

### 318. Edgar Wedekind: Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hülfe von tertiären Amin<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hra. F. Sachs.)

Dass manche Säureanhydride aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden unter Mitwirkung von tertiären Basen gewonnen werden können, ist eine Thatsache, über die schon einige Beobachtungen vorliegen; so hat Minuuni<sup>2)</sup> Benzoësäureanhydrid dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyridin und darauf folgende Zersetzung eines hypothetischen Additionsproductes der Componenten durch Wasser. Neuerdings haben Knoll & Co. ein Patent<sup>3)</sup> auf Darstellung gemischter Säureanhydride genommen, in welchem ebenfalls tertiäre Basen, wie Pyridin und Chinolin, eine Rolle spielen; auch hier wird die Annahme gemacht, dass die angewandten Säurechloride mit den betreffenden Basen zunächst reactionsfähige Additionsproducte bilden, welche sich dann in indifferenten Lösungsmitteln mit anderen Säuren unter Erzeugung von gemischten Anhydriden umsetzen.

Thatsächlich sind aber derartige quaternäre Ammoniumsalze bisher nicht isolirt worden, und es ist Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie überhaupt nicht existenzfähig sind: in einer Reihe von Versuchen, die demnächst an anderem Orte eingehend beschrieben werden sollen, habe ich mich davon überzeugt, dass starke Säurehalogenide mit starken tertiären Amin<sup>en</sup> zwar lebhaft reagiren — selbst bei grosser Verdünnung in indifferenten Lösungsmitteln —, dass hierbei aber nicht quaternäre Additionsproducte der allgemeinen Formel  $R:N < \begin{matrix} CO.r \\ Hlg \end{matrix}$ , sondern einfach die halogenwasserstoffsäuren Salze der betreffenden Amine gebildet werden<sup>4)</sup>. Die beständigen Hydrohalogenide werden meistens in quantitativer Ausbeute erhalten, vorausgesetzt, dass es sich um die luftbeständigen Salze des Triäthylamins, Tripropylamins, Benzylpiperidins u. s. w. handelt; bei Verwendung von Pyridin lassen sich hingegen quantitative Versuche wegen der Zerfliesslichkeit seiner Salze (Hydrochlorid und Hydrobromid) nicht mit Sicherheit durchführen. Indirect lässt sich aber auch hier in manchen Fällen aus der Art und Menge der gebildeten

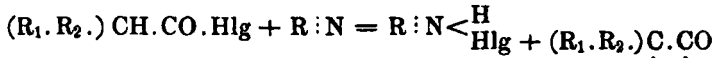
<sup>1)</sup> Ueber dieses Thema habe ich bereits im Februar 1900 in der Tübinger chem. Gesellschaft vorgetragen; vergl. Chemiker-Zeitung 1900, No. 21 (S. 214).

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 22, II, 113 ff.

<sup>3)</sup> D. R. P. No. 117267.

<sup>4)</sup> Chloride schwacher Säuren, die, wie das Pikrylchlorid, nicht die Gruppe .CO.Cl enthalten, addiren sich an tertiäre Basen: das Pyridinpikrylchlorid ist z. B. das Chlorid des Pyridinpicrats.

secundären Producte schliessen, dass der Reactionsverlauf ein analoger ist. Letzterer führt nämlich, wie aus folgender allgemeiner Gleichung:



zu ersehen ist, in zweiter Linie zu Körpern, welche durch Halogenwasserstoffentziehung aus den Säurehaloïden gebildet sind. Während nun bei Abwesenheit von Wasser und hydroxylhaltigen Verdünnungsmitteln häufig Polymerisation<sup>1)</sup> der an sich unbeständigen Atomgruppierung  $(R_1.R_2.)C_2O$  eintritt, so lässt sich bei sofortiger Aufarbeitung der Reaktionsgemische mit Wasser in vielen Fällen die Bildung von Säureanhydriden beobachten. So wurde aus Isobutyrylchlorid Isobuttersäureanhydrid gewonnen, aus  $\alpha$ -Brompropionylbromid  $\alpha$ -Brompropionsäureanhydrid u. s. w. Als besonders geeignet zur Darstellung des Zimmtsäureanhydrides erwies sich die Umsetzung von Zimmtsäurechlorid mit Pyridin. Das Isobuttersäure- und das Zimmtsäure-Anhydrid wurden durch Einwirkung von Phenylhydrazin glatt in die entsprechenden Hydrazide<sup>2)</sup> übergeführt, während das  $\alpha$ -Brompropionsäureanhydrid durch Erwärmen mit Anilin in  $\alpha$ -Anilino-propionsäure verwandelt wurde.

Bemerkenswerth ist, dass in einer längeren Versuchsreihe, die mit Phenylessigsäurechlorid und Tertiärbasen angestellt wurde, nur gelegentlich das Auftreten von Phenylessigsäureanhydrid beobachtet werden konnte; dafür wurde des öfteren ein Keton, und zwar das Diphenylaceton (Dibenzylketon), erhalten, welches nicht nur durch das schon bekannte Oxim, sondern auch durch das prächtig krystallisirende Semicarbazon  $C_6H_5.CH_2.C(CH_2.C_6H_5)N.NH.CO.NH_2$  charakterisirt werden

konnte. Vermuthlich wird ein Theil des Reaktionsgemisches durch das Wasser in phenylessigsäures Pyridin verwandelt, und dieses erleidet bei der Destillation dieselbe Umwandlung, wie phenylessigsäures Calcium bei der Ueberführung in Diphenylaceton.

Was nun endlich den Reactionsmechanismus der Bildung von Säureanhydriden aus den entsprechenden Haloïden betrifft, so hat die von einigen Forschern gemachte Annahme, dass der Process durch Vermittelung von Additionsproducten zu Stande kommt, aus den eingangs angeführten Gründen wenig Wahrscheinlichkeit für sich. In denjenigen Fällen, in welchen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, sowie das

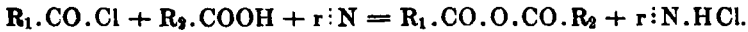
<sup>1)</sup> Dieselbe führt, wie ich demnächst in einer in Gemeinschaft mit Hrn. J. Haussermann ausgeführten Untersuchung zeigen werde, zu oft wohlcharakterisirten Ringgebilden.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Autenrieth, diese Berichte 34, 170 [1901].

Verdünnungsmittel direct die Anhydridbildung veranlasst, wird der Vorgang durch folgende summarische Gleichung:

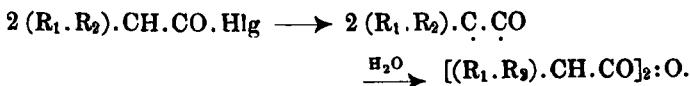


zwanglos wiedergegeben. Dementsprechend ist die Reaction in dem oben erwähnten Knoll'schen Patent folgendermaassen zu formuliren:

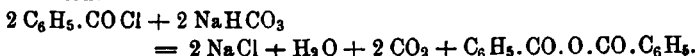


Es handelt sich hier offenbar um eine Erweiterung der Schotten-Baumann'schen Reaction, welche sich nicht nur auf alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen, sondern auch auf Säurehydroxyle erstreckt. Eine Beobachtung, deren Kenntniss ich einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Prof. v. Pechmann verdanke, bestätigt diese Anschauung auf das Beste: beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wässrigen Lösung von Natriumbenzoat in der Kälte bildet sich nämlich Benzoësäureanhydrid<sup>1)</sup>. Demgemäss hätte man sich den Verlauf der Reaction zwischen Säurehalogeniden und Tertiärbasen unter Mitwirkung von Wasser so vorzustellen, dass zunächst ein Theil des Halogenides in die entsprechende Säure bezw. in deren Aminalsalz verwandelt wird, worauf Umsetzung mit unverändertem Haloid im Sinne der Schotten-Baumann'schen Reaction erfolgt; die Bindung der Salzsäure wird durch das tertiäre Amin bewirkt, welches, im Ueberschuss angewandt, die Reaction beschleunigen wird.

Andererseits halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass zuweilen — namentlich in concentrirten Lösungen — die Anhydridbildung erst nach erfolgter Halogenwasserstoffentziehung<sup>2)</sup> (s. o.) auf Zugabe von Wasser in secundärer Reaction erfolgte; dieser Möglichkeit trägt folgendes Schema Rechnung:



<sup>1)</sup> Neuerdings hat W. Bauer (»Ueber das benachbarte Dihydrötetrazin«, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1901) unter den Benzoylirungsproducten des Dimethylidihydrötetrazins — mit Benzoylchlorid und überschüssigem Natriumbicarbonat — grössere Mengen von Benzoësäureanhydrid beobachtet. Es ergab sich, dass dieser Körper schon durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Bicarbonat entsteht, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:



Dieser Process wird dem oben gesagten zu Folge in zwei Phasen aufzulösen sein: Bildung von Natriumbenzoat aus einer Molekel Benzoylchlorid und Umsetzung des ersteren mit der zweiten Molekel Säurehaloid.

<sup>2)</sup> Hierbei ist die Voraussetzung gemacht, dass die Atomgruppierung  $(R_1 R_2). C_2 O.$  vorübergehend in Lösung als solche existenzfähig ist.

In jedem Falle erfordert diese Methode zur Gewinnung von Anhydriden der Monocarbonsäuren die Mitwirkung einer Molekel Wasser!

Isobuttersäureanhydrid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}]_2\text{O}$ , wurde erhalten, als 12 g frisch dargestelltes und destillirtes Isobutyrylchlorid in ätherischer Lösung langsam mit 9 g Pyridin — ebenfalls mit Aether verdünnt — unter Kühlung und Umrühren versetzt wurden. Es bildet sich ein schneeweisser Niederschlag<sup>1)</sup>, der sich beim Stehen an der Luft vermehrt, und welcher mehrere Male mit Aether gewaschen und feucht in den Exsiccator gebracht wird. Das Filtrat trübt sich sofort von Neuem, man filtrirt wieder und lässt stehen bis eine Probe beim Filtriren klar bleibt. Dann wird mit wenig eiskaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt und die ätherische Schicht abgehoben; letztere wird mehrere Male mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verjagen des Aethers wurden 6 g Rohproduct erhalten, welches beim Rectificiren nur wenig Vorlauf gab. Das Thermometer steigt von 160° langsam bis auf 170°. Die Hauptmenge siedet schliesslich constant von 178–179°<sup>2)</sup> (Barometerstand 726 mm).

Dass in dem gewonnenen Oel wirklich das Anhydrid der Isobuttersäure vorlag, zeigte sich deutlich an dem Verhalten gegen Phenylhydrazin: es trat sofort lebhaftere Erwärmung ein und darauf erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei, welcher mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Isobuttersäurephenylhydrazid<sup>3)</sup> bildete atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 140°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Ber. N 15.07. Gef. N 16.02.

In ähnlicher Weise konnte die Bildung von Isovaleriansäureanhydrid<sup>4)</sup> (Sdp. 200–210°) beobachtet werden, als Isovalerylchlorid und Tripropylamin in feucht-ätherischer Lösung verarbeitet wurden; hierbei tritt als Nebenproduct Isovaleriansäureäthylester auf, welcher seine Entstehung nur einer Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaction verdanken kann<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Dasselbe erwies sich als reines Pyridinhydrochlorid: es zerfliesst an der Luft und löst sich völlig klar in Wasser; auf Zusatz von Mercurichlorid zu dieser Lösung fällt sofort das krystallinische Quecksilberchloriddoppelsalz heraus, welches den Schmp. 177° zeigt (vgl. Ann. d. Chem. 247, 4).

<sup>2)</sup> Reines Isobuttersäureanhydrid siedet bei 181.5°.

<sup>3)</sup> Vgl. Bölsing und Tafel, diese Berichte 25, 1552 [1892].

<sup>4)</sup> Vgl. Chiozza, Ann. d. Chem. 84, 107.

<sup>5)</sup> Ueber diese eigenthümliche Entstehungsweise von Aethylestern vgl. die Notiz von E. Wedekind und J. Haussermann in diesem Heft der Berichte S. 2081.

$\alpha$ -Brompropionsäureanhydrid<sup>1)</sup>,  $(\text{CH}_3\text{.CHBr.CO})_2\text{O}$ , wurde gewonnen, als 215 g  $\alpha$ -Brompropionsäurebromid in ätherischer Verdünnung mit 90 g in Aether gelöstem Pyridin unter guter Kühlung versetzt wurden. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, wobei sich wieder eine ziemlich heftige Reaction bemerkbar machte. Nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und dem Abtreiben des Aethers wurde ein Oel erhalten, das unter 10 mm Druck bei 123—124° siedet. (Bischoff und Walden<sup>2)</sup> fanden den Siedepunkt des  $\alpha$ -Brompropionsäureanhydrids zu 120° bei 5 mm Druck.) Ausbeute 92 g. Das Anhydrid reagirt beim Erwärmen noch einmal unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Schmiere.

Als das gebromte Anhydrid mit der berechneten Menge Anilin und etwas Wasser erwärmt und darauf mit Wasser ausgewaschen wurde, war ein fester Körper entstanden, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 162—162.5° zeigte ( $\alpha$ -Anilinopropionsäure<sup>3)</sup>,  $\text{CH}_3\text{.CH}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)\text{.COOH}$ , schmilzt bei 160°).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 65.45, H 6.66.

Gef. » 65.34, » 6.58.

Bei dieser Reaction hatte also gleichzeitig Hydrolyse und Ersatz des Bromatoms gegen den Rest  $\text{HN.C}_6\text{H}_5$  stattgefunden.

Auch das feste  $\alpha$ -Bromisobuttersäureanhydrid<sup>4)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CBr.CO}]_2\text{O}$ , konnte auf dem geschilderten Wege — allerdings nicht in reinem Zustande — gewonnen werden: beim Aufgiesssen der unverdünnten Reactionsmischung auf Eis fiel ein hellgelber, fester Körper aus, der gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen vier Mal aus Ligroin umkrystallisirt wurde.

Es wurden fast farblose Krystalle erhalten, die indessen keinen scharfen Schmelzpunkt<sup>4)</sup> zeigten und wohl durch Bromisobuttersäure verunreinigt waren; denn als 14.2 g des gebromten Anhydrides mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis (1:5) gekocht wurden, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, hatten sich 9.5 g Bromkalium gebildet, während theoretisch 10.6 g zu erwarten waren.

Zimmtsäureanhydrid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CO})_2\text{O}$ ,

wurde erhalten, als 16.6 g Zimmtsäurechlorid mit 8 g Pyridin ohne Verdünnungsmittel digerirt wurden; es bildete sich eine compacte Masse,

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von L. Kerkovius. <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2949 [1894].

<sup>3)</sup> Vergl. Tiemann, diese Berichte 15, 2036 [1882] und Nastvogel, diese Berichte 22, 1793 [1889]; 23, 2010 [1890].

<sup>4)</sup> Reines Bromisobuttersäureanhydrid schmilzt bei 63—65°; vergl. diese Berichte 27, 2951 [1894].

die mit warmem Wasser und schliesslich einige Male mit verdünnter Sodalösung gewaschen wurde. Der Rückstand wurde durch dreimalige Krystallisation aus siedendem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, welche in verdünnter Natronlauge unlöslich sind und bei  $136^{\circ}$  schmelzen. (Liebermann<sup>1)</sup> giebt den Schmelzpunkt des Zimmtsäureanhydrids zu  $133^{\circ}$  an, während Edeleanu und Zaharia<sup>2)</sup> denselben zu  $135^{\circ}$  fanden.) Die Ueberführung in das Phenylhydrazid der Zimmtsäure gelingt leicht durch Lösen des Anhydrids in warmem Phenylhydrazin: das beim Erkalten erstarrende Gemisch wird mit Essigsäure ausgewaschen und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das Zimmtsäurephenylhydrazid bildet weingelbe, prismatische Nadeln vom Schmp.  $187^{\circ}$  3).

$C_{15}H_{14}ON_2$ . Ber. N 11.79. Gef. N 12.14, 11.78.

Phenylelessigsäureanhydrid,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ ,

konnte, wie schon oben erwähnt wurde, nur gelegentlich unter den Einwirkungsproducten von tertiären Basen auf Phenylelessigsäurechlorid<sup>4)</sup> beobachtet werden; es zeigte dieselben Eigenschaften, wie der auf dem üblichen Wege gewonnene Körper (Schmp.  $72^{\circ}$ ).

In einem Falle bestand das Rohproduct der Umsetzung aus etwa 60 pCt. Phenylacetanhydrid, während der Rest sich aus Diphenylaceton, ferner aus einem bei anderer Gelegenheit zu beschreibenden Condensationsproduct, sowie aus geringen Mengen von Phenylelessigsäureäthylester zusammensetzte<sup>5)</sup>. Von Interesse ist, dass die Ausbeuten an Anhydrid sich wesentlich erhöhen lassen, wenn als Verdünnungsmittel feuchter Aether gewählt wird.

Trotzdem also die Wechselwirkung zwischen dem Chlorid der Phenylelessigsäure und tertiären Aminen ein ziemlich complicirtes Gemisch von Körpern liefert, so lässt sich das eigenthümliche Verhalten der Basen gerade an dieser Reaction gut verfolgen, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

35 g Phenylacetylchlorid und 22.8 g Triäthylamin lieferten in ätherischer Lösung und auf Zusatz von Wasser nach beendeter Reaction 31.2 g Triäthylaminchlorhydrat (Theorie 31.3 g), sowie 20 g eines öligen Rohproductes.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3373 [1888]; 27, 284 [1894].

<sup>2)</sup> Beilstein, 3. Aufl., II, 1407.

<sup>3)</sup> Knorr giebt für dieses Hydrazid den Schmp.  $183^{\circ}$  an; vergl. diese Berichte 20, 1108 [1887].

<sup>4)</sup> Der Liberalität der Vanillin-Fabrik Haarmann und Reimer in Holzminden verdanke ich grössere Quantitäten Phenylelessigsäure und Tripropylamin.

<sup>5)</sup> Auch hier nimmt der Aether, wie beim Valerylchlorid (s. o.) in untergeordnetem Maasse an der Reaction Theil.

29.5 g Chlorid und 26 g Tripropylamin gaben in ätherischer Lösung 32 g Tripropylaminchlorhydrat (bei 100° getrocknet, Zersetzungspunkt 135—137°), während 33 g Salz zu erwarten waren; ebenso lieferten 100 g Chlorid und 90 g derselben Base 110 g Hydrochlorid (Theorie 112 g), sowie 87 g Rohproduct. Die Wirkungsweise des Pyridins war dieselbe, wie die der genannten Basen, nur liess sich das Hydrochlorid seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht zur Wägung bringen.

Die Aufarbeitung des Rohproductes geschah meistens in der Weise, dass die flüchtigen Antheile mit überhitzten Wasserdämpfen entfernt wurden, wobei ein Theil des etwa vorhandenen Anhydrides unter Bildung der flüchtigen Phenyllessigsäure zerlegt wurde, oder aber in der Art, dass das Rohöl der fractionirten Destillation bei vermindertem Druck unterworfen wurde. Bei 14 mm Druck fand sich z. B. in den Fractionen von 160—210° neben wenig Phenylacetanhydrid ein Oel, das in der Vorlage zum Theil erstarrte und bei abermaliger Rectification an der Luft bei 310—320° siedete und im rohen Zustande zwischen 30 und 40° schmolz. (Diphenylaceton<sup>1)</sup> schmilzt bei 40° und siedet bei 330°).

Zur Identification wurde das Keton durch Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Baryumcarbonat auf 90° in das Oxim übergeführt, welches bei 121—122° schmilzt. (Rattner<sup>2)</sup> giebt den Schmelzpunkt des Diphenylacetoxims zu 119.5° an.)

$C_{15}H_{15}ON$ . Ber. C 80.00, H 6.71, N 6.2.

Gef. » 79.97, » 7.01, » 6.1.

Sehr charakteristisch und leicht darzustellen ist das Semicarbazon, welches während weniger Stunden in verdünnt alkoholischer Lösung aus den Componenten bei Gegenwart von Kaliumacetat entsteht. Es bildet aus absolutem Alkohol grosse, farblose Spiesse oder aus verdünntem Alkohol silberglänzende Blättchen, die zur Analyse im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden.

$C_{16}H_{17}ON_3$ . Ber. C 71.91, H 6.37, N 15.72.

Gef. » 71.71, » 6.37, » 15.56.

Das Diphenylacetonsemicarbazon zeigt erst nach scharfem Trocknen den constanten Schmp. 145—146°<sup>3)</sup>. Sowohl Oxim, als Semicarbazon werden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure rückwärts gespalten; das aus Phenylacetylchlorid gewonnene Keton zeigte dieselben Eigenschaften, wie ein Präparat, das durch Destillation von phenyllessigsaurem Calcium dargestellt war.

<sup>1)</sup> Vergl. Young, Journ. Chem. Soc. 59, 623.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1316 [1888].

<sup>3)</sup> Diese Angabe gilt nur für das aus absolutem Alkohol krystallisirte Material; das aus verdünntem Alkohol gereinigte Semicarbazon zeigte durchweg den Schmp. 125—126°.

Wendet man statt einer tertiären Base wasserfreies Eisenchlorid als salzsäureentziehendes Mittel an, so bildet das Phenylacessigsäureanhydrid durchweg das Hauptproduct der Reaction.

Endlich sei erwähnt, dass auch das *p*-Nitrobenzoylchlorid mit Pyridin reagirt; nach Zugabe von Wasser wurde ein Körper erhalten, der nach dreimaliger Krystallisation aus Aceton den Schmp. 238<sup>o</sup> zeigte und von Soda<sup>1)</sup> sofort gelöst wurde; es lag *p*-Nitrobenzoesäure vor.

$C_7H_5NO_4$ . Ber. C 50.3, H 3.0, N 8.4.  
Gef. » 50.6, » 3.3, » 8.5.

### 319. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäuremethylester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einiger Zeit habe ich an anderem Orte<sup>2)</sup> neue Beobachtungen über die Additionsfähigkeit des Halogenessigesters<sup>3)</sup> an tertiäre Amine mitgetheilt; das Verhalten der ersteren ist dasjenige der Halogenalkyle, und nur graduell verschieden. Die so gewonnenen quaternären Salze eignen sich vermöge ihrer zum Theil hervorragenden

<sup>1)</sup> Die Säureanhydride zeigen bekanntlich eine mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunehmende Beständigkeit gegen Soda: schon das Isovaleranhydrid kann unverändert aus sodalischer Suspension mit Dampf abgeblasen werden; das Zimmtsäureanhydrid und ebenso das Benzoësäureanhydrid können sogar eine Zeit lang mit verdünnten Alkalien gekocht werden, ohne das völlige Lösung eintritt.

<sup>2)</sup> E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffes, Leipzig 1899.

<sup>3)</sup> Dass die niederen Halogenfettsäuren mit starken, tertiären Basen reagieren, ist schon lange bekannt; es entstehen hierbei jedoch meistens die entsprechenden Anhydroproducte, die sogenannten Betaïne, wie das Pyridin-betaïn,  $C_5H_5:N < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} > CO$ ; ein Halogensalz ist das Product aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (vgl. diese Berichte 2, 163 [1869]; 3, 155 [1870]). Neuerdings haben L. J. Simon und L. Dußreuil (Compt. rend. 132, 418 ff. Chem. Centralblatt 1901, I., 744) die Einwirkung von Monohalogenfettsäuren auf Pyridin und Chinolin eingehend studirt; sie erhalten je nach den Mengenverhältnissen basische oder neutrale Hydrohalogenide von Betaïnen; vgl. auch Krüger, Journ. f. prakt. Chem. 43, 271, 364; 44, 130.