

derselben, das Ergebniss vermindern, beruht auf der Verflüchtigung des Borylphosphates mit den Wasserdämpfen, welche nicht völlig zu vermeiden ist; sie entspricht bei Fällungsanalysen den Verlusten, welche durch die Löslichkeit der Salze verursacht werden.

Die andere Fehlerquelle besteht darin, dass es schwierig ist, die letzten Spuren von Phosphorsäure und Ammoniak aus dem Rückstande zu verflüchtigen; bei Fällungsanalysen würde dies dem Mitfallen von Verunreinigungen entsprechen. Das Ergebniss der Analyse wird dadurch scheinbar erhöht.

Gemäss unseren vielfältigen Versuchen können diese Fehlerquellen einzeln in der Praxis einen Fehler bis zu etwa einem Procent des Werthes erreichen. Im Borax würde dies einer Gewichtsänderung von ± 0.37 pCt. an B_2O_3 gleichkommen. Beispielsweise wurden gefunden 36.37 und 36.86 pCt. statt 36.67 pCt.

Wir sind demnach weit entfernt, die hier gekennzeichnete Methode hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu überschätzen, möchten aber die Ansicht vertreten, dass sie für den praktischen Gebrauch wohl in Frage kommen kann.

Während hier nun das Princip der neuen Methode auseinandergesetzt worden ist, bleibt es einer ausführlichen Mittheilung an anderer Stelle vorbehalten, die Methode im Einzelnen zu beschreiben; es wird dann möglich sein, ein sicher begründetes Urtheil über den Grad ihrer Brauchbarkeit zu gewinnen.

Charlottenburg, 15. Januar 1904.

67. Richard Willstätter und Walter Kahn:
Ueber einige aromatische Betaïne.

(II.¹⁾ Mittheilung über Betaïne.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

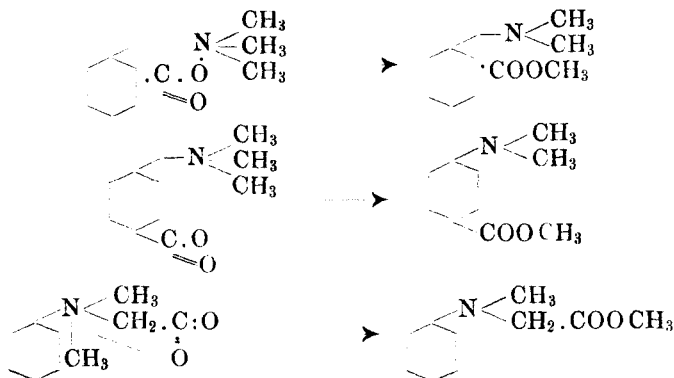
Bei den Aminosäuren der Fettreihe bewirkt verschiedene Stellung des Carboxyls zur Aminogruppe keine charakteristischen Unterschiede, wenn die Aminogruppe primär, secundär oder tertiär ist. Solche Unterschiede im Verhalten treten aber, wie eine vor kurzem veröffentlichte Untersuchung gezeigt hat, klar hervor, wenn man die quaternären Derivate der α -, β - und γ -Aminosäuren, also die Betaïne,

¹⁾ Erste Mittheilung: diese Berichte 35, 584 [1902].

vergleicht, und zwar namentlich in Bezug auf ihre Veränderung beim Erhitzen. Die Reihe aliphatischer α -Betaïne zeigt beim Schmelzen glatte Umlagerung in Ester tertiärer Aminosäuren; das einfachste β -Betaïn (Propiobetaïn) isomerisirt sich zum Trimethylaminsalz der Acrylsäure, während das γ -Betaïn, Butyrobetaïn, in Butyrolacton und Trimethylamin zerfällt. Speciell für die quaternären β -Aminosäuren ist der in wässrig-alkalischer Lösung spielend leicht eintretende Zerfall in Amin und Olefincarbonsäure besonders charakteristisch.

Die vorliegende Mittheilung behandelt nun eine vergleichende Untersuchung aromatischer Betaïne. Es zeigte sich, dass hier, anders als in der Fettreihe, die relative Stellung des Carboxyls und der basischen Gruppe keinen Unterschied im Verhalten bedingt.

Von den Trimethylaminobenzoësäuren ist eine, die *meta*-Verbindung, bereits von P. Griess¹⁾ gründlich untersucht worden; nach Griess lagert sich dieses Betaïn beim Schmelzen um in *m*-Dimethylaminobenzoësäuremethylester. Bei den Betaïnen aus Anthranilsäure und *p*-Aminobenzoësäure, sowie aus Phenylglykocoll (dem Dimethylphenylbetaïn²⁾) haben wir nun die nämliche Umwandlung in isomere Ester festgestellt, welche durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



Dabei unterscheidet sich die *ortho*-Verbindung (d. i. die β -Aminosäure) von den übrigen Benzbetaïnen immerhin dadurch, dass bei ihrer Umlagerung als Nebenproduct unter Kohlensäureentbindung Dimethylanilin in erheblichem Maasse auftritt; da indessen gerade diese Substanz dem Entwässern besondere Schwierigkeiten entgegengesetzt und bei Anwendung grösserer Mengen überhaupt nicht ganz wasserfrei zu erhalten ist, so erscheint es wohl zweifelhaft, ob nicht diese Nebenreaction nur durch Feuchtigkeit der Substanz bedingt wird.

¹⁾ Diese Berichte 6, 585 [1873].

²⁾ Ueber die Nomenclatur der Betaïne vergleiche diese Berichte 35, 585 [1902].

Die Schmelzpunkte der angeführten Betaïne liegen durchweg niedriger als die Siedepunkte der aus ihnen entstehenden isomeren Ester. So erklärt es sich, dass die Umlagerung der aromatischen Betaïne nicht umkehrbar ist zu intramolekularer Alkylierung, während sich in der Fettreihe die Ester von tertiären α -, β - und γ -Aminosäuren beim Erhitzen über den Siedepunkt in die Betaïne oder, soweit diese unter den Bedingungen der Entstehung nicht mehr existenzfähig sind, in die Spaltungsproducte derselben überführen liessen¹⁾.

o- und *p*-Benzbetaïn finden sich bereits in der Literatur erwähnt. Das Letztere ist dargestellt worden von A. Michael und J. F. Wing²⁾, deren Beschreibung wir durch unsere Beobachtung über das Verhalten in der Hitze zu ergänzen haben. Die *o*-Verbindung beschreibt Ch. Lauth³⁾ in einer Arbeit, welche sehr eingehend die Methylierung der Anthranilsäure behandelt. Mit Lauth's Angaben stehen, wie im experimentellen Theile genauer gezeigt werden soll, unsere Resultate durchweg in Widerspruch. Es sei hier nur angeführt, dass Lauth überhaupt nicht die trimethylirte Anthranilsäure in Händen gehabt hat; die von ihm angewandte Griess'sche Methode der Alkylierung mit Jodmethyl und Alkali in wässrig methylalkoholischer Lösung führt speciell in der Orthoreihe garnicht zur quaternären Verbindung⁴⁾. Lauth's Betaïnjodhydrat ist in Wirklichkeit das jodwasserstoffsäure Salz der Dimethylantranilsäure, Lauth's Dimethylantranilsäure ist identisch mit der bekannten Monomethylantranilsäure.

Bei der Darstellung der Benzbetaïne haben sich einige theoretisch interessante

Unterschiede zwischen den Methylderivaten der Anthranilsäure und der *m*- und *p*-Aminobenzoësäure

ergeben.

1. *m*- und *p*-Aminobenzoësäure liefern mit Jodmethyl in alkalisch-methylalkoholischer Flüssigkeit die entsprechenden Betaïne; bei der Anthranilsäure hingegen führt die Reaction nur zur tertiären Verbindung.

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 35, 584 [1902].

²⁾ Am. chem. Journ. 7, 195 [1885].

³⁾ Bull. Soc. chim. (III. série) 9, 969 [1893].

⁴⁾ Das Betaïn der Anthranilsäure musste deswegen auf umständlicherem Wege dargestellt werden aus dem Ester der Dimethylantranilsäure; auch diese Säure ist in freier Form schwer zugänglich, da sie sich aus ihrem leicht darzustellenden jodwasserstoffsäuren Salze durch Neutralisiren und Ausäthern nicht isoliren lässt; man erhält dabei Verbindungen der Säure mit Jodalkali, die sich in Aether nicht lösen.

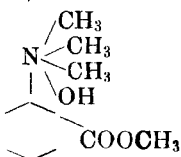
2. Dimethylantranilsäuremethylester reagiert im Gegensatz zu den Estern von *m*- und *p*-Dimethylaminobenzoësäure bei beliebigen Temperaturen äusserst träge mit Jodmethyl.

Zur Erklärung dieser Abweichungen ist zu berücksichtigen, dass von den drei Dimethylaminobenzoësäuren bzw. ihren Estern die *o*-Verbindung die schwächste Base sein wird analog dem *o*-Nitrilanilin, das geringere basische Eigenschaften aufweist als die Isomeren der *m*- und *p*-Reihe. Ausreichend ist diese Erklärung nicht, liegen ja doch bei der Methylierung nach Griess nicht die freien Aminosäuren vor, sondern ihre Alkalisalze, in denen also der acidifizierende Einfluss der Carboxylgruppe wegfällt. Vielmehr dürfte es sich bei dieser Methylierung am Stickstoff um eine sterische Hinderung handeln, für welche Analogieen zahlreich bei Aminen mit zwei Substituenten in den *o*-Stellungen zur Aminogruppe, aber nur vereinzelt bei Aminen mit einer einzigen besetzten *o*-Stellung bekannt sind. So haben E. Fischer und A. Windaus¹⁾ gezeigt, dass bei den Xylidinen schon die Nachbarschaft von einem Methyl zum Aminorest die Bildung des quaternären Ammoniumjodids verlangsamt.

3. Dimethylantranilsäure giebt bei der Esterifizierung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff eine sehr geringe Ausbeute an Ester, und zwar eine wesentlich geringere als Monomethylantranilsäure und andererseits als *p*-Dimethylaminobenzoësäure.

Bekanntlich hat V. Meyer²⁾ gezeigt, dass Benzoësäuren mit einem Substituenten in *o*-Stellung bedeutend langsamer esterifiziert werden als ihre Isomeren, und dass der reactionshemmende Einfluss der *o* Substituenten von ihrer Masse abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist hier bei den Gruppen $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ auffällig bemerkbar, von denen die Letztere die Esterifizierung weit mehr erschwert.

4. Während sich freie Betainester ausserordentlich rasch intramolekular verseifen, findet diese Hydrolyse bei dem *o*-Benzbetainester

von der Formel: , der bei der Einwirkung von Silber-

oxyd auf das Jodmethylat des Dimethylantranilssäureesters entsteht, langsamer statt als es in irgend einem anderen Falle beobachtet worden sein dürfte. Bei der damit verglichenen *m*-Verbindung verläuft die Selbstverseifung weit rascher.

¹⁾ Diese Berichte 33, 345 [1900]; vergl. ferner J. Pinnow, diese Berichte 32, 1401 [1899].

²⁾ Diese Berichte 28, 1265, 3200 [1895].

Diese Erscheinung reiht sich der Beobachtung von V. Meyer an, dass die langsamer entstehenden *o*-substituirten Ester auch langsamer verseift werden.

Experimenteller Theil.

A. Trinethylanthranilsäure (*o*-Benzbetaïn).

Methylierung der Anthranilsäure nach Lauth.

Die Behandlung der Aminosäure mit Jodmethyl und Aetznatron in methylalkoholischer Lösung haben wir des öfteren genau nach den Angaben von Lauth und ferner mit vielfachen Abänderungen hinsichtlich der Menge von Halogenalkyl und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze ausgeführt. Dabei begegneten wir stets nur den beiden von Lauth beschriebenen Reactionsproducten.

1. Methyilirte Anthranilsäure vom Schmp. 179°.

Bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Jodmethyl erhielt Lauth als Hauptproduct eine sehr wohl charakterisirte und ausführlich beschriebene Verbindung, welche er für Dimethylanthranilsäure hielt; sie diente ihm zu Studien über die Farbstoffbildung bei Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel. Dieses Alkylderivat ist indessen identisch mit der von E. Zacharias¹⁾, sowie von G. Fortmann²⁾ auf verschiedenen Wegen dargestellten Monomethylanthranilsäure, was sowohl bei directem Vergleich, wie bei der Analyse³⁾ der nach Lauth's Vorschrift gewonnenen Substanz zu Tage trat. Die auf verschiedenen Wegen bereiteten Präparate zeigen hinsichtlich des Schmelzpunktes (179°), der Löslichkeit und Krystallform lückenlose Uebereinstimmung.

0.2420 g Sbst.: 0.5635 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 721.7 mm).

C₉H₁₁O₂N (Dimethylanthranilsäure).

Ber. C 65.39, H 6.69, N 8.50.

C₈H₉O₂N (Monomethylanthranilsäure).

Ber. » 63.57, » 5.96, » 9.29.

Gef. » 63.52, 63.58, » 6.02, 6.23, » 9.04.

Auch Lauth's Mittheilungen über die Farbstoffbildung fanden wir zutreffend für die monomethyilirte Verbindung. Total verschieden von ihr ist, wie unten gezeigt wird, die zweifach methyilirte.

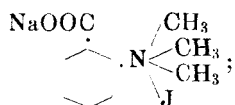
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 43, 449 [1891].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 400 [1893].

³⁾ Lauth hat verzeichnet: gef. C 65.43, H 6.70, N 8.15.

2. Jodhydrat vom Schmp. 175° einer methylylirten Anthranilsäure.

Lauth's Arbeit zielte hin auf die Untersuchung des Betaïns der Anthranilsäure. Dieses glaubte er zu isoliren in Form seines jodwasserstoffsäuren Natriumsalzes von der Constitution:



beim Ansäuern mit Salzsäure entstand daraus ein sorgfältig beschriebenes Hydrojodid (Schmp. 175°), welches beim Behandeln mit Silberoxyd das Betaïn liefern soll. Dieses Hydrojodid ist indessen nicht das Salz des Betaïns, sondern dasjenige der Dimethylanthranilsäure.

Dieses Product der Alkylylirung, welches nach Lauth die oben beschriebene methylylirte Anthranilsäure begleitet und bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Jodmethyl vorwiegend gewonnen wird, erhielten wir in allen Fällen als Endproduct der Methylylirung. Die Isolirung führten wir gewöhnlich zweckmässiger als nach Lauth mit Hülfe des Perjodids aus; der Holzgeist wurde abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Jodwasserstoffsäure neutralisirt und mit Jod-Jodwasserstoff gefällt; das Perjodid gab bei der Bearbeitung mit Wasserdampf sein locker gebundenes Jod ab.

Das beim Concentriren der wässrigen Lösung in schönen, langen Prismen sich ausscheidende jodwasserstoffsäure Salz schmilzt nach dem Entwässern bei 175° und stimmt darin wie auch bezüglich seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aceton genau mit Lauth's Beschreibung überein. Hinzugefügt sei nur, dass es aus wässriger Lösung mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, die es an der Luft allmählich vollständig verliert; wasserfrei krystallisirt es aus Alkohol.

0.3319 g Subst. (aus Wasser kryst.) verloren an der Luft: 0.0392 g H₂O.

0.5840 g Subst. (aus Wasser kryst.) verloren an der Luft: 0.0627 g H₂O.

C₉H₁₁O₂N.HJ.2H₂O. Ber. 2H₂O 10.95. Gef. 2H₂O 11.81, 10.73.

0.1641 g Subst. (aus Alkohol kryst.): 0.1315 g AgJ.

0.2103 g » » » » 0.1676 g »

0.2150 g » » » » 0.1710 g »

0.2824 g » » » » 0.2253 g »

0.2205 g » » » » 0.3000 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂NJ¹⁾. Ber. C 39.08, H 4.60, J 41.31.

C₉H₁₂O₂NJ. Ber. C 36.86, H 4.13, J 43.29.

Gef. » 37.11, » 4.02, »²⁾ 43.29, 43.05, 42.98, 43.10.

¹⁾ Lauth fand 40.7 pCt. J in diesem Salze.

²⁾ Für die Bestimmungen dienten Präparate verschiedener Herstellung.

Dass in dem Jodid das Salz einer methylirten Anthranilsäure und nicht das eines Esters vorliegt, zeigt sich darin, dass es beim Versetzen mit Alkali nichts Aetherlösliches liefert.

Für die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid weichen unsere Beobachtungen vollständig von den Angaben Lauth's ab, und es fehlt uns für die Letzteren jegliche Erklärung.

Nach Lauth soll beim Behandeln mit Blei- oder Silber-Oxyd eine alkalische Lösung entstehen, die beim Eindunsten das krystallisirte Hydrat $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{N(CH}_3)_3 \end{smallmatrix} OH$ hinterlässt, eine an der Luft rapid Kohlensäure anziehende Substanz, welche mit Silbernitrat bei Anwesenheit von Salpetersäure das Salz: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOAg} \\ \text{N(CH}_3)_3 \end{smallmatrix} OH$ liefert; beim Erhitzen auf 200° soll die Substanz in Dimethylanilin, Kohlensäure und Methylalkohol zerfallen.

Diese Beschreibung stimmt gleich wenig für die dimethylirte wie für die trimethylirte Anthranilsäure. Letztere (das Betaïn) verbindet sich nicht mit Kohlensäure und giebt kein Silbersalz.

Zur Entjodung des Salzes vom Schmp. 175° ist reichlich das doppelte der theoretischen Menge Silberoxyd erforderlich; wendet man nur $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Silberoxyd an, so fällt ein lichtbeständiges, schwach gelblich gefärbtes Doppelsalz aus. Lässt man das Silberoxyd nur in der Kälte einwirken, so liefert die vom Silberniederschlag abfiltrirte wässrige Lösung nur etwa 45–50 pCt. der theoretischen Ausbeute an ziemlich reiner Dimethylanthranilsäure. Aus siedendem Aether umkrystallisirt, zeigte dieselbe den Schmp. 70° und die übrigen Eigenschaften wie auch die Zusammensetzung der unten ausführlicher behandelten Säure.

0.1334 g Sbst : 0.3184 g CO_2 , 0.0815 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 0.4947 g CO_2 , 0.1247 g H_2O .

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. C 65.39, H 6.69.
Gef. » 65.10, 65.65, » 6.92, 6.80.

Wenn man die abfiltrirten Aetherrückstände mit siedendem Wasser auslaugt und etwas in Lösung gegangenes Silber mit Hilfe von Schwefelwasserstoff entfernt, so entsteht eine dunkel-purpurroth gefärbte Lösung, die beim Eindunsten in reichlicher Menge eine anfangs syrupöse, aber beim Behandeln mit Alkohol und Aether fest werdende und sehr hygroskopische Substanz hinterlässt, welche einen starken Gehalt an Schwefel aufweist. Wir haben dieses Nebenproduct noch nicht genauer untersucht.

Uebrigens wurde zur weiteren Bestätigung der Constitution das Jodid auch dargestellt aus der auf anderem Wege erhaltenen Dimethylanthranilsäure (cf. unten). Es stimmte im Schmp. (175°) und in den

sonstigen Merkmalen wie auch in der Zusammensetzung mit dem hier beschriebenen Salze überein, während das Betainjodhydrat davon wesentlich verschieden ist.

0.1826 g Sbst.: Sbst.: 0.1460 g AgJ.

$C_9H_{12}O_2N$ J. Ber. J 43.29. Gef. J 43.20.

Darstellung von Dimethylantranilsäure-methylester. Monomethylantranilsäure.

Da die Esterificirung der Dimethylantranilsäure nur schlechte Ausbeuten an Ester liefert, verdient es den Vorzug, zur Gewinnung ihres Esters sowie des Betains die leicht zugängliche Monomethylantranilsäure zu esterificiren und den in guter Ausbeute entstandenen Ester zu alkyliren

Einfacher als nach den Angaben von E. Zacharias, G. Fortmann, H. Meyer¹⁾, sowie von G. Schultz und Flachsländer²⁾ gewinnt man die Monomethylverbindung nach der Methylierungsmethode von F. Ullmann³⁾. Anthranilsäure wird in der molekularen Menge verdünnter Natronlauge aufgelöst und mit Dimethylsulfat (1 Mol.) unter Kühlung kurze Zeit geschüttelt. Das schwer (in ca. 500 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) lösliche Reactionsproduct fällt in fast quantitativer Ausbeute aus und zwar frei von tertiärer Verbindung; es wird mit Wasser gewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Den weiterhin angewandten Methylester haben bereits H. Walbaum⁴⁾, sowie Schultz und Flachsländer beschrieben.

Dimethylantranilsäure-methylester, $C_8H_4[N(CH_3)_2]COOCH_3$.

Der Monomethylantranilsäuremethylester reagirt in unverdünntem Zustand (nicht aber in ätherischer Lösung) mit Jodmethyl schon in der Kälte; die Einwirkung verläuft quantitativ bei vierstündigem Erhitzen im Autoclaven auf 95° und liefert das jodwasserstoffsäure Salz des Dimethylantranilsäureesters nach dem Waschen mit Aether in analysenreinem Zustand.

0.1908 g Sbst.: 0.1452 g AgJ.

$C_{10}H_{13}O_2N.HJ$. Ber. J 41.31. Gef. J 41.15.

Das Jodid bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln und Blättchen vom Schmp. 163°. Es wird durch Wasser nicht merklich zersetzt, zum augenfälligen Unterschied vom Hydrojodid des Mono-

¹⁾ Monatsh. 21, 930 [1900].

²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie I, 353 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. 327, 104 [1903].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chemie [2], 62, 136 [1900].

methylantranilsäureestern, welches beim Versetzen mit Wasser den freien Ester ausscheidet¹⁾.

Aus seinem jodwasserstoffsäuren Salz wird der Ester mit Pottaschelösung in Freiheit gesetzt. Er destillirt unter 38 mm Druck constant bei 160—161°; unter 11.5 mm zwischen 130—131° (Therm. im Dampf bis 50°) als Oel von schwach aromatischem Geruch, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Zum Unterschied vom Ester der monomethylirten Säure krystallisirt er nicht beim Abkühlen; mit Platinchlorwasserstoffsäure giebt der Ester eine krystallinische Fällung.

0.1916 g Sbst.: 0.4703 g CO₂, 0.1259 g H₂O. — 0.0983 g Sbst.: 6.6 ccm N (12°, 719 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 65.98, H 7.32, N 7.83.

Gef. » 66.94, » 7.36, » 7.94.

Dimethylantranilsäure, C₈H₄[N(CH₃)₂]COOH.

Der Ester wird glatt verseift durch achtstündiges Kochen mit Wasser am Rückflusskühler; die entstandene Lösung hinterlässt beim völligen Abdunsten in fast quantitativer Ausbeute die Dimethylantranilsäure als krystallinisch erstarrende Masse. Sie wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether gereinigt und beim Verdunsten des Lösungsmittels in vortrefflich ausgebildeten, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 70° erhalten.

0.1697 g Sbst.: 0.4067 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.39, H 6.69.

Gef. » 65.36, » 6.97.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in kaltem Aether und reagirt auf Lakmus schwach sauer. Mit Silbernitrat liefert sie einen am Licht unbeständigen, weissen Niederschlag; mit Platinchlorwasserstoffsäure ein in Wasser schwer lösliches, in feinen Nadeln ausfallendes Salz; mit Pikrinsäure eine ziemlich leicht in Wasser lösliche Verbindung von asbestähnlichem Habitus. Charakteristisch ist für die Säure, dass ihre Lösung in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumpermanganat²⁾ eine intensiv orange-gelbe Färbung annimmt. (Unterschied von Trimethylantranilsäure.)

¹⁾ Chlorhydrat und Sulfat des Methylantranilsäuremethylesters beschreibt hingegen H. Walbaum als in Wasser leicht löslich (Journ. für prakt. Chem. [2], 62, 136 [1900]), während die Chlorhydrate der Antranilsäureester nach H. Kolbe (Journ. für prakt. Chem. [2], 30, 474 [1884]) und E. und H. Erdmann (diese Berichte 32, 1213 [1899]) durch Wasser zerlegt werden.

²⁾ Ueber das gebildete Oxydationsproduct beabsichtigen wir in einer demnächst erscheinenden Mittheilung zu berichten.

Das jodwasserstoffsäure Salz (vom Schmp. 175°) ist bereits oben beschrieben.

Chloraurat. Das salzsäure Salz der Dimethylantranilsäure (Schmp. 192—193° unter Zersetzung) giebt mit Goldchlorid einen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser äusserst schwer löst und beim Erhitzen mit Wasser Zersetzung erleidet. Aus siedendem Alkohol krystallisirt das Golddoppelsalz in schönen, gelben Prismen, die sich, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, über 100° allmählich zersetzen. Zufolge der Analyse ist das Aurat nicht normal zusammengesetzt, sondern als eine Verbindung von zwei Molekülen der Aminosäure mit einem Molekül Goldchlorwasserstoff zu betrachten.

0.2584 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.0755 g Au.

$[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}]\text{AuCl}_4\text{H}$. Ber. Au 39.05.

$[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}]_2\text{AuCl}_4\text{H}$. Ber. Au 29.43. Gef. Au 29.23.

Das Jodmethylat des Dimethylantranilsäureesters wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf den unverdünnten Ester bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Es ist bei Siedetemperatur in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol fast garnicht löslich, in Chloroform ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus Wasser in wasserfreien, farblosen Prismen vom Schmp. 153°.

0.2294 g Sbst.: 0.1685 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. J 39.52. Gef. J 39.71.

Chloraurat des Trimethylantranilsäure-methylesters. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°, die sich in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leichter in der Wärme lösen.

0.2363 g Sbst.: 0.0872 g Au.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_3.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{Cl}_4\text{Au}$. Ber. Au 37.00. Gef. Au 36.90.

Die Bildung und das Verhalten des Dimethylantranilsäuremethylesters und seines Jodmethylates zeigen mehrere theoretisch bemerkenswerthe Unterschiede von den entsprechenden monomethylirten Verbindungen und von den analogen Derivaten der *m*- und *p*-Aminobenzoësäuren.

1. Die Esterificirung ergibt bei der Dimethylantranilsäure eine weit geringere Ausbeute als bei Monomethylantranilsäure und bei *p*-Dimethylamidobenzoësäure.

a) Die Lösung von 5 g Monomethylantranilsäure in 100 ccm käuflichen Methylalkohols wurde unter Wasserkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und 16 Stdn. lang stehen gelassen. Zur Isolirung dampften wir bei diesem und den folgenden Versuchen den Alkohol im Vacuum ab, nahmen den Rückstand mit wenig Wasser auf, machten unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch und sättigten mit Pottasche. Der Ester wurde mit Aether extrahirt, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft.

Ausbeute: 2 g, d. i. 36 pCt.

b) Unter denselben Bedingungen lieferten 5 g Dimethylantranilsäure 0.7 g Ester, d. i. 13 pCt. der Theorie.

c) 81 g Methylantranilsäure wurden in 1 kg absolut trockenem Holzgeist bei Wasserbadtemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt, darauf 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht und dann unter Wasserkühlung nochmals mit Salzsäuregas gesättigt und 12 Stdn. lang stehen gelassen. 81 g Säure gaben 57 g Ester, d. i. 64 pCt. der Theorie, ebenso wurden aus 60 g Säure 40 g Ester, d. i. 61 pCt. der Theorie, gewonnen.

d) Unter den nämlichen Bedingungen erhielten wir aus 5 g Dimethylantranilsäure 0.95 g Ester, d. i. 17.6 pCt. der Theorie.

e) 5 g *p*-Dimethylaminobenzoësäure¹⁾ lieferten unter den Bedingungen von c) 4.7 g Methyl ester, d. i. 87 pCt. der Theorie.

2. Dimethylantranilsäuremethylester reagiert weit träger mit Jodmethyl als Monomethylantranilsäureester und andererseits *m*- und *p*-Dimethylamidobenzoësäuremethylester.

40 g Dimethylantranilsäureester lieferten mit der molekularen Menge Jodmethylat bei Zimmertemperatur in 4 Tagen 12 g (d. i. 16.7 pCt. der Theorie), 32.8 g Ester in 7 Tagen 12.2 g (d. i. 21 pCt. der Theorie) Jodmethylat. — 5.5 g Dimethylantranilsäureester gaben mit 1 Mol.-Gew. Jodmethyl im Einschlussrohr 8 Stdn. lang von 80—145° erhitzt und dann 2 Tage in der Kälte aufbewahrt 1.5 g Jodmethylat d. i. 15 pCt. der Theorie. In ätherischer Lösung reagiert der Ester bei Zimmertemperatur überhaupt nicht mit Jodmethyl.

Hingegen erhielten wir aus 0.7 g *m*-Dimethylamidobenzoësäuremethylester mit 1 Mol. Jodmethyl bei Zimmertemperatur in 24 Stdn. 0.9 g Jodmethylat, d. i. 72 pCt. der Theorie, und zwar tritt in diesem Falle die Ausscheidung des Additionsproductes sofort ein, während sie bei der *o*-Verbindung erst nach mehr als einstündigem Stehen beginnt.

Das noch nicht beschriebene Jodmethylat des *m*-Dimethylamidobenzoësäuremethylesters bildet Nadelchen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen.

0.2239 g Sbst.: 0.1626 g AgJ.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. J 39.52. Gef. J 39.24.

p-Dimethylaminobenzoësäuremethylester (3.58 g) wurde mit Jodmethyl ($1\frac{1}{4}$ Mol.) $2\frac{1}{2}$ Stdn. lang im Einschlussrohr bis auf 110° erhitzt; wir isolierten

¹⁾ Die Darstellung der *p*-Dimethylaminobenzoësäure lässt sich mit besserer Ausbeute als nach den Angaben von Michler (diese Berichte 9, 401 [1876]) nach folgender Vorschrift ausführen: *p*-Aminobenzoësäure wird in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl (2 Mol.) und mit concentrirter Natronlauge (2 NaOH) versetzt; bei mehrtägigem Stehen in der Kälte scheidet sich die dimethylirte Säure in guter Ausbeute ab. Sie ist zum Unterschied von der *p*-Aminobenzoësäure in kalter Essigsäure unlöslich, in viel heisser Essigsäure aber löslich; sie fällt daraus beim Erkalten wieder völlig aus.

danach in reinem Zustand 5.5 g Jodmethylat, d. i. 85.9 pCt der berechneten Menge.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, worin es sich in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löst, in silberglänzenden, sechsseitigen Tafeln, die bei 170° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich.

0.2376 g Subst.: 0.1732 g AgJ.

$C_{11}H_{15}O_2NJ$. Ber. J 39.52. Gef. J 39.39.

3) Die Jodide der Ester von quaternären Aminocarbonsäuren liefern bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Betaïne, indem die primär gebildeten Betaïnester eine im allgemeinen sehr rasch verlaufende, intramolekulare Verseifung erleiden. Diese Verseifung der Estergruppe findet bei dem Derivat der Anthranilsäure wesentlich langsamer statt als bei demjenigen der *m*-Aminobenzoëssäure

a) 0.902 g Jodmethylat des Dimethylantranil-äuremethylesters wurde mit überschüssigem Silberoxyd in der Kälte entjodet und sogleich filtrirt [72.5 ccm]. Eine Hälfte des Filtrats wurde nach 11 Minuten mit H_{10} -n. Salzsäure neutralisirt und verbrauchte dabei 8.0 ccm anstatt der berechneten molekularen Menge von 13.7 ccm.

Die zweite Hälfte wurde bei Zimmertemperatur neutral in 4 Stdn.

b) 0.46 g Jodmethylat des *m*-Dimethylamidobenzoësäuremethylesters wurde in gleicher Weise behandelt; das entjodete Filtrat (49 ccm) zeigte bereits nach 9 Minuten neutrale Reaction.

o-Trimethylaminobenzoëssäure, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot CO.O$.

Aus dem beschriebenen Trimethylantranilsäureesterjodid gewinnt man das Betaïn durch Behandlung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd und Eindunsten der von Jod, sowie von Silber freien Lösung im Vacuum. Rührt man den hinterbleibenden krystallinischen Rückstand mit wenig absolutem Alkohol an, so lässt sich das Betaïn in schönen, farblosen Tafeln isoliren. Für die Analyse und die Untersuchung des Verhaltens in der Hitze reinigten wir die Substanz durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Aceton (Präparat für Analyse I) oder besser aus (3 Theilen) siedendem, absolutem Alkohol (Präparat für Analyse II, III); sie scheidet sich daraus in stark lichtbrechenden, viereckigen Tafeln und in kochsalzähnlichen, terassenförmigen und hohlpyramidalen Aggregaten aus. Das Betaïn enthält ein halbes Molekül Krystallwasser und ist in diesem Zustand völlig luftbeständig.

I. 0.1299 g Subst.: 0.3040 g CO_2 , 0.0880 g H_2O . — II. 0.2639 g Subst.: 0.6145 g CO_2 , 0.1778 g H_2O . — III. 0.2585 g Subst.: 17.8 ccm N (18.5°, 715.5 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 63.75, H 7.51, N 7.46.
Gef. » I. 63.82, II. 63.52, » I. 7.59, II. 7.55, » III. 7.46.

Das Krystallwasser lässt sich dem Betaïn nur äusserst schwer entziehen. 0.9674 g verloren, 28 Stdn. lang im Vacuum auf 100–120° erhitzt, 0.0497 g Wasser, d. i. 5.13 pCt. (ber. für $\frac{1}{2}$ Mol.: 4.78). Grössere Substanzmengen werden beim Entwässern überhaupt nicht constant, da neben der Wasserabgabe auch schon beim Erwärmen auf 100–120° unter vermindertem Druck Umlagerung des Betaïns und Abspaltung von Dimethylanilin allmählich eintritt. So erfuhren z. B. 10.9238 g Betaïn bei 2 Wochen dauerndem Erhitzen im Vacuum auf 120° neben einer Vorlage von concentrirter Schwefelsäure eine Gewichtsverminderung von 0.8387, d. i. 7.6 pCt., ohne dass eine vollkommene Entwässerung zu erreichen war.

Die wasserhaltige Substanz zeigt den Schmp. 224°, die entwässerte einen nur wenig höheren, etwa 227°. Das Anthranilsäurebetaïn ist in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich leicht, schwerer in kaltem Alkohol und namentlich Aceton löslich; unlöslich in Aether. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es eine Ausscheidung trefflich ausgebildeter Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind; mit Pikrinsäure in concentrirter Lösung einen aus feinen Spiesen bestehenden Niederschlag. Gegen Permanganat ist das Betaïn in kalter, schwefelsaurer Lösung beständig.

Golddoppelsalz. Feine, hellgelbe Nadelchen, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leicht lösen; färbt sich über 100° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 206°.

0.2123 g Sbst.: 0.803 g Au.

$C_{10}H_{13}O_2N \cdot AuCl_4H$. Ber. Au 37.99. Gef. Au 37.82.

Das Jodhydrat sei zur Vervollständigung des Vergleichs mit der Dimethylanthranilsäure beschrieben. Es bildet derbe, vierseitige Prismen mit rautenförmigen Endflächen; bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 25 Th. Wasser löslich; Schmp. 138°. Der Jodgehalt lässt auf den Gehalt von einem Molekül Krystallwasser schliessen, das indessen bei 100° nicht zu entfernen ist.

0.2149 g Sbst.: 0.1555 g AgJ. — 0.2375 g Sbst.: 0.1714 g AgJ.

$C_{10}H_{13}O_2N \cdot HJ \cdot H_2O$. Ber. J 39.02. Gef. J 39.09, 38.99.

Umlagerung des Anthranilsäurebetaïns.

Die Umlagerung des Betaïns in den isomeren Ester findet desto glatter statt, je sorgfältiger die Substanz entwässert ist. Ist der Wassergehalt derselben noch ein beträchtlicher, so tritt beim Schmelzen eine rapide Kohlensäureentwicklung ein, und dementsprechend ist der Antheil an Dimethylanilin im Reactionsproduct ein höherer. Ohne diese Nebenreaction vermochten wir die Isomerisation nicht zu verwirklichen. Um den in der Hauptsache gebildeten Dimethylanthranil-

säuremethylester von beigemengtem Dimethylanilin zu trennen (bei kleinen Substanzmengen führte fractionirte Destillation nicht zum Ziele), machten wir von der ungleichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Basengemisch Gebrauch.

10 g Betaïn in möglichst entwässertem Zustand (cf. oben) erhitzten wir im Oelbade eine Viertelstunde lang auf 240—245°; die Substanz verflüssigte sich vollständig unter langsamer Gasentwicklung; dabei ging wenig feuchtes Dimethylanilin in die Vorlage über. Das umgewandelte Product wurde mit der vierfachen Menge Aether verdünnt und mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl versetzt. Dieses Verfahren wurde noch einige Male wiederholt, indem stets nach ein- bis zwei-tägigem Stehen die Lösung von der Ausscheidung abfiltrirt, im Vacuum eingedampft und der Rückstand auf's neue in demselben Verhältniss mit Jodmethyl in ätherischer Verdünnung behandelt wurde. Die letzten Portionen von ausgeschiedenem Jodid betrugten wenige hundertstel Gramm; die Summe der zehn Ausscheidungen war 2.73 g. Zufolge dem Schmelzpunkt (216°), der Krystallform und Löslichkeit lag reines Trimethylphenylammoniumjodid vor, was auch die Analyse von einigen Fractionen bestätigte.

0.2082 g Sbst.: 0.1850 g AgJ. — 0.1898 g Sbst.: 0.1686 g AgJ.

$C_9H_{11}NJ$. Ber. J 48.22. Gef. J 48.01, 48.01.

Zum Schluss liessen wir überschüssiges Jodmethyl unverdünnt auf den noch mit Dimethylanilin verunreinigten Ester einwirken, wobei 0.6 g weniger reines Trimethylphenylammoniumjodid auskrystallisirte. Das davon getrennte Oel enthielt noch ein wenig von dem Jodid gelöst und musste durch wiederholtes Digeriren mit wasserfreiem Aether und erneute Filtration davon befreit werden; schliesslich gewannen wir es durch zweimalige Fractionirung unter vermindertem Druck in analysenreinem Zustand und fanden die Identität mit dem Methylester der Dimethylanthranilsäure bestätigt. Unter 15 mm Druck ging die Hauptfraction (2.5 g) constant bei 137—138° (Thermometer in Dampf bis 50°) als farbloses Oel über.

0.2026 g Sbst.: 0.4984 g CO_2 , 0.1332 g H_2O .

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 66.98, H 7.32.

Gef. » 67.09, » 7.37.

Mit Jodmethyl lieferte der Ester das beschriebene Additionsproduct vom Schmp. 160°.

B. *p*-Trimethylaminobenzoësäure (*p*-Benzbetaïn).

Das Betaïn gewannen wir wie A. Michael und J. F. Wing¹⁾ nach der Methode von Griess aus *p*-Aminobenzoësäure mit einem

¹⁾ Amer. chem. Journ. 7, 195 [1885].

Ueberschuss von Jodmethyl und Aetzkali in kalter, methylalkoholischer Lösung; die Trimethylverbindung liess sich einfacher als l. c. angegeben durch Ansäuern mit Jodwasserstoffsäure, Abfiltriren von der in nicht unbeträchtlicher Menge ausfallenden Dimethylaminobenzoësäure und Fällen mit Jod in Form ihres Perjodids isoliren. Beim Behandeln mit Wasserdampf zerfällt das Perjodid und liefert das Betaïnjodhydrat. Zur Beschreibung des Salzes von Michael und Wing (»ungefähr gleich leicht in Wasser löslich wie Jodnatrium«) ist anzufügen, dass es sich nur in 24.2 Theilen Wasser bei 15° löst.

Das *p*-Betaïn enthält, übereinstimmend mit den citirten Angaben, 1 Mol. Wasser, verliert dieses bei 100° (gef. H₂O 9.3; ber. H₂O 9.13) und schmilzt bei 255°. Während nun Michael und Wing, obwohl sie auf der Arbeit von Griess über die entsprechende *Meta*verbindung fussen, lediglich den Schmelzpunkt des Stoffes erwähnen, beobachteten wir, dass mit der Verflüssigung die quantitative Isomerisation Hand in Hand geht; und zwar findet bei einem untergeordneten Antheil die Umlagerung schon beim Trocknen im Toluolbade statt. Die geschmolzene Substanz erwies sich durch ihre Löslichkeit in Aether und den weit niedrigeren Schmelzpunkt als verschieden von dem Betaïn; sie destillirte ohne Zersetzung bei 304—305° (corr.) und erstarrte in der Vorlage krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir in theoretischer Ausbeute das Reactionsproduct, welches sich mit dem von E. Bischoff¹⁾ beschriebenen Methyl ester der *p*-Dimethylaminobenzoësäure als identisch erwies, in weissen Blättchen vom Schmp. 102°.

0.1885 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.1245 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 13.9 ccm N (11°, 723 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.97, H 7.33, N 7.84.
Gef. » 66.99, » 7.41, » 8.06.

C. *Dimethylphenylglykocoll* (*Dimethylphenylbetaïn*).

Das Chlorhydrat des Betaïns ist von J. Zimmermann²⁾ aus Dimethylanilin und Monochloressigsäure erhalten worden; besser als nach seinen Angaben lässt es sich nach der Vorschrift von F. Reitzenstein³⁾ gewinnen. Ueber das Betaïn selbst findet sich nur eine unrichtige Angabe von Zimmermann, der beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd ein stark basisch reagirendes, äusserst zerfliessliches, begierig Kohlensäure anziehendes Product erhalten hat.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 343 [1889].

²⁾ Diese Berichte **12**, 2206 [1879].

³⁾ Ann. d. Chem. **326**, 326 [1903].

Wenn man das salzsaure Salz, das wir übrigens für die weitere Verarbeitung durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigten, mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd behandelt, so entsteht eine neutral reagirende Lösung, die beim Eindunsten das krystallwasserhaltige Betaïn in krystallinischem Zustand und durchaus nicht hygroskopisch hinterlässt. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in siedendem Aethylalkohol leicht, in kaltem schwer löslich, in Aether unlöslich. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in luftbeständigen, kleinen, durchsichtigen Prismen erhalten, die sich zu charakteristischen, briefcouvertartigen Aggregaten vereinigen. Schmp. 123 – 124°.

0.2640 g Sbst.: 0.5871 g CO₂, 0.1782 g H₂O. — 0.2334 g Sbst.: 15 ccm N (11°, 716 mm).

C₁₀H₁₃O₂N.H₂O. Ber. C 60.85, H 7.60, N 7.11.

Gef. » 60.65, » 7.56, » 7.21.

Ihr Krystallwasser verliert die Substanz nicht im Vacuum über Schwefelsäure und nur langsam beim Erwärmen unter vermindertem Druck auf 105°; dabei erhält man, ähnlich wie bei dem Anthranilsäurebetaïn, keinen constanten Werth für den Trockenverlust, da sich das Betaïn nicht ohne Umlagerung und Zersetzung entwässern lässt. Für den unten beschriebenen Versuch wurden 8.7622 g Betaïn 10 Stunden im Toluolbade im Vacuum erhitzt; die Gewichtsverminderung betrug 0.8568 g, entsprechend 9.8 pCt. (berechnet für 1 Mol. H₂O: 9.1 pCt.). Das entwässerte Product war hygroskopisch, schmolz allmählich bei 162—163° und erwies sich als nicht ganz wasserfrei.

0.1373 g Sbst.: 0.3340 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.97, H 7.32.

Gef. » 66.35, » 7.48.

Das Betaïn giebt in concentrirter, salzsaurer Lösung mit Gold- und Platin-Chlorid zunächst ölige, aber bald krystallinisch erstarrende Fällungen.

Das Pikrat des Dimethylphenylbetaïns ist in Wasser fast unlöslich und wird auch aus sehr verdünnter Lösung krystallinisch gefällt. Aus Weingeist krystallisirt es in feinen Nadelchen, die, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, gegen 120° sich zu verändern beginnen und bei 195° sich lebhaft zersetzen.

0.1916 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0651 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₉N₄. Ber. C 47.03, H 3.95.

Gef. » 47.18, » 3.81.

Umlagerung in Methylphenylglykocollmethylester.

Das scharf getrocknete Dimethylphenylbetaïn schmolz bei kurzem Erhitzen im Oelbade auf 170—175° fast ohne Gasentwicklung vollständig und liess sich dann nicht wieder zur Krystallisation bringen.

Die verflüssigte Substanz wurde in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet und hierauf durch wiederholte Fractionirung im Vacuum gereinigt. Der Vorlauf der Destillation enthielt ein wenig Dimethylanilin, das durch sein Jodmethylat vom Schmp. 216° erkannt wurde. Die Hauptmenge destillirte constant unter 10 mm Druck bei 140–141° und bildete ein in Wasser fast unlösliches, mit Aether mischbares, neutral reagirendes Oel.

0.1277 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.0859 g H₂O

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.98, H 7.32.

Gef. » 67.00, » 7.54.

Dass in dem Product der Umlagerung der Methylester des Methylphenylglycins vorliegt, fanden wir bestätigt, als wir durch Addition von Jodmethyl an den Ester und Einwirkung von Silberoxyd¹⁾ daraus das ursprüngliche Betaïn zurückgewannen, das mittels des charakteristischen Pikrats sicher identificirt werden konnte.

Das Jodmethylat des Methylphenylglycinmethylesters bildet, ähnlich wie das von E. Wedekind²⁾ beschriebene Aethyl-esterderivat, silberglänzende Blättchen, die sich in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer lösen und bei 98–99° schmelzen.

0.1057 g Sbst.: 0.0768 g AgJ.

C₁₁H₁₄O₂NJ. Ber. J 39.51. Gef. J 36.26.

68. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gährung.

[Aus dem chem. Laborat. der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Ueber den Mechanismus der Zuckerspaltung bei der alkoholischen Gährung fehlen bisher experimentell gestützte Anhaltspunkte. Die von Pasteur genauer studirte Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure³⁾ giebt darüber keinen Aufschluss, umsomehr, weil bei der zellfreien Gährung diese Producte, wenn überhaupt, so doch nur in äusserst geringer Menge auftreten⁴⁾. Besonderer Anlass, auf weitere

¹⁾ In Widerspruch mit der citirten Veröffentlichung von Zimmermann giebt auch das Esterjodmethylat mit Silberoxyd die neutrale Lösung des Betaïns.

²⁾ Ann. d. Chem. 318, 109 [1901].

³⁾ Das Auftreten von Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gährung wurde zuerst von Carl Schmidt beobachtet.

⁴⁾ E. Buchner und R. Rapp, diese Berichte 34, 1529 [1901]; E. und H. Buchner und Martin Hahn, Die Zymasegährung, München 1903, 220.