\beta$ -Homobetainester sind vorteilhaft aus  $\beta$ -Halogen-propionsäure-estern und Trimethylamin in Methanol darzustellen. Die Art des Lösungsmittels und des Halogens bestimmen die Reaktionsweise wesentlich. Als Testsubstanz für die biologische Bestimmung von Trimethylbetainen ist das  $\beta$ -Homobain-methylester-perchlorat auf Grund seiner Eigenschaften gut brauchbar. Schmelzpunkte von Betainestersalzen werden von der Glassorte der Capillare beeinflußt.

Zur quantitativen Bestimmung von Trimethylbetainen, z. B. aus tierischen Gewebeextrakten, kann man die Reizkraft ihrer Methylester auf isolierte Organe wie Froschherz und den sehr geeigneten *musculus rectus abdominis* des Frosches ausnutzen. Das Bestimmungsverfahren, das dem des Acetylcholins ähnlich ist, ist spezifisch<sup>1)</sup>. Man kann mit ihm je nach Reizkraft noch  $\gamma$ -Prozente messen, indem man die von den Methylestern am Muskel ausgelösten Kontraktionen mit den durch bekannte Reizstoffmengen verursachten vergleicht. Aus ihnen wird die Trimethylbainmenge errechnet. Voraussetzung für die Bestimmungen ist ein Reizstoff als Vergleichssubstanz, der geeignet und gut durchforscht ist. Er soll möglichst gleichartig wie die zu bestimmenden Betain-Derivate wirken, soll eindeutige und reproduzierbare Werte ergeben, haltbar, handlich und leicht zugänglich sein. Aus einer Reihe durchgeprüfter Betaine

<sup>1)</sup> E. Strack u. K. Försterling, Ztschr. physiol. Chem. 277, 74 [1942], 285, 207 [1950].

schien das  $\beta$ -Homobetain ( $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat) als breit verwendbare Grundverbindung geeignet<sup>2)</sup>, das in seinen Estern eines der höchstaktiven körpereignen Trimethylbetaine ist. Im folgenden sind seine Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylester – im weiteren als „Betainester“ bezeichnet – dargestellt und charakterisiert.

$\beta$ -Homobetainester können sowohl durch Permethylieren von  $\beta$ -Alanin als auch durch Umsetzen der Halogenpropionsäuren bzw. deren Ester mit Trimethylamin leicht dargestellt werden. Das erste Verfahren ergibt gute Ausbeuten, wenn man mit Formaldehyd erhitzt und mit Dimethylsulfat nachmethyliert. Die Reindarstellung der gewünschten Ester ist aber umständlich, weil die Nebenprodukte schwierig abzutrennen sind. Gleiche Mängel hat die von J. Weiss<sup>3)</sup> beschriebene Umsetzung von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Trimethylamin in Wasser, die wir auch von  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-propionsäure ausgehend erfolgreich durchführten, um das Betain dann zu verestern. Als am besten geeignet erwies sich das Verfahren nach R. Willstätter<sup>4)</sup>, Halogen-propionsäureester mit Trimethylamin umzusetzen.

Über dieses Verfahren sind im Schrifttum Widersprüche zu finden. R. R. Renshaw und H. T. Hotchkiss<sup>5)</sup> erhielten bei der Darstellung ähnlicher Betaine aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-Verbindungen in Toluol nur zum Teil die gewünschten Produkte. Hier war maßgeblich die Struktur der Halogenfettsäuren, ohne daß sichere konstitutionelle Beziehungen sichtbar wurden. Wir untersuchten nunmehr den Einfluß des Lösungsmittels und des Halogens. In Alkoholen (meist benutzten wir Methanol) entstanden bei den Umsetzungen nach Willstätter nachweisbar nur Betainester. In flüssigem Trimethylamin wurde aus den Halogenestern Halogenwasserstoff abgespalten, und es fand sich nur Trimethylammoniumsalz. In Toluol verhielten sich die Brom- und Jodester ebenso, während sich beim  $\beta$ -Chlor-propionsäureester allein Betainester, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, nachweisen ließ. In Äther entstanden etwa gleiche Anteile Betainester und Trimethylammoniumhalogenid, bei fast völliger Umsetzung des Ausgangesters.

Demzufolge sind für jeden der Stoffe beide Arten der Umsetzung möglich; sie laufen bei jedem Ansatz wohl auch nebeneinander ab. Maßgeblich für die entstandenen Endprodukte war bei unseren Versuchen das Lösungsmittel, das in noch nicht übersehbarer Weise seinen Einfluß ausübt. Eine alleinige Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte durch wechselnde Löslichkeiten der Endprodukte erklärt die Ergebnisse nicht genügend. Daß die Art des Halogens nicht unbeteiligt ist, erweist die Umsetzung in Toluol.

Vergleicht man die Umsetzungsneigung der 3 Halogen-propionsäureester, so bestätigt sich die alte Regel, daß sie mit steigendem Atomgewicht des Halogens größer wird, gleichgültig, ob Betain oder Trimethylammonium-halogenid als Endprodukt entsteht (s. Tafel 1). Die Unterschiede in der Ausbeute sind z. Tl. erheblich. In Methanol als Lösungsmittel führen alle 3 Halogen-propionsäureester zu befriedigenden Ausbeuten an Betainester. Auch die höheren Betainester können in Methanol synthetisiert werden, wie auch ihre Salze aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden können, ohne daß Umesterungen ein-

<sup>2)</sup> F. Hentsch, Dissertat. Leipzig, 1950. <sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. 228, 190 [1890].

<sup>4)</sup> B. 35, 584 [1902]. <sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2698 [1926].

treten. Die Verwendung von Methanol erleichtert die Synthese und die Reindarstellung wesentlich. Letztere ist bei Wunsch nach hoher Ausbeute zum Teil recht langwierig und verlangt für fast jede der Verbindungen besondere Maßnahmen.

Tafel 1. Umsetzung von  $\beta$ -Halogen-propionsäuren und deren Estern mit Trimethylamin in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungs- mittel	Halogenpropionsäure- bzw. Ester + Trimethylamin (= Tri) 1 : 1.5	Basische Reaktions- endprodukte	Reakt.-Zeit, in der sicht- bare Kristall- bildung endet	Ausb. nach 24 Stdn. Reakt.-Zeit in % v. Propionsäure- Derivat
Wasser	$\beta$ -Chlor-propionsäure $\beta$ -Brom-propionsäure	Betain „	6 Stdn. 6 Stdn.	89% 93%
Methanol	$\beta$ -Chlor-propionsäure-methylester $\beta$ -Brom-propionsäure-äthylester $\beta$ -Jod-propionsäure-methylester	Betainester „ „	15 Stdn. 1 Stde. ½ Stde.	84% 91% 95%
Toluol	$\beta$ -Chlor-propionsäure-methylester $\beta$ -Brom-propionsäure-äthylester $\beta$ -Jod-propionsäure-methylester	Betainester Tri-HBr Tri-HJ	24 Stdn. 1 Stde. 1 Stde.	1-2% 68% 94%
Ather	$\beta$ -Chlor-propionsäure-methylester	Betainester + Tri-HCl	6 Stdn.	~50% ~50%
Trimethyl- amin	$\beta$ -Chlor-propionsäure-methylester	Tri-HCl	4 Stdn.	17%

Da die freien Betainester unbeständig sind, müssen sie als Salze verwendet werden. Hier war nun ein Salz zu finden, das den chemischen, biologischen und technischen Anforderungen gerecht wird. Die bei der Synthese anfallenden Halogenide sind biologisch sehr brauchbar, zeigen aber technische Mängel. Die Chloride sind stark hygrokopisch und deshalb unhandlich. Die Bromide sind ebenfalls noch etwas hygrokopisch und schon oxydationsempfindlich. Die Jodide sind zwar nicht mehr hygrokopisch, aber sehr empfindlich gegen oxydative Einflüsse.

Am geeignetsten erwiesen sich schließlich die Perchlorate. K. A. Hofmann<sup>6)</sup> empfahl sie zur Isolierung quartärer Basen. Unsere Perchlorate sind luftbeständig, in Substanz haltbar, als Betainester wenig löslich und für die biologischen Prüfungen brauchbar. Sie sind aus den Halogeniden leicht darzustellen. Das schließlich als Testsubstanz gewählte  $\beta$ -Homobetain-methylester-perchlorat wird dargestellt, indem die methanolische Reaktionslösung von  $\beta$ -Chlor-propionsäure-methylester und Trimethylamin mit Perchlorsäure versetzt wird.

Die Chloroaurate, Chloroplatinate und Reineckate sind typische und schwerlösliche Salze. Auch Zwischenisolierungen als Phosphorwolframate sind bei Fällbarkeiten von 1 : 30000 möglich.

Neben der Haltbarkeit des festen Salzes ist bei biologisch verwendeten Vergleichsstoffen die in Vorrats- und Prüflösungen von Bedeutung. Die Halogenide und Perchlorate der Homobetainester sind in schwach saurer Lösung sehr gut, in starker saurer mäßig, in alkalischer Lösung nicht beständig. Bei der quantitativen biologischen Bestimmung ist diese erhebliche  $p_H$ -abhängige Zersetzung wegen des wechselnden Gewebs- $p_H$  sowie wegen

<sup>6)</sup> B. 43, 2624 [1910], 44, 1766 [1911].

der verschiedenen Prüflösungen und der unterschiedlichen Prüfzeit an den einzelnen Organen wichtig. Über sie wird an anderer Stelle eingehend berichtet werden. Im alkalischen Mittel tritt neben der Esterspaltung eine weitere Zersetzung auf, die sich durch einen starken isonitriolähnlichen Geruch kenntlich macht. Bei der trockenen Schmelze zerfallen die Betainestersalze in Trimethylammoniumsalz und flüchtige, aromatisch riechende Ester.

Die Labilität der C—N-Bindung macht sich auch bei Bestimmung der Schmelzpunkte bemerkbar. Schmelzpunktscapillaren aus gewöhnlichem Glas lassen die Stoffe unregelmäßig und stets tiefer schmelzen als solche aus Jenaer Glas. Die Differenzen prägen sich mit dem höheren Schmelzpunkt kräftiger aus. So weisen die höher schmelzenden Perchlorate Unterschiede von mehr als 30° auf. Vermutlich ist die Alkaliabgabe der Gläser an dieser Wirkung schuld, die entweder den Zerfall katalytisch beschleunigt oder Anionen-Anteile bindet und die Betainester zerfallsbereiter macht. Unstimmigkeiten im Schmelzpunkt ähnlicher Basen finden sich immer wieder im Schrifttum. Sie mögen in Nichtbeachtung der Glassorte begründet sein. Mit dem Ansteigen der Kettenlänge der Alkohole fallen die Schmelzpunkte meist. Jedoch gilt diese Regel nicht streng (s. Tafel 2).

Tafel 2. Schmelzpunkte der  $\beta$ -Homobetainestersalze

	Br <sup>⊖</sup>	J <sup>⊖</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	PtCl <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	Reineckat <sup>⊖</sup>
Methylester ....	177°	197°	220°	169°	211°	152°
Äthylester ....	188°	178°	123°	134°	224°	160°
<i>n</i> -Propylester ..	156°	179°	139°	87°	230°	157°
<i>n</i> -Butylester ....	124°	146°	138°	83°	220°	151°

#### Beschreibung der Versuche

Darstellung der  $\beta$ -Homobetainester: Die Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butylester der  $\beta$ -Chlor-,  $\beta$ -Brom-,  $\beta$ -Jod-propionsäure werden nach den Angaben der Literatur dargestellt. Sie werden mit Trimethylamin im Verhältnis 1 : 1.5 umgesetzt. Die Ansätze (z. B. 10 g  $\beta$ -Chlor-propionsäure-methylester, 7 g Trimethylamin, 40 g Methanol) bleiben 24 Std. bei -5° stehen (z. Tl. rasche Kristallisation; über die Zeit, nach der die Kristalle sich nicht mehr sichtbar vermehren, vergl. Tafel 1). Man engt dann i. Vak. zur Entfernung des Trimethylamins ein, löst heiß in Methanol, kühlt und saugt die Kristalle ab. Weitere Fraktionen erhält man durch Ätherzusatz zum Filtrat. Aus warmem Methanol oder Äthanol unter Ätherzusatz kristallisieren reine Halogenide. Die Chloride der höheren Betainester bleiben vielfach schmierig. Die Bromide und die Jodide kristallisieren gut aus Alkoholen. Die Lösungsmittel müssen jedoch völlig frei von oxydierenden Stoffen sein (Destillation über Eisen(II)-sulfat). Auch beim Stehen an Licht und Luft verfärben sie sich gelb bis braun und blassen mit der Zeit an biologischer Wirksamkeit ein.

Die Perchlorate werden erhalten, indem die Syntheseansätze i. Vak. vom Trimethylamin befreit, wieder in Methanol gelöst und mit 60–70-proz. Perchlorsäure versetzt werden. Es fällt ein Kristallbrei, der sich beim Abkühlen vermehrt. Die Perchlorate werden aus Wasser, Methanol oder Äthanol umkristallisiert. In Aceton sind sie z. Tl. sehr leicht löslich. Bei Darstellung der Perchlorate sind die leicht zugänglichen Chloride gut brauchbar, da sie nur als gelöste Zwischenstufe in Erscheinung treten. Die Löslichkeit der Betainester-perchlorate in Wasser ist gegenüber derjenigen der Perchlorate des Betains erheblich kleiner. 100 ccm gesätt. wäbr. Lösung von 18° enthalten 20.6 g  $\beta$ -Homobetain-perchlorat, aber nur 4.3 g  $\beta$ -Homobetain-methylester-perchlorat bzw. 1.5 g  $\beta$ -Homobetain-butylester-perchlorat.

Die Chloroaurate, Chloroplatinate und Reineckate werden aus den Chloriden und Perchloraten dargestellt. Die Chloroaurate und Chloroplatinate müssen aus genügend salzsaurer Lösung gefällt und umkristallisiert werden. Sie geben z. Tl. atypische chlorwasserstoffärmere Derivate.

**Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure:** In 5-proz. Schwefelsäure werden steigende Verdünnungen der Betainester hergestellt. Je 2 ccm davon werden mit 2 Tropfen 20-proz. Phosphorwolframsäure versetzt. Bei  $+2^\circ$  und bei  $+18^\circ$  zeigte der Methylester noch bei einer Verdünnung von 1 : 30000 eine Trübung. Bei den anderen Betainestern bestanden ähnliche Fällbarkeiten.

**Bestimmung der Reaktionsprodukte und der Ausbeuten:** Ein Anteil der Reaktionslösung wird im Exsiccator getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Der Rückstand wird in schwach ammoniakal. Wasser mit Ammoniumreineckat gefällt; man erhält so den Betainester; aus dem Filtrat fällt beim Ansäuern das Betainreineckat. Beide werden als Chloroaurate identifiziert. Der Chloroformauszug wird verdampft, der Rückstand ist Trimethylammonium-halogenid. Es wird als Pikrat bestimmt, der Halogenwasserstoff mit  $\text{Ag}^\ominus$  nachgewiesen.

Die Analysen sind nach Pregl ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Jenaer Gebräuglasapparaten vorgenommen. Etwa  $30^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes wird in das heiße Bad eingetaucht, und die Temperatur je Min. um  $2^\circ$  gesteigert; die Schmelzpunkte sind korrigiert. Beim Schmelzen, z.B. des  $\beta$ -Homobetain-methylester-perchlorates, entweichen aromatisch-esterartig riechende Dämpfe, die Lackmus nicht verfärbten. Der Rückstand wird wieder fest und schmilzt nun erst oberhalb  $280^\circ$ ; es liegt Trimethylammonium-perchlorat vor, das in das Pikrat vom Schmp.  $216^\circ$  übergeführt wird.

#### Beschreibung der Salze

Die Chloride der  $\beta$ -Homobetainester sind stark hygroskopisch. Die höheren Esterchloride geben mit Alkoholen übersättigte Lösungen und schmierende Fällungen. In Äther sind sie unlöslich. Zusatz von Äther zur alkohol. Lösung erzeugt 2 Schichten. Mit zunehmendem Mol.-Gew. der Esteralkohole steigt die Löslichkeit in Aceton, aus dem sie kristallisiert erhalten werden können. Wegen ihrer schlechten Handlichkeit haben wir auf nähere Charakterisierung verzichtet.

#### Salze des $\beta$ -Homobetain-methylesters

**Perchlorat:** Aus Wasser und Methanol sechsseitige, farblose Prismen, die büschelförmig angeordnet sind. Bei  $220$ – $221^\circ$  klare Schmelze, die sich langsam zersetzt. In kaltem Wasser und Methanol schwer, in Aceton gut, in Äther nicht löslich.

$[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}]\text{ClO}_4$  (245.7) Ber. C 34.22 H 6.57 N 5.70 Gef. C 34.59 H 6.70 N 5.77.

**Chlorid:** Bei  $189^\circ$  klare Schmelze, die sich allmählich zersetzt. (Lit.:  $180$ – $190^\circ$ <sup>7</sup>).

**Bromid:** Aus Methanol große rechteckige, hygroskopische, farblose Tafeln, die aus Platten zusammengesetzt sind; aus Methanol + Äther flitterartige Blättchen, aus Äthanol zarte Prismen. Bei  $177$ – $178^\circ$  klare Schmelze, dabei Zersetzung. In Wasser, Methanol und Äthanol sehr gut, in Aceton sehr schwer, in Äther nicht löslich.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr}$  (226.1) Ber. C 37.18 H 7.14 N 6.20 Gef. C 37.66 H 7.39 N 6.23.

**Jodid:** Schmp. unter langsamer Zersetzung bei  $197^\circ$ ; (Lit.:  $191$ – $192^\circ$ <sup>4</sup>).

**Chloroaurat, Chloroplatinat, Reineckat** sind bekannt<sup>7</sup>.

#### Salze des $\beta$ -Homobetain-äthylesters

**Perchlorat:** Aus Wasser und Äthanol flitterartige Blättchen, die sich nach 1–2 tätig. Stehen in kleine, oft miteinander verwachsene, farblose Prismen umwandeln. Bei  $123^\circ$  klare Schmelze, die sich langsam zersetzt. In kaltem Wasser und Äthanol schwer, in Aceton sehr gut, in Äther nicht löslich.

$[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}]\text{ClO}_4$  (259.7) Ber. C 37.00 H 6.99 N 5.40 Gef. C 37.21 H 6.95 N 5.59.

**Bromid:** Aus Methanol und Äthanol kleine hygroskopische, farblose Prismen. Aus Äthanol + Äther flitterartige Blättchen bei konzentrierter, zierliche prismatische Säulen bei wenig konzentrierter Lösung; Schmp.  $188$ – $190^\circ$  (Zers.). In kaltem Wasser, Methanol und Äthanol sehr gut, in Aceton schwer, in Äther nicht löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$  (240.2) Ber. C 40.01 H 7.52 N 5.84 Gef. C 39.84 H 7.45 N 5.57.

<sup>7</sup>) E. Strack u. K. Försterling, B. **76**, 14 [1943].

**Jodid:** Aus warmem Äthanol und Äthanol + Äther nadeldünne, prismatische, farblose rosettenartig angeordnete Säulen vom Schmp. 178° (unter Gelbfärbung und Aufschäumen). In kaltem Wasser gut, in kaltem Methanol und Äthanol mäßig, in Aceton schwer, in Äther nicht löslich.

$[C_8H_{18}O_2N]J$  (287.2) Ber. C 33.46 H 6.32 N 4.88 Gef. C 33.42 H 6.59 N 5.03.

**Chloroaurat:** Aus warmem Äthanol beim Abkühlen unregelmäßige, goldgelbe Blättchen. Bei 134° klare goldgelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_8H_{18}O_2N]AuCl_4$  (499.3) Ber. Au 39.50 Gef. Au 39.21.

**Chloroplatinat:** Aus warmer verd. Salzsäure kleine, spitze, verwachsene, orange-farbene Prismen. Bei 224° Schmelze unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer, in Aceton und in Äther nicht löslich.

$[C_8H_{18}O_2N]_2PtCl_6$  (714.4) Ber. Pt 27.33 Gef. Pt 27.49.

**Reineckat:** Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Blättchen. Bei langsamem Erhitzen unter Violettfärbung bei etwa 154° Sintern und bei 273° Zersetzung. Im heißen Bad von 160° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_8H_{18}O_2N]C_4H_6N_6S_4Cr$  (478.6) Ber. N 20.02 Gef. N 20.14.

#### Salze des $\beta$ -Homobetain-*n*-propylesters

**Perchlorat:** Aus Wasser und Äthanol zierliche Kristallskelette, die tannenzweigähnlich aufgebaut und rosettenförmig gruppiert sind. Bei 139° klare Schmelze, die sich langsam zersetzt. In kaltem Wasser und Methanol schwer, in Aceton sehr gut, in Äther nicht löslich.

$[C_9H_{20}O_2N]ClO_4$  (273.7) Ber. C 39.49 H 7.37 N 5.12 Gef. C 39.45 H 7.07 N 5.34.

**Bromid:** Aus Methanol und Äthanol kleine, gedrungene, hygroskopische, farblose Prismen; desgl. aus Äthanol + Äther bei verdünnter, flitterartige Blättchen bei konzentrierter Lösung; Schmp. 156° (Zers.). In kaltem Wasser, Methanol und Äthanol sehr gut, in Aceton schwer, in Äther nicht löslich.

$C_9H_{20}O_2NBr$  (254.2) Ber. C 42.53 H 7.93 N 5.51 Gef. C 42.81 H 7.74 N 5.43.

**Jodid:** Aus Methanol und Äthanol + Äther zarte, lange, prismatische farblose Säulen oder dünne Blättchen. Bei 179–180° Schmelze unter Gelbfärbung und Aufschäumen. In kaltem Wasser gut, in kaltem Methanol und Äthanol mäßig, in warmem Aceton gut, in Äther nicht löslich.

$C_9H_{20}O_2NJ$  (301.2) Ber. C 35.89 H 6.69 N 4.65 Gef. C 35.84 H 6.72 N 4.86.

**Chloroaurat:** Aus warmem Äthanol beim Abkühlen unregelmäßige, goldgelbe Blättchen. Bei 87–88° klare goldgelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr wenig, in Äthanol wenig, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_9H_{20}O_2N]AuCl_4$  (513.3) Ber. Au 38.42 Gef. Au 38.54.

**Chloroplatinat:** Aus warmer verd. Salzsäure kleine Kristalle, die als Kern einen Würfel haben, auf dessen Flächen je ein 4-seitiges Prisma sitzt. Bei 230° Schmelze unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer, in Aceton und in Äther nicht löslich.

$[C_9H_{20}O_2N]_2PtCl_6$  (728.4) Ber. Pt 26.80 Gef. Pt 26.44.

**Reineckat:** Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Blättchen. Bei langsamem Erhitzen unter Violettfärbung bei etwa 149° Sintern und bei 268° Zersetzung. Im heißen Bad von 157° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_9H_{20}O_2N]C_4H_6N_6S_4Cr$  (492.7) Ber. N 19.90 Gef. N 19.85.

#### Salze des $\beta$ -Homobetain-*n*-butylesters

**Perchlorat:** Aus Wasser und Äthanol sehr dünne, farblose Prismen. Bei 138° klare Schmelze, die sich langsam zersetzt. In kaltem Wasser und Äthanol schwer, in Aceton sehr leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]ClO_4$  (287.7) Ber. C 41.74 H 7.71 N 4.87 Gef. C 41.68 H 7.79 N 5.13.

Bromid: Aus Methanol, Äthanol und Äthanol + Äther wachsartige, hygroskopische, farblose Blättchen; Schmp. 124–126° (Zers.). In kaltem Wasser, Methanol und Äthanol sehr gut, in warmem Aceton gut, in Äther nicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_2NBr$  (268.2) Ber. C 44.78 H 8.27 N 5.22 Gef. C 45.06 H 7.99 N 5.01.

Jodid: Aus Äthanol und Äthanol + Äther zarte, büschelförmig verwachsene, farblose Prismen. Aus Wasser derbe, sternförmig verwachsene, sechsseitige, farblose Prismen. Bei 146° Schmelze unter Gelbfärbung und Aufschäumen. In kaltem Wasser gut, in kaltem Methanol und Äthanol sehr gut, in warmem Aceton gut, in Äther nicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_2NJ$  (315.2) Ber. C 38.10 H 7.04 N 4.44 Gef. C 38.29 H 7.33 N 4.62.

Chloroaurat: Aus warmem Äthanol beim Abkühlen unregelmäßige goldgelbe Blättchen. Bei 83° klare goldgelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]AuCl_4$  (527.3) Ber. Au 37.40 Gef. Au 37.49.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure kleine Kristalle, die als Kern einen Würfel haben, auf dessen Flächen je ein 4seitiges Prisma sitzt. Bei 220° Schmelze unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer, in Aceton und in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]_2PtCl_6$  (742.5) Ber. Pt 26.29 Gef. Pt 26.55.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Blättchen. Bei langsamem Erhitzen unter Violettfärbung bei etwa 139° Sintern und bei 265° Zersetzung. Im heißen Bad von 151° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]_2C_4H_6N_6S_4Cr$  (506.7) Ber. N 19.35 Gef. N 19.35.

## 20. Fritz Kröhnke, Hans Schmeiss und Wolfgang Gottstein: Über Enolbetaine, VIII. Mitteil.\*): Umsetzungen mit Benzyl- und Cinnamylhalogeniden zu Phenäthyl- und Homocinnamyl-pyridiniumsalzen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin und aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.-G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 8. August 1950)

Phenacyl-pyridiniumsalze bzw. die Enolbetaine daraus kondensieren sich mit Benzyl- und Cinnamylhalogeniden in alkoholisch-alkalischer Lösung bei 20° in guter Ausbeute unter Abspaltung von Benzoesäure zu  $\beta$ -Phenäthyl- bzw. Homocinnamyl-pyridinium-Verbindungen. Das Verfahren ist als Darstellungsmethode für Phenäthyl-pyridiniumsalze geeignet, für die eine Farbreaktion angegeben wird.

Den in den früheren Mitteilungen beschriebenen zahlreichen Umsetzungen der „Methin-enolbetaine“ (II), insbesondere denen mit Säurechloriden, können wir nun solche mit reaktionsfähigen Alkylhalogeniden anreihen. Bei der grundsätzlichen Vergleichbarkeit der Methin-enolbetaine mit Acetessigestern und  $\beta$ -Diketonen<sup>1)</sup> in alkalischer Lösung waren solche Umsetzungen aussichtsreich, aber die Bedingungen der Kondensation mußten anders gewählt werden. Als Kondensationsmittel war eine basische Substanz erforderlich, die genügend wirksam ist, ohne aber eine Verseifung des Benzylhalogenids oder eine nennenswerte Spaltung des nichtumgesetzten Phenacyl-pyridiniumsalzes zu be-

\*) VII. Mitteil.: F. Kröhnke u. H. Schmeiss, B. 70, 1728 [1937].

<sup>1)</sup> B. 70, 867 [1937].