

Ein besonderes Interesse wird die Verwendung der beschriebenen Aldehyde zur Darstellung der höheren Alkohole bieten: auch die Blausäurereaktion dürfte zu vermuthlich kennenswerthen Oxysäuren führen.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1880.

349. Ad. Claus u. K. Elbs: Zur Kenntniss des Amarins.

[Mittheilung aus dem Freiburger Laboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Während bei der Einwirkung von Alkylhalogenüren auf Amarin in kochender, alkoholischer Lösung allgemein — genau so, wie es von Borodine für Jodäthyl angegeben ist — Alkylamarinalkylhalogenüre entstehen, also zweimal der Alkylrest aufgenommen wird unter gleichzeitiger Bildung von halogenwasserstoffsäurem Amarin, gelingt es auch die einfachen Additionsprodukte — allerdings immer mit den oben genannten Verbindungen mehr oder weniger gemengt — zu erhalten, wenn man die beiden Körper, nach molekularem Verhältniss gemengt, in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Es krystallisiren dann nach Verlauf von einigen Tagen die gewünschten Verbindungen aus. Wir haben auf diese Weise Amarinmethyljodid und Amarinbenzylchlorid dargestellt, die beide in Wasser, auch in heissem, sehr schwer löslich sind, dagegen von heissem Alkohol verhältnissmässig leicht gelöst werden und aus der letzteren Lösung sich in kleinen Kryställchen abscheiden. Durch kochendes Ammoniak werden beide Verbindungen nicht zersetzt, während alkoholische Kalilauge leicht die neuen Basen — Methylamarin (Schmelzpunkt 172—174° C.) und Benzylamarin — aus ihnen abscheidet.

Ehe wir diese Beobachtungen, über die wir nächstens ausführlicher referiren werden, zu machen Gelegenheit hatten, hatten wir uns wesentlich mit dem Methylamarinmethyljodid und dem Benzylamarinbenzylchlorid beschäftigt, aus diesen Verbindungen die zweifach alkylierten Basen abgeschieden und diese weiter mit Halogenalkylen behandelt. Benzylchlorid war für diese Versuche hauptsächlich deswegen gewählt worden, weil bei der Einführung von Methylgruppen die procentische Zusammensetzung nur so unbedeutend geändert wird, dass die analytischen Ergebnisse darüber keinen sichern Aufschluss zu geben vermögen, während demgegenüber eine eingeführte Benzylgruppe nicht wohl zu übersehen ist.

Das Methylamarinmethyljodid ist in Wasser sehr schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich, lässt sich dagegen aus Alkohol leicht umkrystallisiren und wird dabei in schönen, gut ausgebildeten,

glasglänzenden Pyramiden erhalten. Die Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 246° C. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	60.32 pCt.	60.66 pCt.
H	5.31 -	5.27 -
J	27.78 -	27.99 -

Gegen kochende Ammoniaklösungen zeigt sich die Verbindung beständig, mit weingeistiger Kalilauge aber gelingt schon beim gelinden Erwärmen die Zerlegung unter Bildung von Dimethylamarin, das am besten aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird und daraus in grossen, prismatischen Krystallen des klinorhombischen Systems anschiesst. Die Base schmilzt bei 146° C. und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Bildung eines geringen Sublimats; von verdünnten Säuren wird sie leicht in Salze übergeführt, von denen jedoch nur das essigsäure Salz in Wasser leicht löslich ist. Die interessanteste Thatsache ist die, dass die mittelst Jodwasserstoff aus der Base erhaltene Jodverbindung mit dem oben beschriebenen Methylamarinmethyljodid nicht identisch ist: denn wenn das jodwasserstoffsäure Salz auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit demselben ziemlich übereinstimmt, so unterscheidet es sich doch sehr wesentlich dadurch, dass es durch Ammoniak schon in der Kälte unter Wiederabscheidung der Base leicht und vollständig zerlegt wird. Die Platindoppelverbindung des salzsauren Salzes fällt aus wässerigen, wie alkoholischen Lösungen, auch wenn sie sauer sind, in Form eines hellgelben Niederschlages aus, der kein Krystallwasser enthält. Beim Erhitzen des trocknen Doppelsalzes auf etwa 170° C. tritt unter starker Bräunung und Schmelzen Zersetzung ein. Die Platinbestimmung ergab: 19.0 pCt. Pt — berechnet 18.5 pCt.

Das Dimethylamarin reagirt beim anhaltenden Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Alkylhalogenverbindungen unter Bildung neuer Halogenverbindungen, deren Entstehung jedoch nicht auf einfacher, glatter Addition zu beruhen scheint. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid wurden aus der auffallenderweise schwach sauer gewordenen Lösung neben Spuren von salzsaurem Dimethylamarin wesentlich zwei neue Körper erhalten, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen. Die eine Verbindung, die in Wasser sehr schwer löslich ist, bleibt beim Ausziehen des eingedampften Reaktionsrückstandes mit Wasser als weisses Pulver zurück und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten. Sie liefert beim Behandeln mit Kalilauge eine aus Alkohol schön krystallisirende, neue, farblose Base, die bei 204° C. schmilzt. Das zweite Produkt ist in Wasser so leicht löslich, dass es aus dieser Lösung nicht direkt krystallisirt erhalten werden kann, sondern nach dem Verdunsten des Wassers als

dickes Oel zurückbleibt, welches erst nach und nach zu einer aus Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Nadeln schmelzen unzersetzt bei 168° C. und geben beim Erwärmen mit Kali unter Salzsäurebspaltung eine neue, in prachtvoll diamantglänzenden Krystallen anschliessende Base von dem Schmelzpunkt 158° C. Von dem leicht löslichen Chlorid wurde das Platindoppelsalz dargestellt und bei dessen Analyse Zahlen erhalten, die nicht auf eine durch direkte Addition von Benzylchlorid zum Amarin entstandene Verbindung stimmen; deren Interpretation wir uns jedoch noch vorbehalten müssen. Nur sei noch erwähnt, dass diese Platinverbindung in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem, ausserordentlich leicht löslich ist und im trocknen Zustand, wie man es durch Auswaschen mit Alkohol und Aether erhält, bei 244° C. unzersetzt schmilzt. Die durch Kali aus dem leicht löslichen Chlorid abgeschiedene Base vom Schmelzpunkt 158° C. giebt mit Salzsäure ein Salz, das von dem ursprünglichen Chlorid total verschieden ist, denn es ist in Wasser so schwer löslich, dass es leicht aus diesem Lösungsmittel krystallisirt. Es schmilzt bei 204° C. und wird durch Ammoniak zerlegt. Das aus diesem salzsauren Salz dargestellte Platindoppelsalz ist etwas dunkler gefärbt, als die oben beschriebene, entsprechende Verbindung und schmilzt unzersetzt bei 195° C.

Aehnliche Resultate, wie mit Benzylchlorid, haben wir auch bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Dimethylamarin erhalten, doch bedürfen auch diese noch einer eingehenderen Untersuchung.

Endlich hätten wir noch das Benzylamarinbenzylchlorid zu erwähnen, das beim Kochen der alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Amarin und Benzylchlorid neben salzsaurem Amarin leicht entsteht. Es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich und wird durch kochendes Ammoniak nicht angegriffen. Die undeutlichen Krystalle, wie sie aus alkoholischer Lösung erhalten werden, fangen schon bei 40° C. an zu erweichen und sind bei 75° C. völlig geschmolzen.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als schwachgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen fast weiss wird, bei 70° C. weich zu werden beginnt, über 100° C. 2 Moleküle Wasser abgiebt und bei 150 — 160° C. unter Bräunung und Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab: 13.85 pCt. Pt — berechnet 14.4 pCt. Pt.

Kalilauge, am besten alkoholische, scheidet leicht Dibenzylamarin ab, welches aus Alkohol in feinen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt, die bei 139 — 140° C. schmelzen. Das aus dieser Base dargestellte, salzsaure Salz ist wieder total verschieden von dem isomeren Benzylamarinbenzylchlorid. Es ist in Wasser weit löslicher,

als das letztere, krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, wird durch Ammoniak zersetzt und schmilzt bei 197—199° C.

Wir enthalten uns vor der Hand, aus den gegebenen Daten eine Ansicht über die Natur des Amarins zu entwickeln und behalten uns die für die ausführliche Beschreibung unserer fortgesetzten Untersuchungen vor. Nur das Eine scheint uns noch besonders erwähnenswerth, dass Amarin gegen Oxalsäureäther entschieden nicht die Eigenschaften eines secundären Amarins, also einer Imidoverbindung, entwickelt. Beim Erhitzen der gemischten Substanzen auf dem Wasserbade findet wenigstens keine Reaction statt und erst, wenn man tagelang das Erhitzen fortsetzt, entstehen Spuren eines neuen Körpers, der aber nichts anderes als oxalsaures Amarin ist. Erhitzt man das Gemisch höher, etwa bis zum Siedepunkt des Oxaläthers, so tritt Umsetzung ein, in Folge deren — jedenfalls veranlasst¹⁾ durch eine theilweise Zersetzung des Amarins — Oxamid, oxalsaures Amarin, oxalsaures Lophin und Lophin entstehen und Alkohol abdestillirt.

Ueber Untersuchungen, die wir in der gleichen Richtung mit Lophin angestellt haben, hoffen wir in Bälde ebenfalls Näheres mittheilen zu können.

Freiburg i./B., Juli 1880.

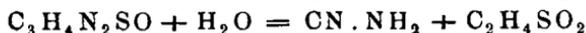
350. Rudolf Andreasch: Eine neue Synthese des Sulhydantoins.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. April vorgelegten Abhandlung.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde gezeigt, dass sich Sulhydantoïn beim Kochen mit Basen gemäss der Gleichung:



in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und Thioglycolsäure spaltet.

Diese Zersetzung und die grosse Additionsfähigkeit des Cyanamides liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Zusammenbringen von Cyanamid und Thioglycolsäure unter passenden Bedingungen eine Vereinigung beider Körper erzielen könne.

¹⁾ In ähnlicher Weise wird sich wohl auch die Reaction stellen, welche Amarin bei sehr lange anhaltendem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff zeigt und bei welcher mehrere, zum Theil recht hübsch krystallisirende Verbindungen gebildet werden.

²⁾ Diese Berichte XII, 1385.