

601. Ad. Claus und L. Scherbel: Ueber die Additionsproducte des Amarinsilbers und über einfach substituirte Derivate des Amarins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Wie schon früher¹⁾ erwähnt, wird aus dem Amarinsilber durch Behandeln mit Halogenalkylen nicht so einfach, wie wir anfangs erwartet hatten, die Umsetzung zu Halogensilber und Alkylamarinen erreicht: vielmehr tritt beim Erwärmen auf 100° C. der complicirtere Vorgang ein, dass, bei Anwendung von gleichen Molekülen Halogenalkylen und Amarinsilber, nur die Hälfte des letzteren in Reaction gezogen und, unter Ausscheidung von Halogensilber, Alkylamarin-Alkylhalogen-Verbindungen gebildet werden. — Nach diesen Erfahrungen haben wir zunächst versucht, die Einwirkung bei niederer — gewöhnlicher — Temperatur auszuführen und dabei gefunden, dass unter diesen Umständen eine Reaction in der That erfolgt; aber so, dass ein einfaches Additionsproduct von Amarinsilber und Halogenalkyl gebildet wird.

Am besten bringt man die molekularen Mengen der Ingredientien unter Zusatz einer reichlichen Menge von absolutem Aether oder entwässertem Benzol in einem luftdicht zu verschliessenden Gefäss zusammen. Nach Verlauf von 2—3 Tagen, während welcher Zeit möglichst oft durchgeschüttelt wird, ist die Reaction der Hauptsache nach beendet. Man giesst die ätherische resp. die Benzol-Lösung ab, wäscht mit dem gleichen Lösungsmittel tüchtig aus und extrahirt den stets noch unverändertes Amarinsilber enthaltenden Rückstand mit Chloroform. Beim Eindampfen dieser Chloroform-Lösung hinterbleibt das Additionsproduct aus Amarinsilber und Halogenalkyl in Form von weissen, fein krystallisirten, pulverigen Ausscheidungen, die sich am Licht allmählich violett und braun färben. Wir haben in der Weise die unten beschriebenen Verbindungen von Jodmethyl, Jodäthyl, Isopropylbromid und Benzylchlorid dargestellt; und auch mit Amylbromid und Pseudobutylchlorid werden nach unseren vorläufigen Versuchen in gleicher Weise Additionsproducte erhalten.

In den ätherischen resp. Benzol-Lösungen finden sich nach beendigter Reaction immer geringe Quantitäten von einfach alkylierten Amarinen vor, welche unzweifelhaft durch Zersetzung der Additionsproducte unter Ausscheidung von Halogensilber secundär entstanden sind. — Tritt diese Zersetzung ein, während noch dis-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1851.

ponibles Halogenalkyl vorhanden ist, so erfolgt sofort eine weitere Addition desselben zu den substituirten Amarinen, und man erhält dann Alkylamarin-Alkylhalogen-Verbindungen in einfacher glatter Reaction. Im anderen Fall aber, wenn kein disponibles Halogenalkyl mehr vorhanden ist, scheint es, um die einfach alkylirten Amarine in guter Ausbeute zu erhalten, nöthig zu sein, gewisse Vorsichtsmaassregeln für die Zersetzung, namentlich in Betreff der Zersetzungstemperatur und der Verdünnung, einzuhalten. In letzterer Hinsicht sind unsere Untersuchungen noch nicht zu einem sicheren Abschluss gelangt, und wir müssen uns daher präcisere Angaben darüber für später vorbehalten. Im Grossen und Ganzen wird man sagen dürfen, dass die richtige Zersetzungstemperatur für die verschiedenen Halogenalkyle, je nach der Natur derselben, zwischen 30—100° C. variirend liegt. So erhält man z. B. das Amarinsilberäthyljodid in ziemlich reichlicher Ausbeute, wenn man die beiden Componenten mit Benzol bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur schüttelt. Durch Erhitzen der reinen Verbindungen mit einer grösseren Menge Benzol innerhalb 60—70° C. wird neben unhandlichen schmierigen Nebenproducten Aethylamarin in wenigstens annehmbarer Menge erhalten; während, wenn von vorn herein das Gemenge auf 100—125° C. (im eingeschlossenen Rohr) erhitzt wird, nur Aethylamarinäthyljodid neben Jodsilber und unverändertem Amarinsilber entsteht.

Amarinsilbermethyljodid, $C_{21}H_{17}AgN_2 \cdot CH_3J$, wird erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur Jodmethyl im geschlossenen Gefäss auf Amarinsilber einwirken lässt, welchem eine ziemlich grosse Menge Benzol zur besseren Vertheilung des Halogenalkyls hinzugefügt ist. Der Process wird durch öfteres Umschütteln beschleunigt, und nach 2—3 Tagen wird das am Boden des Gefässes befindliche grau-schwarze Pulver, nachdem es gut mit Benzol ausgewaschen ist, aus Chloroform umkrystallisirt. Es hinterbleibt ein gelbgefärbtes, stark nach Trimethylamin riechendes Harz, das sich, unter Zurücklassung eines weissen Pulvers, leicht in Aether löst. Dieses Amarinsilbermethyljodid stellt einen weissen, pulverigen Körper vor, der in Aether nicht, in Chloroform hingegen ziemlich leicht löslich ist. Er schmilzt bei 173° C. (uncorr.) und verändert sich leicht am Licht. Bei den Analysen ergab sich der Gehalt an Silber:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	21.5	18.8	19.4 pCt.

Die Differenzen dieser Analysen rühren daher, dass das Salz schwer unzersetzt zu erhalten und stets durch geringe Mengen von Amarinsilber verunreinigt ist, die ebenfalls durch Chloroform gelöst werden.

Amarinsilberäthyljodid, $C_{21}H_{17}AgN_2 \cdot C_2H_5J$, wurde auf ähnliche Art und Weise erhalten, wie das soeben beschriebene Additionsproduct; nur wurde die Temperatur auf 50—60° gesteigert. Das Salz stellt ein weisses, am Licht schnell dunkel werdendes, zartes Pulver dar, das bei 115° C. (uncorr.) schmilzt. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Ag	19.4	19.2 pCt.

Amarinsilberbenzylchlorid, $C_{21}H_{17}AgN_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, wurde beim Erhitzen von Amarinsilber und Benzylchlorid mit viel Benzol im eingeschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 100° C. auf demselben Wege erhalten. Der Körper bildet ein weisses, bei Lichtzutritt sehr schnell violett werdendes Pulver, das bei 250° C. (uncorr.) schmilzt.

Amarinsilberisopropylbromid, $C_{21}H_{17}AgN_2 \cdot C_3H_7Br$, wurde dadurch erhalten, dass wir molekulare Mengen von Amarinsilber und Isopropylbromid mit Alkohol gemischt 3 Stunden lang auf 100° C. im geschlossenen Rohr erhitzen. Aus dem Filtrat schieden sich mikroskopisch kleine, weisse, an dem Licht schnell gelbbraun werdende Krystalle aus, die in heissem Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Dieselben schmelzen bei 140° C. (uncorr.). Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt Halogensilber.

Bei allen diesen Versuchen enthielt das als Vertheilungsmittel angewandte Benzol stets geringe Mengen der monosubstituirten Amarine gelöst.

Methylamarin, $C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$, konnte so nach dem Verdunsten der Benzollösung und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether als eine weisse Krystallmasse erhalten werden, die bei 184° C. (uncorr.) zu einem gelben Oele schmilzt. Die Base ist in Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich. Durch Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit Jodmethyl konnte dieselbe leicht in das bereits von Claus und Elbs¹⁾ beschriebene Methylamarinmethyljodid übergeführt werden. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in wasserhellen Säulen, die bei 246° (uncorr.) schmelzen.

Um aus dem fertigen Amarinsilberjodid das Methylamarin zu erhalten, versuchten wir das erstere durch Behandeln mit verdünnten Säuren umzusetzen. Es fanden jedoch dabei stets tiefergehende Zersetzungen statt, wie der penetrante Geruch nach Trimethylamin bewies. Das Reactionsproduct war schliesslich ein gelbes, leicht zerfliessliches, weder in Aether, noch in Alkohol oder Chloroform lösliches Harz, aus dem wir durch Verseifen mit Kalilauge Methylamarin nicht erhalten konnten.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1420.

Aethylamarin, $C_{21}H_{17}(C_2H_5)_2N_2$, hinterblieb nach dem Verdunsten des Benzols, das wir bei der Darstellung von Amarinsilberäthyljodid angewendet hatten, als gelbgefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. Die Base krystallisirt in silberglänzenden, weissen Blättchen, ist in Aether schwer, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei $163^{\circ} C.$ (uncorr.). Auch die Untersuchung dieser Base haben wir vor der Hand darauf beschränken müssen, ihr Jodäthyladditionsproduct darzustellen. Dasselbe entsteht leicht, wenn man die ätherische Lösung der Base mit der berechneten Menge Aethyljodid versetzt und sich selbst überlässt. Es scheiden sich dann seidenglänzende, weisse Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt des Aethylamarinäthyljodids $267^{\circ} C.$ (uncorr.) zeigen und mit dem früher beschriebenen Präparat in allen Stücken übereinstimmen.

Bei den grossen Schwierigkeiten, welche die Umsetzung von Amarinsilber mit den Halogenalkylen infolge deren grosser Additionsfähigkeit zeigt, lag der Gedanke nahe, eine organische Halogenverbindung auf das Amarinsilber zur Einwirkung zu bringen, die sich durch grössere Beständigkeit auszeichnet; und so wurde denn zunächst Brombenzol in die Reaction eingeführt. Lag allerdings einerseits die Befürchtung vor, dass diese Verbindung, ihren bekannten Eigenschaften nach, gar keine Einwirkung ausüben möchte, so war doch andererseits um so weniger zu befürchten, dass dieselbe zugleich substituierend und addirend reagiren könnte. Schliesst man Amarinsilber mit der molekularen Menge Brombenzol und Benzol in Röhren ein, so erfolgt eine Umsetzung erst, wenn mehrere Stunden lang auf $120^{\circ} C.$ erhitzt ist. Die Röhren sind dann mit feinen, weissen Nadeln erfüllt, während sich im unteren Theil neben Bromsilber eine geringe Menge eines grauschwarzen Körpers abgeschieden hat; die Röhren öffnen sich ohne merkbaren Druck. Die Krystalle, die halogenfrei sind, sind in Aether sehr schwer, in Benzol und Alkohol leicht löslich und krystallisiren aus der alkoholischen Lösung wieder in weissen, glänzenden Nadeln, die nach wiederholter Reinigung bei $270^{\circ} C.$ schmelzen. Dieselben sind ihren Eigenschaften, sowie der Analyse nach nichts anderes als Lophin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$
C	84.5	84.56 pCt.
H	5.04	5.36 »

Das Amarinsilber hat also in diesem Fall eine Spaltung erlitten in Lophin, Silber und Wasserstoff; und da hiernach zu vermuthen war, dass das Brombenzol unter Bildung von Bromsilber durch den Wasserstoff zu Benzol reducirt werden möchte, so haben

wir die Reaction von Brombenzol auf Amarinsilber wiederholt ohne Zusatz von Benzol ausgeführt, und dabei in der That entstandenes Benzol nachweisen können.

Zu einem günstigeren Resultat führten unsere Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf Amarinsilber, insofern wir wenigstens das einfach benzoylirte Amarin leicht darstellen konnten.

Das Monobenzoylamarin, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2$, wird erhalten, wenn Benzoylchlorid mit einem Ueberschuss von Amarinsilber, welches in Benzol suspendirt ist, auf $100^{\circ} C.$ am Rückflusskühler, der durch ein Schwefelsäureventil verschlossen ist, erhitzt wird. Man kocht so lange, bis ein herausgenommener Tropfen der Benzollösung, nach Schütteln mit Wasser, keine Halogenreaction mehr erkennen lässt, bis also das Benzoylchlorid völlig verbraucht ist. Beim Abdunsten der Benzollösung bleibt eine gelbgefärbte, aus warzenförmig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse zurück, die von einer anhängenden gelben Schmiere durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether getrennt werden kann. Die Ausbeute an dem krystallisirten Product beträgt etwa 33 pCt. der Berechnung. Die Base krystallisirt aus Aether in ziemlich grossen, wasserhellen Prismen, löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform und zeigt den Schmelzpunkt $180^{\circ} C.$ (uncorr.). Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Aetzkali entsteht neben benzoësaurem Kali Amarin. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	64.50	64.54 pCt.
H	4.52	4.38 >
N	5.30	5.57 >

Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 \cdot HCl$, wird beim Schütteln einer ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure in sehr reinem Zustand erhalten; es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich; Chloroform und heisser Alkohol nehmen es leichter auf. Die Schmelzpunktbestimmung, die mit einem Geissler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometer ausgeführt wurde, ergab sich zu $302^{\circ} C.$

	Gefunden	Berechnet
Cl	8.2 8.07	8.09 pCt.

Das Platindoppelsalz, $[C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 \cdot HCl]_2 Pt Cl_4$, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag beim heftigen Schütteln einer ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure und Platinchlorid. Beim Trocknen wird das Salz heller, zersetzt sich leicht in kaltem Alkohol und ist in Aether unlöslich. Es sintert bei $185^{\circ} C.$ (uncorr.) zusammen und schmilzt bei $192^{\circ} C.$ Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich und liefert eine schwarze Masse.

	Gefunden	Berechnet für [C ₂₁ H ₁₇ (C ₆ H ₅ CO)N ₂ · HCl] ₂ PtCl ₄ + ½H ₂ O
H ₂ O	4.25	4.2 pCt.
Pt	14.01	13.9 »

Dichromsaurer Benzoylamarin, [C₂₁H₁₇(C₆H₅CO)N₂]₂ · H₂Cr₂O₇, wird als rothgelbes, körniges Pulver beim Versetzen einer kalten Lösung von Benzoylamarin in Eisessig mit Kaliumdichromat gefällt. Es färbt sich an der Luft sehr schnell dunkel und liefert über Schwefelsäure getrocknet ein braungelbes, loses Pulver; dasselbe löst sich leicht in kaltem Alkohol, wobei es jedoch eine partielle Zersetzung in Lophin erleidet. Dieser Umwandlungsprocess kann durch Kochen des Salzes mit Eisessig beschleunigt werden.

Die Chrombestimmung liess finden:

$$\text{Cr} = 10.04, 10.19, \text{berechnet } 10.26 \text{ pCt.}$$

Das essigsaurer Benzoylamarin, C₂₁H₁₇(C₆H₅ · CO)N₂ · C₂H₄O₂, wurde als weisses, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver beim Versetzen der Lösung der Base in Eisessig mit Wasser erhalten. Dasselbe schmilzt bei 320° C. (uncorr.), ist in Wasser und Aether ganz unlöslich. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	77.8	77.9 pCt.
H	5.76	5.62 »

Benzoylamarinbenzoylchlorid, C₂₁H₁₇(C₆H₅ · CO)N₂ · C₆H₅COCl, scheidet sich nach mehrtägigem Stehen einer Lösung beider Ingredientien in Benzol als weisses, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, der, mit Benzol ausgewaschen, ein lockeres Pulver darstellt, welches bei 312° C. (uncorr.) schmilzt; es ist in Chloroform und Ligroin sehr wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	6.4	6.54 pCt.

Versucht man das Benzoylamarinbenzoylchlorid aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, so scheidet sich beim Erkalten aus dieser Lösung eine weisse Masse aus, die Halogen nicht mehr enthält und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Diese Verbindung ist offenbar mit derjenigen identisch, welche Bahrman¹⁾ durch Behandeln von Amarin mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhalten hat. Nach der Interpretation, die der Eine von uns früher²⁾ für die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin gegeben hat, entsteht dabei zuerst ein

¹⁾ Journ. pr. Chem. N. F. 27, 295.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1274.

Gemenge von salzsaurem Amarin und Benzoylamarinbenzoylchlorid, aus welchem letzterem dann durch Kochen mit Alkohol erst die neue Verbindung, das Dibenzoylamarin, sich bildet. Bei Wiederholung der Bahrmann'schen Versuche ist es uns bis jetzt nicht gelungen, das Gemenge von Benzoylamarinbenzoylchlorid und salzsaurem Amarin zu trennen. Allein schon unter dem Mikroskop sieht man deutlich, dass in der That zwei Körper vorhanden sind, von denen der eine in Rhomboëdern krystallisirt und daher wohl als salzsaures Amarin anzusprechen ist, während die Krystalle des anderen lange, feine Nadeln bilden, die denen des soeben beschriebenen Benzoylamarinbenzoylchlorids vollkommen entsprechen.

Durch Kochen des reinen Benzoylamarinbenzoylchlorids, wie wir es aus Benzoylamarin dargestellt haben, mit viel Wasser erfolgt ein Zerfall in salzsaures Amarin und Benzoëssäure, die beide beim Erkalten in grossen Krystallen anschliessen. Kocht man dagegen mit Alkohol, so fällt das

Dibenzoylamarin, $C_{21}H_{18}(C_6H_5 \cdot CO)_2N_2$, wie erwähnt, als weisses Pulver aus, das in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol ganz unlöslich ist und ebenso wenig von verdünnten Säuren aufgenommen wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 366° (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder auch mit viel Wasser tritt auch hier eine Spaltung des Moleküls ein, neben benzoësaurem Salz bildet sich Amarin. Die Analyse des Dibenzoylamarins liess finden:

	Gefunden	Berechnet
C	82.9	83.00 pCt.
H	5.23	5.13 »

Durch den Eintritt der beiden Säurereste sind die basischen Eigenschaften des Amarins so weit gesättigt, dass das Dibenzoylamarin auch nicht mehr im Stande ist, mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz zu bilden.

Benzoylamarinbenzylchlorid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5 \cdot CO)N_2 \cdot C_7H_7Cl$, entsteht, wenn man molekulare Mengen von Benzoylamarin und Benzylchlorid, in Benzol gelöst, mehrere Tage im geschlossenen Gefäss sich selbst überlässt. Die Verbindung bildet kleine, wasserhelle Rhomboeder, die sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, aus Alkohol umkrystallisiren lassen, in Aether und Benzol unlöslich und in Chloroform ziemlich schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 351° (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer).

	Gefunden	Berechnet
Cl	6.6	6.7 pCt.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird das Benzoylamarinbenzylchlorid zerlegt; es bildet sich Chlorkalium und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das

Benzylbenzoylamarin, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_7H_5O)N_2$, als ein weisses Pulver aus, das in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslich ist; auch verdünnte Säuren nehmen dasselbe nicht auf. Ebenso wenig wie das salzsaure Salz konnte auch das Platindoppelsalz erhalten werden. Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	82.7	83.0 pCt.
H	5.6	5.13 »

Nachdem es Claus und Kohlstock ¹⁾ gelungen war, aus dem Amarinsilber durch Behandeln mit Benzylchlorid die monosubstituirte Base, das Monobenzylamarin, zu gewinnen, war es für uns von grossem Interesse, das Additionsproduct dieser Base mit Benzoylchlorid darzustellen und dasselbe mit der von uns durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzoylamarin erhaltenen isomeren Verbindung zu vergleichen.

Das Benzylamarinbenzoylchlorid, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 \cdot C_6H_5COCl$, entsteht, wenn molekulare Mengen von Benzylamarin und Benzoylchlorid, mit Benzol vermischt, mehrere Tage in gut verschlossenem Gefäss stehen gelassen werden. Die Verbindung krystallisirt in langen, etwas gelb gefärbten Nadeln, die zwischen 340—350° (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	6.4	6.7 pCt.

Die Krystalle sind unlöslich in Aether, wenig löslich in Chloroform, lösen sich aber leicht in Alkohol, jedoch unter Zersetzung; und durch dieses Verhalten gegen Alkohol unterscheidet sich das Benzylamarinbenzoylchlorid wesentlich von dem ihm isomeren Benzoylamarinbenzylchlorid. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit eine chlorfreie Verbindung,

Das Benzoylbenzylamarin, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)(C_6H_5CO)N_2$, als flockiger Niederschlag aus. Es erleidet also das Salz eine ähnliche Zersetzung, wie das Benzoylamarinbenzoylchlorid beim Behandeln mit Alkohol. Die neue Verbindung ist in Aether, Alkohol, Chloroform, sowie in verdünnten Säuren ganz unlöslich und liefert auch kein Platindoppelsalz. Sie schmilzt im Gegensatz zu dem ihr isomeren Benzylbenzoylamarin bei 318° (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer).

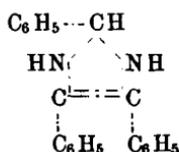
Auch die Additionsproducte von Benzoylamarin mit Halogenalkylen, wie mit Jodmethyl und Jodäthyl, haben wir dargestellt.

Das Benzoylamarinmethyljodid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 \cdot CH_3J$, bildet weisse Krystalle, die sich in heissem Alkohol unverändert lösen und bei 318° (Geissler'sches Stickstoff-Thermometer) schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1851.

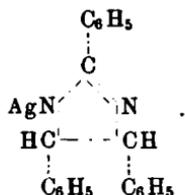
Das Benzoylamarinäthyljodid, $C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2 \cdot C_2H_5J$, erhält man ebenso, wie das soeben beschriebene Product, beim Stehenlassen der entsprechenden Benzollösungen. Dasselbe schmilzt bei $354^\circ C.$ (uncorr.).

Die Thatsache, dass Benzoylamarinbenzylchlorid und Benzylamarinbenzoylchlorid, ebenso wie die aus ihnen erhaltenen, zugleich benzylirten und benzoylirten Amarine, verschieden sind, scheint uns für die Auffassung des Amarins von Wichtigkeit zu sein; insofern sie die von Japp aufgestellte Constitutionsformel des Amarins (mit den beiden Stickstoffatomen als symmetrische Imidgruppen) ausschliessen dürfte. Die Formel:

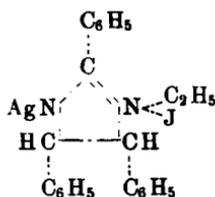


dürfte unseres Dafürhaltens keine einfache Erklärung für die genannten Isomerien gestatten.

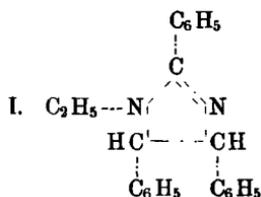
Mit Zugrundelegung der von mir vorgeschlagenen Amarinformel (mit ungleichen Functionen der beiden Stickstoffatome) wird man wohl für das Amarinsilber ohne Widerspruch den Eintritt des Silberatoms in die Imidgruppe für Wasserstoff annehmen können, entsprechend der Formel:



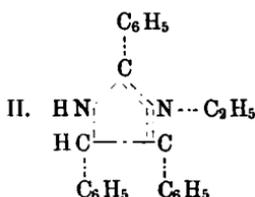
Für die Einwirkung der Halogenalkyle würde es sich dann zunächst fragen, für welches Stickstoffatom die eintretende Addition anzunehmen sein wird. — Die immerhin bemerkenswerthe Beständigkeit der Additionsproducte, z. B. des Amarinsilberäthyljodids, macht es wohl von vornherein im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass Halogen- und Silberatom an demselben Stickstoffatom angelagert seien, lässt also für das Aethyljodidadditionsproduct die Constitution:



annehmen. — Wenn nun weiter diese Verbindung unter Jodsilberabscheidung in Aethylamarin übergeht, so steht man für die Erklärung dieses Vorganges wieder vor zwei Möglichkeiten: Einmal nämlich wäre denkbar, dass, indem sich das Jodsilber abspaltet, einfach der Aethylrest an die Stelle des Silbers wandert, und dann wäre das entstehende Aethylamarin in der Imidgruppe durch Ersetzung des Imidwasserstoffs äthylirt, während das zweite Stickstoffatom noch genau ebenso, wie im Amarin selbst, gebunden wäre:



Andererseits aber kann man sich den Vorgang auch so denken, dass sich auf der addirten Seite Jodwasserstoff abspaltet (das Wasserstoffatom von dem benachbarten Kohlenstoffatom herrührend), und dass, indem nun der Wasserstoff des letzteren an Stelle des Silbers tritt, das Aethylamarin der folgenden Structur:



entsteht, welches wieder eine Imidverbindung ist, aber das zweite Stickstoffatom in fünffacher Bindung enthält. Man sieht, man gelangt mit dieser letzteren Auffassung zu dem gleichen Substitutionsvorgang, wie ich ihn schon früher für die Substitution, welche gleichzeitig mit der Addition bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarin eintritt, abgeleitet habe. (Vergl. diese Berichte XV, 2333.) Nun bilden aber, wie oben, und früher für das Benzylamarin, gezeigt, die einfach alkylirten Amarine durch Addition mit Halogenalkylen dieselben Additionsproducte, wie sie bei gleichzeitiger Substitution und Addition aus dem Amarin direct entstehen. Will man also die früher von mir gegebenen Ableitungen über die Constitution der Alkylamarinalkylhalogenverbindungen nicht verwerfen — und dafür dürfte sich schwerlich ein Grund beibringen lassen —, so muss man für die einfach substituirten Amarine — natürlich auch für das Benzylamarin — die Constitution, entsprechend dem

Schema II, annehmen. Aus einem Aethylamarin nach dem Schema I kann durch Addition von Aethyljodid nicht Aethylamarinäthyljodid entstehen, sondern es müsste die Verbindung erwartet werden, welche wir als jodwasserstoffsäures Diäthylamarin kennen.

Freiburg, 20. November 1885.

602. Edmund O. von Lippmann: Ueber die Quelle der in den Producten der Zuckerfabrikation enthaltenen Raffinose (Melitose).

(Eingegangen am 24. November.)

Tollens, der auf die von Loiseau entdeckte, aber kaum weiter beachtete Raffinose, gelegentlich seiner Untersuchung von Melasse des Strontianverfahrens, zuerst wieder aufmerksam gemacht hat, gibt schon in seiner ersten Abhandlung¹⁾ der Vermuthung Ausdruck, dass diese Substanz bereits in den Rüben vorhanden und an den bei der Rübenpolarisation auftretenden Störungen nicht unbetheiligt sei. Auch ich habe bereits vor mehreren Jahren²⁾, als die Isolirung dieses hochpolarisirenden Körpers noch nicht gelungen war, dararauf hingewiesen, dass derselbe schon in der Rübe enthalten sein müsse, weil ich Krystalle der bekannten Säulenform mit zugespitzten Endflächen auch in den Nachproducten solcher Fabriken fand, die gar keine Melasse entzuckern; gelegentlich eines Referates vor der Versammlung des Vereins für Rübenzuckerindustrie³⁾, habe ich gleichfalls angeführt, dass die Raffinose aus der Rübe selbst stamme, und dass deren Vorkommen je nach der Jahreszeit, dem Standort und vielleicht auch der Varietät der Rübe ein sehr verschiedenes sein könne. Scheibler vertritt ebenfalls diese Ansicht und hat sie, vom Standpunkte des Pflanzenphysiologen wie des praktischen Fabrikanten aus, mit höchst gewichtigen und beachtenswerthen Gründen unterstützt⁴⁾, während Loiseau, wie schon der Name »Raffinose« andeutet, an eine Entstehung dieser Substanz während des Processes der Raffination dachte, Leplay⁵⁾ dieselbe sogar als

1) Diese Berichte XVIII, 26.

2) Chemikerzeitung 1883, S. 1378.

3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie 35, S. 589.

4) Diese Berichte XVIII, 1779.

5) Bulletin de l'association des chimistes 3, S. 106.