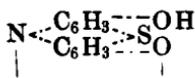


eingehend untersucht. Es hat sich dabei das interessante Resultat ergeben, dass das Thiodiphenylamin bei obiger Reaction sich zum Theil in einen phenolartigen Farbstoff, das Thionol,  $C_{12}H_7NSO_2$ , von der Constitution:



überführen lässt<sup>1)</sup>.

### 366. Ad. Claus und H. Kohlstock: Zur Kenntniss des Amarins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Amarinsilber,  $C_{21}H_{17}N_2Ag$ , ist vor etwa 2 Jahren von Claus und Elbs<sup>2)</sup> zuerst dargestellt worden, und zwar durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Amarin und Silbersalpeter mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak. Diese Methode giebt bei der Darstellung kleiner Mengen Amarinsilber gute Resultate, eignet sich aber nicht für die Gewinnung grösserer Mengen, da es im letzteren Fall nicht zu vermeiden ist, dass sich auch ein Additionsproduct von Amarin mit Silbernitrat in wechselnden Mengen je nach Umständen bildet, das allerdings in Alkohol löslich ist, sich jedoch nicht gut entfernen lässt, ohne dass ein Theil des Amarinsilbers in Folge der wiederholten Behandlung mit heissem Alkohol zersetzt wird.

Das Diamarinsilbernitrat,  $(C_{21}H_{17}N_2)_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$ , erhält man in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen durch genügend langes Stehenlassen (3—4 Wochen) einer alkoholisch-wässrigen Lösung von Amarin und salpetersaurem Silber. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Aether, lost sich dagegen in Alkohol, ebenso wie in Chloroform, auf und wird durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln in wärzenförmigen, aus feinen Nadeln gebildeten Gruppen erhalten. Bei längerem Aufbewahren werden die Krystalle

<sup>1)</sup> In einer demnächst erscheinenden, ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen werde ich über diese Untersuchung eingehender berichten.

A. Bernthsen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1272.

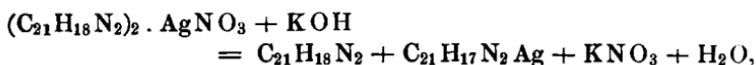
undurchsichtig und zerfallen; sie schmelzen bei 175° C. (uncorr.) und zerlegen sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur, indem Lophin sublimirt und metallisches Silber zurückbleibt. Die Analysen führten zu der oben gegebenen Zusammensetzung mit 1 Molekül Krystallwasser.

Trockenverlust 2.9—2.1 pCt. Berechnet für 1 Molekül Wasser 2.3 pCt.

Für die entwässerte Substanz  $(C_{21}H_{18}N_2)_2 \cdot AgNO_3$ ,

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	65.4	65.3	—	65.7 pCt.
H	5.1	5.3	—	4.7 »
N	8.7	8.8	—	9.1 »
Ag	14.08	13.8	14.09	14.1 »

Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird die Verbindung leicht in die entsprechenden Silber- und Amarin-salze übergeführt. Versetzt man die alkoholische Lösung des Diamarinsilbernitrat mit Kalilauge, so zerfällt es glatt in Amarin, Amarinsilber und Kalisalpeter:



und man kann durch Auswaschen des dabei entstehenden, meist grau gefärbten Niederschlags mit Alkohol das Amarinsilber in ziemlich reinem Zustande erhalten.

Die beste Darstellungsmethode des Amarinsilbers, die quantitativ genau verläuft und den Vortheil bietet, dass das Salz sofort in gut filtrirbarer Form ausfällt, besteht darin, der alkoholischen Amarinlösung unter beständigem Umschütteln eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak allmählich zufließen zu lassen; führt man die Operation möglichst unter Abschluss von Luft und Licht aus, und wendet man einen kleinen Ueberschuss von Amarin an, da etwa ausgeschiedenes Silberoxyd schwer zu entfernen ist, so erhält man das Amarinsilber als vollständig weisses, lockeres Krystallpulver, das sich im getrockneten Zustande nicht so schnell, wie im feuchten, bräunt.

Das Amarinsilber,  $C_{21}H_{17}N_2Ag$ , ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, nur Ammoniak und Chloroform lösen es spurenweise auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 218° C. (uncorr.); bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Reines, kohlefreies Silber bleibt zurück und Lophin sublimirt in quantitativer Menge. Verdünnte Säuren wirken leicht zersetzend darauf ein; alkoholische Salzsäure scheidet direct quantitativ Chlorsilber ab. Gegen Alkalien ist die Verbindung beständiger: mit alkoholischer Kalilauge muss sie schon längere Zeit gekocht werden, um vollständig in Silberoxyd und Amarin überzugehen. Die Analysen — von Claus und Elbs

(l. c.) liegen nur Silberbestimmungen vor — ergaben folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	62.01	—	—	62.2 pCt.
H	4.28	—	—	4.19 »
N	7.2	—	—	6.9 »
Ag	26.58	26.55	26.4	26.6 »

Mit Halogenalkylen reagirt das Amarinsilber leicht, aber nicht so leicht ist es, die Reaction bei der Entstehung eines einfach alkylirten Abkömmlings des Amarins, gebildet durch Ersetzung des Silbers durch einen Alkylrest, einzuhalten. Vielmehr tritt in der Regel, namentlich bei Anwendung von Jodmethyl, Jodäthyl, Bromäthyl u. s. w., neben der Substitution eines Alkylrestes die Addition eines zweiten Halogenalkyles ein, so dass bei der Reaction gleicher Moleküle Amarinsilber und Halogenalkyl — besonders wenn Aether oder Alkohol als Lösungsmittel zugegeben sind — die Hälfte des ersteren etwa unangegriffen bleibt und fast nur Methylamarinmethyljodid u. s. w. erhalten wird. Nur mit Benzylchlorid verläuft die Reaction, wie schon früher beobachtet, glatt, wenn man die molekularen Mengen, innig gemengt und ohne Anwendung eines jeden Lösungsmittels, im geschlossenen Rohr etwa 6 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Wir haben daher unsere Untersuchungen vor der Hand auf das so erhaltene Benzylderivat beschränkt.

Das Monobenzylamarin,  $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$ , wird durch Ausziehen des Reactionsproductes mit Aether nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung als gelbes oder hellbraunes Harz erhalten, das man durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht reinigen und nicht in den krystallisirten Zustand überführen kann: Durch Darstellen eines Salzes und Ausschütteln desselben mit Aether werden aber die schmierigen, die Krystallisation verhindernden Verunreinigungen leicht entfernt, und aus den so gereinigten Salzen wird durch Alkalien die Base nun krystallisirt abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt das Benzylamarin in meist rosettenförmig gruppirten Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, von Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. dagegen leicht gelöst werden. Sie schmelzen bei 123—124° C. (uncorr.), ohne sich merklich zu färben. Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	86.6	86.6 pCt.
H	6.25	6.18 »

Das salzsaure Salz,  $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 \cdot HCl$ , wird durch Eindunstenlassen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base in undeutlich krystallisirten Krusten erhalten; es ist in Wasser und

Chloroform nur sehr wenig, in Aether gar nicht löslich; Wein-  
geist löst es leicht und hinterlässt es in krystallwasserfreien Massen.  
Die Chlorbestimmungen ergaben: 8.4 und 8.3 pCt. Cl, während die  
Formel 8.36 pCt. Cl berechnen lässt.

Das Platindoppelsalz, das schon von Claus und Elbs<sup>1)</sup> be-  
schrieben ist, enthält  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, wie folgende Zahlen  
ergeben:

	Gefunden	Berechnet
	(bei 120° C.)	für $(C_{28}H_{24}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O	3.7	3.6 pCt.

Das entwässerte Salz zeigte einen Platingehalt = 16.7, 16.6,  
16.56 pCt. Pt. Berechnet 16.56 pCt. Pt.

Dichromsaurer Benzylamarin,  $(C_{28}H_{24}N_2) \cdot H_2Cr_2O_7$ , fällt  
aus der Lösung der Base in verdünnter Essigsäure auf Zusatz von  
dichromsaurem Kali als rothgelbes, körnig krystallinisches Pulver.  
Es ist wasserfrei und schmilzt bei 90° C. zu einer dunkeln Masse, die  
sich bei etwas höherer Temperatur zersetzt. Es ist schwer löslich in  
Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, aus dem es,  
jedoch nur unter partieller Zersetzung, umkrystallisirt werden kann.  
Bei den Analysen ergab sich der Gehalt an Chrom:

	Gefunden	Berechnet
Cr	10.0    10.34	10.4 pCt.

Wird das Salz mit Eisessig gekocht, so oxydirt es sich fast  
ebenso leicht, wie Amarindichromat<sup>2)</sup>; von besonderem Interesse  
musste es sein, festzustellen, ob bei dieser Oxydation Benzyllophin  
gebildet wird. Da bei der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd,  
der obigen Zusammensetzung unseres Salzes entsprechend, auf 2 Mo-  
leküle Benzylamarin 3 Atome Sauerstoff kommen, zum Uebergang in  
Benzyllophin je ein Molekül Benzylamarin aber nur eines Sauerstoff-  
atoms bedarf, so wurde, um dieses Oxydationsverhältniss genau zu  
bieten, je 1 Molekül des Dichromates mit noch 1 Molekül Benzyl-  
amarin zusammen mit Eisessig gekocht. Das Product der Oxydation  
ist Benzoësäure und Amarin neben unverändert gebliebenem Ben-  
zylamarin. Einmal wurden nachweisbare Mengen von Lophin erhalten,  
eine neue Verbindung aber, die man als Benzyllophin hätte an-  
sprechen können, konnte nie beobachtet werden. Demnach wird bei  
gemässigter Oxydation durch Chromsäure zuerst der Benzylrest  
zu Benzoësäure herausoxydirt. Das Gleiche ist übrigens auch  
der Fall, wenn man durch Anwendung eines Ueberschusses von  
Chromsäure von vornherein eine rapide Oxydation durchführt.  
Die Producte sind dann: Benzoësäure, Benzamid und Dibenzamid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1273.

<sup>2)</sup> Vgl. Kohlstock, Inaug.-Dissert., Freiburg i B., 1884, S. 23.

Oxalsaures Benzylamarin,  $(C_{26}H_{24}N_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$ , fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit einer ätherischen Oxalsäurelösung sofort aus und kann sehr bequem zur Reinigung der direct erhaltenen, harzförmigen Rohbase benutzt werden. Das Salz ist in Wasser und Aether kaum, in Alkohol schwer löslich; es schmilzt bei  $240^\circ C.$  (uncorr.). — Die Oxalsäurebestimmung liess finden:

$$H_2C_2O_4 = 10.8 \text{ pCt. — berechnet } 10.4 \text{ pCt.}$$

Von besonderer Wichtigkeit für die Auffassung der Structurverhältnisse des Amarins, und speciell für die Ableitung der alkylirten Derivate musste die Beantwortung der Frage erscheinen, ob durch Addition von Benzylchlorid zu dem oben beschriebenen, aus Amarinsilber erhaltenen Monobenzylderivat das nämliche Benzylamarinbenzylchlorid<sup>1)</sup>, welches bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin direct entsteht, erhalten wird, oder ob unter diesen Umständen ein Isomeres dieser Verbindung — vielleicht das salzsaure Dibenzylamarin — gebildet wird. Wenn man annimmt, dass bei der Umsetzung von Amarinsilber mit Benzylchlorid einfach ein Austausch zwischen Silber und Benzyl stattfände, dass also letzteres an die Stelle des ersteren träte, dann würde die Entstehung von Benzylamarinbenzylchlorid mit den Erklärungen<sup>2)</sup>, die ich für die Ableitung der alkylirten Amarinderivate gegeben habe, im Widerspruch stehen; danach müsste man vielmehr bei der Addition von Benzylchlorid zu Benzylamarin — unter der Voraussetzung, dass letzteres den Benzylrest an Stelle des Silbers stehen habe, die Bildung von salzsaurem Dibenzylamarin erwarten.

Der Versuch hat nun mit der allergrössten Bestimmtheit ergeben, dass auch aus dem Monobenzylamarin dasselbe Benzylamarinbenzylchlorid, wie aus dem Amarin direct, entsteht. Die Addition des Benzylchlorids zu dem Benzylamarin erfolgt leicht und glatt, wenn man die alkoholische Lösung der beiden Ingredienzien 10—12 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Das Benzylamarinbenzylchlorid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften: unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mit dem Schmelzpunkt  $45^\circ C.$ , unverseifbar durch Ammoniak, beim Kochen mit alkoholischem Kali leicht überführbar in das bei  $140^\circ C.$  schmelzende Dibenzylamarin — wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Es sei gestattet, gleich hier anzuführen, dass nach neueren Untersuchungen der Widerspruch zwischen dieser Bildung des Benzylamarinbenzylchlorids und den früher von mir für die alkylirten Amarin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1420.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2333 und 2334.

derivate entwickelten Ableitungen nur ein scheinbarer ist. In Gemeinschaft mit Hrn. Scherbel habe ich nämlich neuerdings nachweisen können, dass bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarinsilber gar kein directer Austausch von Alkyl und Silber eintritt, sondern dass sich immer zuerst Additionsproducte von Halogenalkyl und Amarinsilber bilden, aus deren Zersetzung durch Erwärmen dann erst secundär, ohne dass der Alkylrest an Stelle des Silbers tritt, die monoalkylirten Amarine hervorgehen. — Die ausführliche Mittheilung dieser interessanten Untersuchungen des Hrn. Scherbel behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Benzylamarinäthyljodid,  $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 \cdot C_2H_5J$ , wird leicht durch 12—14stündiges Erhitzen molekularer Mengen Benzylamarin und Jodäthyl in alkoholischer Lösung erhalten. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Tafeln, die sich an der Luft und am Licht bald gelb färben, ist in Aether und in Wasser, auch in heissem, nur sehr wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei  $182^{\circ}C$ . (uncorr.). Zwei Jodbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
J	23.3	23.4	23.3 pCt.

Benzylamarinäthylchlorid, aus dem Jodid durch Umsetzung mit frisch gefälltem Chlorsilber erhalten, krystallisirt aus Alkohol und Chloroform gleichfalls in farblosen Täfelchen, die bei  $125^{\circ}C$ . (uncorr.) schmelzen. Sie sind auch in heissem Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in Aether. Die Verbindung wurde hauptsächlich deshalb dargestellt, um sie mit dem ihr isomeren salzsauren Salz des Aethylbenzylamarins vergleichen zu können. Eine Chlorbestimmung ergab 7.8 pCt., berechnet 8.0 pCt. Cl.

Das Platindoppelsalz des Benzylamarinäthylchlorids fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid als ein hellgelber, schwerer Niederschlag. Derselbe ist auch in Wasser unlöslich und ballt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol zu einem braunen Harzklumpen zusammen. Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser; diese verliert es bei  $120^{\circ}C$ ., fängt bei  $125^{\circ}C$ . an zu sintern und ist bei  $152^{\circ}C$ . zu einem braunen Oel geschmolzen; beim Erhitzen über  $200^{\circ}C$ . tritt Zersetzung ein. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden		Berechnet
H <sub>2</sub> O	4.5		4.7 pCt.
Pt	15.5		15.6 »
Cl	16.6		17.1 »

Das Benzylamarinäthyljodid sowohl, wie das Chlorid werden durch kochendes Ammoniak nicht angegriffen: Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in der Hitze dagegen werden sie leicht verseift unter Bildung von

Aethylbenzylamarin,  $C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_2H_5)N_2$ ; die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet dünne, farblose Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., unlöslich in Wasser. Sie schmilzt, ohne sich zu färben, bei  $135^{\circ} C.$  (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	86.5	86.5 pCt.
H	7.07	6.7 »

Das salzsaure Salz dieser Base unterscheidet sich von dem isomeren, oben beschriebenen Benzylamarinäthylchlorid nicht in besonders prägnanter Weise. Mehr ist dieses der Fall mit dem Platindoppelsalz, welches der Formel:  $(C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_2H_5)N_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$  entsprechend, ohne Krystallwassergehalt und mit mehr rothgelber, dunklerer Farbe, wie sein Isomeres, aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchlorid ausgefällt wird. Auch seine grössere Löslichkeit in Alkohol ist charakteristisch. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $135^{\circ} C.$  (uncorr.).

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	15.4	15.09	15.6 pCt.
Cl	—	17.0	17.1 »

Auch die entsprechenden Methylderivate des Benzylamarins haben wir dargestellt; dazu ist zu bemerken, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, das Methylbenzylamarin im krystallisirten Zustand zu erhalten. Das Benzylamarinmethyljodid krystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln, die bei  $130^{\circ} C.$  schmelzen. Das entsprechende Chlorid unterscheidet sich von dem isomeren salzsauren Salz des Methylbenzylamarins dadurch, dass letzteres weniger leicht in Chloroform löslich ist.

Nachdem es, wie schon oben angedeutet, kürzlich gelungen ist, eine Methode aufzufinden, nach welcher auch das einfach methyilirte und das äthylirte u. s. w. Amarin erhalten werden kann, soll zunächst zu diesen Basen Benzylchlorid addirt werden, um die auf diese Weise entstehenden Amarinderivate mit ihren oben beschriebenen Isomeren vergleichen zu können.

Freiburg i./B., 6. Juli 1885.