

248. Ad. Claus und K. Elbs.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Wie wir früher angedeutet haben, sind wir schon lange darauf aus, einfache Additionsprodukte des Amarins, respektive die daraus zu erhaltenden einfachen Substitutionsderivate darzustellen. Auf direktem Wege dürfte das unseren heutigen Erfahrungen nach kaum so zu erreichen sein, dass die gewünschten Verbindungen in zur Untersuchung genügender Menge in reinem Zustand isolirt werden können. Dagegen ist es uns gelungen, auf einem kleinen Umwege Monobenzylamarin darzustellen und eine Methode zu finden, mittels deren sich leicht solche einfach alkylirten Amarine erhalten lassen.

Nach der von uns zur Erklärung der verschiedenen Reaktionen gebrauchten Amarinformel muss erwartet werden, dass sich von demamarin ein Silbersalz mit einem Atom Silber ableitet, indem das Wasserstoffatom der Imidgruppe sich gegen Silber austauscht. Diese Voraussicht hat der Versuch sofort bestätigt und zwar erhält man die Silberverbindung leicht rein in Form von kleinen, glänzenden, fast farblosen Krystallkörnchen, wenn man Amarin in einer reichlichen Menge Alkohol löst, dann die berechnete molekulare Menge Silberalpeter — ebenfalls in der genügenden Menge Wasser gelöst, — so dass beim Vermischen der Lösungen keine Ausscheidung entsteht, — hinzufügt und neue etwas concentrirte wässerige Ammoniaklösung aufschichtet: Nach 1—2 Tage langem Stehen hat sich dann das Amarin Silber in der oben beschriebenen Form ausgeschieden. Auch wenn man 2 Moleküle Silberalpeter oder einen noch grösseren Ueberschuss auf 1 Molekül Amarin zur Anwendung bringt, entsteht immer nur diese nämliche Silberverbindung: Ein Beweis, dass nur ein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom, also auch nur eine Imidgruppe im Amarinmolekül vorhanden ist. Die Silberverbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, und wird auch von concentrirtem Ammoniak nur spurenweis aufgenommen. Sie enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich beim langsamen Erhitzen im offenen Tiegel an der Luft unter Abscheidung von rein weissem Silber, während reines Lophin in quantitativer Menge sublimirt erhalten wird. Bei den Analysen lieferten auf diese Weise:

I. 0.2470 g Substanz 0.0647 g Ag = 26.2 pCt. Ag.

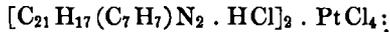
II. 0.1438 g » 0.0384 g Ag = 26.6 » Ag.,

während die Formel $C_{21}H_{17}N_2Ag$ 26.6 pCt. Ag verlangt.

Analyse II ist mit einem Präparat ausgeführt, welches unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Silber dargestellt war.

Das Amarinsilber setzt sich mit Halogenalkylen leicht unter Abscheidung des entsprechenden Halogensilbers um: Zur Darstellung des Monobenzylamarins haben wir die Silberverbindung mit genau einem Molekül Benzylbromid in verschlossenem Gefäss einige Zeit auf 100° C. erhitzt; die Reaktionsmasse, in der man das gebildete Bromsilber direkt erkennen konnte, wurde einfach mit Aether ausgezogen, und diese Lösung hinterliess beim Eindunsten die neue Base in Form eines farblosen durchsichtigen Harzes, das wir bis jetzt nicht in krystallisirte Form überführen konnten. Dieselbe löst sich in verdünnten Säuren (auch Essigsäure), und aus der salzsauren Lösung fällt durch Platinchlorid ein schön goldgelbes, krystallinisches Doppelsalz, von dem sich aus der Mutterlauge beim Stehen noch mehr in deutlichen Krystallen absetzt. — Dieses Platindoppelsalz enthält Krystallwasser, dessen Menge noch nicht sicher bestimmt ist: es verliert dasselbe vollständig bei 120° C.: bei weiterem Erhitzen beginnt es bei etwa 165—167° C. zusammenzusintern, bläht sich bei 205° C. auf, ist bei 236° C. noch gelb und dickflüssig und verwandelt sich erst bei 240° C. in eine schwarze Masse.

Eine vorläufige Platinbestimmung liess 16.6 pCt Platin finden, während die Formel des Benzylamarinplatindoppelsalzes:



16.56 pCt. Platin verlangt.

Das Monobenzylamarin unterscheidet sich von den zweifach substituirten Derivaten des Amarins, speciell dem Dibenzylamarin, wesentlich dadurch, dass sein chromsaures Salz (schön orange-gelbe Krystalle) beim Kochen in Eisessiglösung fast so leicht wie das Amarin selbst oxydirt wird: Eine Erscheinung, die mit der früher von uns gegebenen Erklärung für die Nichtoxydirbarkeit des Dibenzylamarins u. s. w. aufs Genaueste stimmt.

Ob bei dieser Oxydation ein Monobenzyllophin entsteht, wie sich wohl erwarten lässt, muss noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben; wir beabsichtigen auch noch andere, einfach alkylirte Amarine auf dem beschriebenen Wege darzustellen und namentlich die weiteren Additionsprodukte derselben auf ihre Identität mit den direkt entstehenden Alkylamarinalkylhalogenverbindungen zu untersuchen. —

Eine willkommene Erweiterung haben unsere früher mitgetheilten Untersuchungen durch die neuere Arbeit des Hrn. Bahrmann (Journ. pr. Chem. 27, 295) über das Additionsprodukt von Acetylchlorid respektive Benzoylchlorid mit Amarin erhalten. Hr. Bahrmann stimmt mit unseren Auffassungen und Erklärungen im Wesentlichen überein, nur meint er, in ätherischer Lösung ein direktes ein-

faches Additionsprodukt von einem Molekül Acetylchlorid u. s. w. mit einem Molekül Amarin erhalten zu haben, welches sich erst beim Behandeln mit Alkohol so zerlege, dass 2 Moleküle dieser Verbindung in ein Molekül salzsaures Amarin und ein Molekül Acetylamarinacetylchlorid zerfallen. Als Beweis für diese Ansicht führt Hr. Bahrmann nur die Analyse des aus Aether direkt erhaltenen Produktes an; allein die Zusammensetzung des Amarinacetylchlorids ist doch offenbar genau die nämliche, wie die eines gleichmolekularen Gemisches von salzsaurem Amarin und Acetylamarinacetylchlorid: Es will uns daher nicht ganz unwahrscheinlich erscheinen, dass auch wirklich schon ein solches Gemisch in dem ursprünglichen Präparat des Hrn. Bahrmann vorgelegen hat, und dass diese beiden Verbindungen, die in Aether beide unlöslich, aus der ätherischen Lösung zusammen sich ausscheiden mussten, beim Behandeln mit Alkohol einfach getrennt werden.

Uebrigens sei erwähnt, dass wir die Einwirkung von Säurechloriden auf die substituirten Amarine zu studiren schon vor längerer Zeit unternommen haben.

Freiburg i. B., Mai 1883.

249. K. Elbs: Einige Synthesen mit Chlorpikrin mittelst Chloraluminium.

[Aus dem Freiburger Universitätslaboratorium mitgetheilt von A. d. Claus.]
(Eingegangen am 22. Mai.)

1. Chlorpikrin mit Chloraluminium und Benzol.

Mischt man Chlorpikrin mit Benzol im Verhältniss von 4—5 Molekülen C_6H_6 auf 1 Molekül CCl_3NO_2 und setzt dem Gemenge Chloraluminium zu, so tritt Braunfärbung ein und es beginnt unter spontaner Erwärmung eine energische Chlorwasserstoffentwicklung. Ist im Verlauf mehrerer Stunden etwa so viel Chloraluminium zugesetzt, als das Gewicht des angewandten Chlorpikrins beträgt, so erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Tag gelinde auf dem Wasserbade, giesst dann Wasser zu der Harzmasse und destillirt mit Wasserdampf. Der schwarzbraune Rückstand wird in möglichst wenig Aether gelöst, mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; zuerst scheidet sich Triphenylcarbinol als krystallinisches Pulver aus, dann Triphenylmethan in grossen, braunrothen Krystallen; in der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge Diphenylmethan. Das zu erwartende Triphenylnitromethan, $(C_6H_5)_3CNO_2$, entsteht bei der Reaktion nicht. Durch seinen Schmelzpunkt, $92^{\circ} C.$,