

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. van't Hoff an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die mir bei dieser Arbeit geleistete Hilfe.

Universitätslaboratorium Amsterdam, im Juli 1890.

478. E. Seelig: Ueber ein neues Verfahren zum Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei dem gebräuchlichen Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe vermittelst alkoholischem oder wässrigem Ammoniak kommt als hauptsächlichster Mifsstand offenbar die an Stärke die Reactionsfähigkeit von Ammoniak noch übertreffende Reactionsfähigkeit von erstgebildetem primärem Amin gegenüber der von Halogen in Betracht, in Folge deren vorwiegend secundäre und tertiäre Amine statt der primären gebildet werden. In der Voraussetzung, dass durch Bindung von erstgebildetem primärem Amin durch ein saures Lösungsmittel sich die Verhältnisse für die Ableitung von primärem Amin aus Halogensubstitutionsproduct günstiger gestalten liessen¹⁾, brachte ich mit Ammoniak gesättigtes Phenol auf Benzylchlorid zur Wirkung und erhielt in der That nennenswerthe Ausbeute an Benzylamin.

20 g Phenol z. B. nach Zusatz von 3 g Wasser mit Ammoniak gesättigt, wobei Aufnahme von 6 g Ammoniak in Betracht kam, wurden mit 4 g Benzylchlorid 18 Stunden auf 100° erhitzt. Der Wasserzusatze hatte den Zweck, die Absorptionsfähigkeit des Phenols für Ammoniak zu steigern.

Nach dem Abtreiben der Hauptmenge des Ammoniaks durch Erhitzen wurde mit Aether vermischt, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, das Extract stark eingedampft, nach dem Versetzen desselben mit concentrirter Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt und das Benzylamin aus der mit kaustischem Kali getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von trockner Kohlensäure gefällt. Aus obigen 4 g Benzylchlorid resultirten derart 1.27 g Benzylamincarbonat.

¹⁾ Dass z. B. aus Chloressigsäure schon mit wässrigem Ammoniak 28 pCt. der Theorie an Amidoessigsäure erhältlich sind nach Ludwig, Chem.-Ztg. 1890, 64, 1052, dürfte ebenfalls nur auf die innere Salzbildung, auf die Inanspruchnahme der Amidgruppe durch die Carboxylgruppe zurückzuführen sein.

110 g desselben lieferten 73 g einheitlich überdestillirendes Benzylamin, wogegen 110 g des Carbonats $C_7H_7NH_3 \cdot HCO_3$ 70 g Benzylamin hätten erwarten lassen.

Obige Ausbeute entspricht also 24 pCt. der Theorie, während die mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak aus Benzylchlorid erhältlichen Ausbeuten an Benzylamin ja bekanntlich äusserst zweifelhaft sind.

Durch geeignete Abänderung der Versuchs- und Isolirungsbedingungen lässt sich die Ausbeute vielleicht auch noch steigern.

Weit schlechtere Ausbeute als mit Benzylchlorid wurde mit Benzylbromid erhalten.

Als dann nach den Angaben von Kraut¹⁾ Aethylenbromid mit concentrirtem wässrigen Ammoniak in 17 fachem Ueberschuss erhitzt wurde, resultirte ein etwas zäh sich anfühlendes Bromhydrat, das in trockenem Zustand mit Natronhydrat und Kalk erhitzt, ein innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen übergehendes Destillat lieferte, wogegen Anwendung von Phenollösung bei gleichem Ueberschuss von Ammoniak und bei analoger Verarbeitungsweise ein sehr schön bei 120° überdestillirendes Product, also so gut wie reines Aethylenaminhydrat ergeben hatte, allerdings in einer Ausbeute von nur 38 pCt. der Theorie. Das Bromhydrat war übrigens durch Ausschütteln der mit Aether vermischten Phenollösung mit Wasser isolirt worden. Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure analog wie bei Benzylamin hätte voraussichtlich bessere Ausbeute ergeben.

Stuttgart. Organ. Laboratorium d. Königl. Polytechnikums.

476. E. Jahns: Ueber die Alkaloide der Arecanuss.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich²⁾ über das Vorkommen mehrerer Alkaloide in der Arecanuss (von *Areca Catechu*) berichtet und zwei derselben, das Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, und das Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, näher beschrieben, während die Natur einer dritten, nur in sehr geringer Menge vorhandenen Base noch zu ermitteln war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 254.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3404.