

oxyd, welches letztere dann unter Vermittelung von (wasserstofffreien) Palladiummolekülen das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt für sich allein Kohlenoxyd nicht, wohl aber bei Gegenwart von (wasserstofffreiem) Palladium. Wasserstoffpalladium verhält sich demnach gegen Kohlenoxyd genau in derselben Weise, wie (nach bereits früher von mir mitgetheilten Versuchen<sup>1)</sup> gegen Jodkalium.

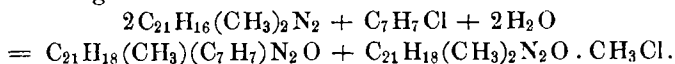
Breslau, 30. September 1882.

#### 452. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Amarins.

(Eingegangen am 10. Oktober.)

Dass bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin in kochender Lösung nicht eine einfache Addition, wie man nach den Angaben Borodine's (Ann. Chem. Pharm. 110, 85) vermuthen sollte, erfolgt, habe ich schon in einer früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Elbs gemachten Mittheilung (diese Berichte XIII, 1418) erwähnt; von den beiden, bei der gedachten Reaktion neben Spuren von salzsaurem Dimethylamarin entstehenden Produkten ist nach unseren fortgesetzten Untersuchungen das eine eine sauerstoffhaltige Base von der empirischen Zusammensetzung  $C_{29}H_{28}N_2O$ , wir nennen sie ihrer Entstehung nach »Hydromethylbenzylamarin«; das andere ein sauerstoffhaltiges Chlorid von der Formel  $C_{24}H_{27}N_2OCl$ , »Hydrodimethylamarinmethylechlorid«.

Offenbar verläuft demnach die Reaktion unter Aufnahme von Wasser (aus dem Alkohol herrührend), und zwar derart, dass, indem 2 Moleküle Dimethylamarin, 1 Molekül Benzylchlorid und 2 Moleküle Wasser in Umsetzung treten, das eine Molekül Dimethylamarin eine seiner Methylgruppen gegen Benzyl austauscht unter gleichzeitiger Aufnahme von 1 Molekül Wasser, und dass das zweite Molekül Dimethylamarin, gleichfalls unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser, das in der ersten Phase der Reaktion gebildete Chlormethyl addirt, entsprechend der Gleichung:



Diese Reaktion steht also, abgesehen von der gleichzeitigen Aufnahme des Wassers, parallel der Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin, wie sie von Claus und Rautenberg (diese Berichte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 222.

XIV, 620) angegeben ist. — Nach etwa 12—14stündigem Kochen der Ingredienzien in einem offenen, mit Rückflusskühler versehenen Gefäss ist die Umsetzung beendet, und die Trennung der beiden Hauptprodukte geschieht, wie übrigens schon früher erwähnt, einfach dadurch, dass man die Reaktionsmasse zur Trockne bringt und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Das Hydromethylbenzylamarin bleibt dabei ungelöst, das Chlorid wird mit Leichtigkeit aufgelöst.

Das Hydromethylbenzylamarin,  $C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O$ , wird durch Umkrystallisiren des in Wasser ungelöst gebliebenen Rückstandes aus Alkohol (die früher von uns angegebene Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ist überflüssig) leicht rein in schönen, farblosen Krystallen erhalten, die constant bei  $208^{\circ}C$ . schmelzen; die Base ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, von Chloroform wird sie mit Leichtigkeit aufgenommen. Die Ausbeute beträgt etwa das halbe Gewicht des zur Reaktion angewandten Dimethylamarins. Die Analysen liessen finden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	82.4	82.7	82.8 pCt.
H	6.6	7.2	6.6 »
N	7.1	6.9	6.6 »

Das Hydromethylbenzylamarin besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, doch lassen sich die Salze desselben krystallisirt erhalten, wenn man die Base mit Alkohol und verdünnten Säuren behandelt. Hr. Elbs hat bis jetzt das salzsaure Salz untersucht, welches in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die im Exsiccator in undurchsichtige Körner zerfallen, erhalten wird. Krystalle wie Körner schmelzen bei  $102^{\circ}C$ . unter Aufblähen (Abgabe von Wasser), erstarrten dann und schmelzen wieder bei  $205^{\circ}C$ . Durch Ammoniak fällt aus der Lösung des Salzes sofort die Base aus. Eine Chlorbestimmung des bei  $105^{\circ}C$ . getrockneten Salzes liess finden 7.6 pCt. Chlor, während die Formel  $C_{29}H_{28}N_2O \cdot HCl$  7.7 pCt. Chlor verlangt.

Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Salz einen hellgelben Niederschlag, der in Wasser nur wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist; aus einer warmen, alkoholischen Lösung erhält man daher beim Erkalten derselben das Doppelsalz in orangegelben Nadeln, die bei  $168^{\circ}C$ . nach vorhergehender Abgabe von Wasser, ohne sichtbare Zersetzung schmelzen. — Nach unseren Bestimmungen enthält das Doppelsalz 2 Moleküle Krystallwasser; denn beim Trocknen auf  $125^{\circ}C$ . wurde gefunden ein Gewichtsverlust von 2.7 pCt. und 2.6 pCt. Wasser. Die Formel  $(C_{29}H_{28}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$  verlangt 2.8 pCt. Wasser. Der Platingehalt der entwässerten Verbindung ergibt sich zu 15.4 pCt. und 15.3 pCt. Platin, berechnet 15.7 pCt. Platin.

Das Hydrodimethylamarinmethylchlorid,  $C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O \cdot CH_3Cl$  bleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als dickes, farbloses Oel zurück, das im Exsiccator zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser und Chloroform ist diese fast in jedem Verhältniss löslich und wird auch von Alkohol leicht aufgenommen, in Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus der Chloroformlösung erhält man beim Eindunsten krystallinische Krusten, aus der concentrirten, alkoholischen Lösung scheiden sich feine, weisse Nadeln aus, die unzersetzt bei  $168^{\circ} C.$  schmelzen. Zwei Chlorbestimmungen liessen 8.9 pCt. und 9.3 pCt. Chlor finden, während die obige Formel 9.3 pCt. Chlor verlangt.

Die wässrige Lösung des Chlorids wird durch Ammoniak nicht verändert, Kalilauge dagegen scheidet schon in der Kälte die weiter unten zu beschreibende Base ab, welche auch durch Silberoxyd erhalten wird.

Die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt etwa 85 pCt. der nach der obigen Gleichung sich theoretisch berechnenden Menge.

Das Hydrotrimethylamarin,  $C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$ , aus dem Chlorid durch Kali abgeschieden, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol Aether und Chloroform leicht löslich. Aus der heissen, alkoholischen Lösung schiesst es in grossen, wasserhellen, diamantglänzenden Prismen an, die aber nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit bald ihren Glanz verlieren. Sie schmelzen bei  $158^{\circ} C.$  zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	79.8	79.9	80.4 pCt.
H	6.9	6.8	7.2 »
N	8.2	7.9	7.8 »

Die Base besitzt ausgesprochenere basische Eigenschaften, als das Hydromethylbenzylamarin, und löst sich z. B. schon in verdünnter Essigsäure mit Leichtigkeit auf. Genauer untersucht haben wir bis jetzt nur das salzsaure Salz, welches man durch freiwilliges Verdunsten der schwach salzsauren Lösung in grossen, wasserhellen, optisch zweiaxigen Krystallen erhält. Es ist dieses von dem isomeren, oben beschriebenen Chlorid wesentlich verschieden, denn die Krystalle schmelzen bei  $204^{\circ} C.$ , sind in Wasser ziemlich schwer und in Chloroform fast gar nicht löslich, und werden auch durch Ammoniak unter Abscheidung der Base sofort zersetzt. Eine Chlorbestimmung des Salzes ergab 9.0 pCt. Chlor (berechnet 9.3 pCt. Chlor).

Auch das Platindoppelsalz des salzsauren Hydrotrimethylamarins ist von der entsprechenden Platindoppelverbindung des Hydrodimethylamarinmethylchlorids wesentlich verschieden.

Das salzsaure Hydrotrimethylamarinplatinchlorid bildet einen schönen, gelben Niederschlag, der in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und unter Aufblähen bei 195° C. schmilzt. Er enthält nach unseren Bestimmungen 2 Moleküle Wasser. Gefunden beim Trocknen auf 130° C. 2.8 pCt. Wasser, berechnet für die Formel  $(C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$  3.09 pCt. Wasserstoff.

Das entwässerte Salz liess finden 17.7 pCt. Platin (berechnet 17.4 pCt. Platin).

Das Platindoppelsalz des Hydrodimethylamarinmethylchlorids bildet einen hochgelben Niederschlag, der in angesäuertem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist und bei 244° C. ohne Aufblähen, überhaupt ohne wahrnehmbare Zersetzung schmilzt. Er enthält nur 1 Molekül Krystallwasser, gefunden 1.2 pCt. Wasser, berechnet 1.5 pCt. Wasser. Die Platinbestimmung der entwässerten Verbindung ergab 17.6 pCt. Platin, berechnet 17.4 pCt. Platin.

Bei den oben mitgetheilten Analysen des Hydrotrimethylamarins ist der Wasserstoffgehalt auffallender Weise in beiden Bestimmungen zu niedrig ausgefallen und es wäre darnach immerhin nicht unmöglich, dass die gegebene Erklärung für die Entstehung des Hydrodimethylamarinmethylchlorids insofern nicht ganz zutreffend wäre, als nicht das ganze Molekül Wasser, sondern blos Sauerstoff für die Bildung dieser Verbindung aufgenommen wäre. Ich behalte mir deshalb die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes vor und habe namentlich Versuche in Angriff nehmen lassen, ob es gelingt, dem Dimethylamarin direkt Wasser und Jodmethyl zu addiren. Erwähnen möchte ich noch, dass bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Dimethylamarin eine der oben beschriebenen analoge Reaktion zu erfolgen scheint, wenigstens wurden dabei zwei Produkte — ein in Wasser unlösliches und ein lösliches — erhalten, von denen das letztere eine Bromverbindung ist, aus der durch Kali eine Base abgeschieden wird, deren salzsaures Salz in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen salzsauren Hydrotrimethylamarin (Schmelzp. 203° C.) übereinstimmt. Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Lupp habe ich dann die Einwirkung von Halogenalkylen auf das schon früher beschriebene (diese Berichte XIII, 1420) Dibenzylamarin studirt. Wie nach dem Vorstehenden zu erwarten, wirkt Benzylchlorid auf diese Verbindung gar nicht ein, es werden höchstens nach tagelangem Kochen der alkoholischen Lösung dieser beiden Verbindungen geringe Mengen von salzsaurem Dibenzylamarin erhalten, offenbar in Folge einer spurenweisen Verseifung des Benzylchlorids.

Jodäthyl wirkt auf Dibenzylamarin, mag man bei Gegenwart von absolutem oder wässrigem Alkohol im offenen oder im geschlossenen Gefäss die Reaktion ausführen, immer nur so ein, dass (unter Bildung

von Aether) jodwasserstoffsäures Dibenzylamarin und ein Bijodid dieses Salzes entsteht. Auch beim Erhitzen von Dibenzylamarin und Jodäthyl allein, im geschlossenen Rohr, werden nur diese Verbindungen erhalten; und es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass das Dibenzylamarin — und wahrscheinlich ebenso alle zweifach alkylirten Amarine — einer einfachen Addition mit Halogenalkylen nicht mehr fähig ist.

Das jodwasserstoffsäure Dibenzylamarin krystallisirt aus alkoholischer oder Chloroform-Lösung in farblosen Tafeln, die bei 195° C. schmelzen und im Wasser kaum löslich sind. Die Analysen liessen 20.79 pCt. und 21.2 pCt. Jod finden, während die Formel  $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HJ$  20.95 pCt. Jod verlangt. Durch Ammoniak und Kali wird aus dem Salz das Dibenzylamarin (Schmp. 140° C.) ausgeschieden.

Das Bijodid,  $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HJ.J_2$ , krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln, die sich durch ihre geringere Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln von dem einfachen jodwasserstoffsäuren Salz leicht trennen lassen. Die Jodbestimmung liess 43.8 pCt. Jod finden, während sich nach der obigen Formel 44.3 pCt. Jod berechnen. Auch aus dieser Verbindung wird durch Kali, wie durch Silberoxyd, reines Dibenzylamarin abgeschieden.

Wie nach den Untersuchungen von E. Fischer und H. Troschke (diese Berichte XIII, 711) aus Amarin durch Oxydation mit Chromsäure glatt Lophin erhalten werden kann, so liess sich a priori vermuthen, dass auf dem gleichen Wege aus den dialkylirten Amarinen die entsprechenden substituirt Lophine erhalten werden können. Nach den von Hrn. Lupp mit dem Dibenzylamarin ausgeführten Versuchen ist dies indessen nicht der Fall. Löst man Dibenzylamarin in Essigsäure auf und fügt Chromsäure hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag von chromsaurem Dibenzylamarin; dieser aber kann in Eisessiglösung auch nach Zusatz von neuen Mengen Chromsäure tagelang gekocht werden, ohne dass eine Oxydation erfolgt: Man erhält immer wieder unverändertes Dibenzylamarin. — Diese von vornherein auffallende Erscheinung dürfte, wie weiter unten noch ausführlicher gezeigt werden wird, ihre einfache Erklärung in dem Umstande finden, dass in den dialkylirten Amarinen eines der Wasserstoffatome, welche beim Uebergange des Amarins in Lophin durch Oxydation weggenommen werden, durch einen Alkylrest ersetzt ist.

Dieser grossen Beständigkeit des Dibenzylamarins Chromsäure gegenüber wird dasselbe verhältnissmässig leicht durch verdünnte Salpetersäure (1.13 spec. Gew.) oxydirt. Bei der Ausführung dieser Reaktion im geschlossenen Rohr werden neben Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure noch 2 schön krystallisirte gelbe

Verbindungen erhalten. Um die Frage zu entscheiden, ob die beiden ersteren Säuren nur von den substituirten Benzylresten herrührten, habe ich mit Hrn. Lupp die gleiche Einwirkung verdünnter Salpetersäure auch auf Amarin ausgeführt, und wir haben dabei gefunden, dass, wenn die beiden Säuren wohl auch in geringerer Menge in diesem Fall entstehen, doch auch hier nur die gleichen Produkte erhalten werden und dass, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure bis zum Aeussersten treibt, schliesslich nur Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure erhalten werden. Diese Entstehung von nur Paranitrobenzoësäure als Nitrirungsprodukt ist jedenfalls der bekannten Thatsache gegenüber, dass beim Nitriren der Benzoësäure das Paranitroderivat nur in ganz untergeordneter Menge erhalten werden kann, interessant. Versuche, ob hierfür die Anwendung von verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre massgebend sei, haben zu absolut negativen Resultaten geführt. Erhitzt man nämlich Benzoësäure mit Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration oder selbst mit Säure vom specifischen Gewicht 1.2 im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° C., so tritt gar keine Nitrirung ein, während gerade bei dieser Temperatur die Bildung der Paranitrobenzoësäure aus Amarin erfolgt.

Was die oben erwähnten gelben Körper, die also als intermediäre Produkte zu betrachten sind, anbetrifft, so sind wir mit deren genauerer Untersuchung augenblicklich noch beschäftigt. Man erhält dieselben in vorwiegender Menge, wenn man das Erhitzen mit Salpetersäure nur 3—4 Stunden auf 180—200° C. ausdehnt, während, wenn man länger oder auf 250° C. erhitzt, nur Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure erhalten wird; und ebenso lassen sich auch die reinen gelben Verbindungen ganz in diese beiden Säuren überführen.

Die Reinigung dieser neuen Verbindungen haben wir in der Art ausgeführt, dass aus dem Reaktionsprodukt nach Entfernung der Salpetersäure durch Behandeln mit verdünnter Sodälösung die Säuren entfernt wurden und durch fraktionirte Krystallisation des ungelösten Rückstandes aus Alkohol die beiden gelben Verbindungen getrennt wurden. Die hierbei zuerst auskrystallisirende Substanz bildet prachtvolle, intensiv gelb gefärbte, glänzende Nadeln oder Säulen, welche bei 142° C. konstant schmelzen. Die Verbindung zeigt in alkoholischer Lösung vollständig neutrale Reaktion, wird aber beim Kochen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge von dieser mit intensiv rother Farbe gelöst und aus diesen Lösungen fällt durch verdünnte Säuren ein dicker, gallertiger, schwach röthlicher Niederschlag, der sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von Benzoësäure, Paranitrobenzoësäure und einer (Para?) Azobenzoësäure herausstellte.

Bei den Analysen ergaben die gelben Krystalle (Schmp.  $142^{\circ}$  C.) folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	64.2	63.5 pCt.
H	3.6	3.4 »
N	7.37	7.4 »

Aus diesen Zahlen berechnet sich etwa die Formel  $C_{28}H_{17}N_3O_8$ , welche verlangt: C = 64.0; H = 3.2; N = 8.0 pCt. Doch müssen wir uns die nähere Feststellung noch vorbehalten.

Aus dem Gemisch von Azobenzoësäure, Paranitrobenzoësäure und Benzoësäure wurden die beiden letzteren Säuren durch Ausschütteln mit Aether entfernt und es hinterblieb nun die Azobenzoësäure als ein fleischfarbig bis bräunlich gefärbtes Pulver, das sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., sowie durch die Eigenschaft, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Zersetzung zu erleiden, hinlänglich charakterisirt. In Natronlauge löst es sich mit braunrother Farbe auf und aus dem neutralen Natronsalz haben wir das Silbersalz dargestellt und dieses analysirt. Wir fanden C = 35.5; H = 2.0; N = 5.8 und Ag = 42.6, resp. 42.7 pCt. Diese Zahlen stimmen allerdings mit azobenzoësaurem Silber, welches 34.7 pCt. Kohlenstoff, 1.6 pCt. Wasserstoff, 5.78 pCt. Stickstoff, 44.6 pCt. Silber verlangt, nicht ganz scharf überein; allein daran, dass unsere Säure wirklich Azobenzoësäure ist, kann kein Zweifel bestehen, da wir bei der Destillation des Kalksalzes mit Kalk Azophenylen erhielten, welches sowohl durch seinen Schmelzpunkt ( $171^{\circ}$  C.), wie durch die charakteristischen Reduktionsprodukte (diese Berichte V, 367) in der unverkennbarsten Weise identificirt werden konnte.

Die bei den verschiedenen Reaktionen erhaltene Paranitrobenzoësäure wurde von der Benzoësäure durch Abdestilliren der letzteren mit Wasserdämpfen befreit und durch wiederholte Sublimation gereinigt. Sie zeigte nach unserm Thermometer den konstanten Schmelzpunkt  $234^{\circ}$  C. und ergab bei der Analyse 50.43 pCt. Kohlenstoff und 3.5 pCt. Wasserstoff (berechnet: 50.3 pCt. Kohlenstoff, 3.0 pCt. Wasserstoff). Das vierte, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Amarın entstehende Produkt krystallisirt aus heissem Alkohol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Prismen, die bei  $95^{\circ}$  C. schmelzen. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich, in kochendem Wasser und verdünnten Alkalien sind sie nur sehr wenig löslich, in concentrirter Natronlauge lösen sie sich beim Kochen ohne Farbenveränderung und beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich lange, fast farblose Nadeln aus, die den unveränderten Schmelzpunkt,  $95^{\circ}$  C., wieder zeigen. Weiteres über diese Verbindung hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Die wesentlichen Resultate der im ersten Theil dieser Mittheilung beschriebenen Untersuchungen sind demnach kurz zusammengefasst die folgenden:

1. Beim Erhitzen mit Alkylhalogenverbindungen erleidet das Amarin immer derart Umsetzungen, dass zugleich Substitution eines Alkylrestes und Addition eines Halogenalkylmoleküles stattfindet, während gleichzeitig halogenwasserstoffsäures Amarin gebildet wird.

2. Diese substituirten Additionsprodukte werden nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Kali unter Entziehung von Halogenwasserstoffsäure und unter Bildung von zweifach alkylirten, in Aether löslichen (tertiären?) Basen zersetzt; dieselben Basen entstehen auch durch Silberoxyd.

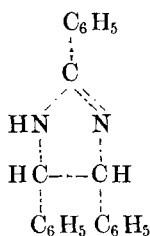
3. Die halogenwasserstoffsäuren Salze dieser Basen sind nicht identisch mit den ursprünglichen Additions-Produkten.

4. Die zweifach alkylirten Amarine sind nicht mehr im Stande, direkt Halogenalkylmoleküle zu addiren.

5. Die dialkylirten Amarine lassen sich nicht zu den entsprechenden Lophinen oxydiren.

Diese Thatsachen sind nun mit der zuerst von E. Fischer (diese Berichte XIII, 711) aufgestellten Strukturformel des Amarins, welche man wohl als einen sehr wahrscheinlichen Ausdruck der heutigen Kenntnisse vom Amarin bezeichnen darf, nur so in Einklang zu bringen, dass man in ganz bestimmter Form die oben geschilderten Vorgänge auffasst.

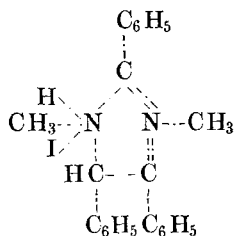
Geht man nämlich von der folgenden Strukturformel des Amarins aus:



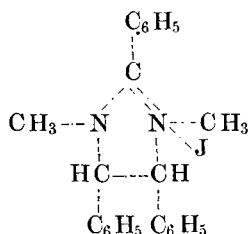
so muss man annehmen, dass die Einführung des als substituiert bezeichneten Alkylrestes so erfolgt, dass zunächst eine Addition von Halogenalkyl an das dreifach mit Kohlenstoff gebundene Stickstoffatom (in dem obigen Schema rechts geschrieben) erfolgt, dass nun durch ein zweites Amarinmolekül Halogenwasserstoff (Wasserstoff von der benachbarten CH-Gruppe) entzogen wird und dann die Addition eines zweiten Halogenalkylmoleküles an die (links geschriebene) Imid-



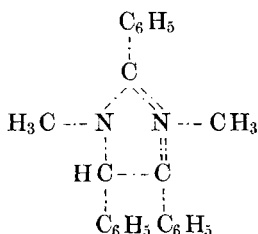
gruppe stattfindet. Die Formel des Methylamarinmethyljodides z. B. stellt sich demnach entsprechend dem folgenden Schema:



und wenn nun durch Kali Jodwasserstoff entzogen ist und die dabei gebildete Base (das Dimethylamarin) wieder in das jodwasserstoffsaurer Salz übergeführt wird, so findet die Salzbildung nicht wieder an derselben Stelle (an dem links stehenden Stickstoffatom), sondern an dem andern Stickstoffatom, welches schon fünfwerthig ist, so statt, dass eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird. Das jodwasserstoffsaurer Dimethylamarin entspräche darnach der Formel:

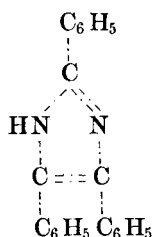


und aus dieser ist der Unterschied dieses Salzes mit der ersteren Verbindung direkt ersichtlich. — In dem Dimethylamarin von der Strukturformel:

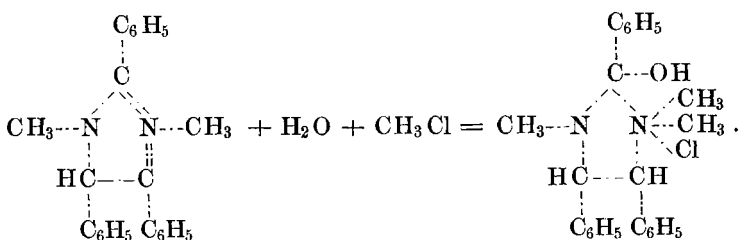


wäre darnach das eine (linksstehende) Stickstoffatom dreiwerthig, etwa wie im Methylphenylamin, das andere fünfwerthig, wie in den alkylirten Chinolinen, gebunden, und es würde sich aus Analogieschlüssen direkt ergeben, dass die Salzbildung an dem letzteren Stickstoffatom stattfindet, da bekanntlich die alkylirten Chinoline ausgesprochen basische Eigenschaften besitzen, während das Methyl-

diphenylamin kaum noch als Base betrachtet werden kann. — Mit dieser Formel würde nun weiter die Thatsache im Einklang stehen, dass das Dimethylamarin nicht mehr Jodalkyl zu addiren vermag, wie ja auch die substituirten Chinoline derartige Additionen nicht gestatten; und ebenso ist mit dieser Formel erklärt, warum aus dem Dimethylamarin durch Oxydation kein dimethylirtes Lophin entstehen kann, da ja nach der Lophinformel:



für dessen Entstehung aus dem Amarin zwei Wasserstoffatome wegoxydirt werden müssen, deren eines im Dimethylamarin durch Methyl ersetzt ist. — Auch die Thatsache, dass an die zweifach alkylierten Amarine erst nach Aufnahme von Wasser eine Addition von Halogenalkylen stattfindet, würde in der oben gegebenen Formel der dialkylierten Amarine ihre einfache Erklärung finden können, wenn man annimmt, dass die Wasseraufnahme unter Lösung der beiden doppelten Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff stattfindet, so dass an das eine Kohlenstoffatom Wasserstoff, an das andere die Hydroxylgruppe tritt, während das vorher fünfwerthige Stickstoffatom nun dreiwertig wird; dann würde dasselbe wieder der Addition von Halogenalkylen fähig sein:



Allerdings muss hierzu bemerkt werden, dass mit dieser letzten Auffassung der Umstand nicht in Einklang zu bringen ist, dass das salzsaure Salz der, aus dem Hydrodimethylamarinmethylchlorid abgeschiedenen, Base (Hydrotrimethylamarin) nicht mit dem Hydrodimethylamarinmethylchlorid identisch ist.

Wir sind soeben mit der genaueren Untersuchung der Oxydationsprodukte des Amarins sowohl, wie der der sauerstoffhaltigen Substitutionsprodukte (Hydromethylbenzylamarin etc.) beschäftigt und hoffen damit zu weiteren Aufschlüssen über die Natur dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen geführt zu werden; natürlich sollen auch andere Halogenalkyle in die Reaktion eingeführt werden.

Freiburg i/B., Oktober 1882.

#### 453. J. Kachler und F. V. Spitzer; Einwirkung von Salpetersäure auf Oxycampher aus $\beta$ -Bibromcampher.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Bibromcampher ein bei 258—260° C. siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_2$  entsteht und sprachen zugleich die Ansicht aus, dass dasselbe ein bisher unbekannter Oxycampher sei.

Durch geeignete Reaktionen wollten wir weiterhin die Constitution dieser Verbindung klarzulegen suchen. Dieselbe besitzt saure Eigenschaften; durch entsprechende Behandlung mit Aetzbaryt erhält man eine krystallinische Verbindung  $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba$ . — Wir haben unter anderem Salpetersäure und andere Oxydationsmittel auf den Körper  $C_{10}H_{16}O_2$  einwirken lassen und wollten erst die gesammelten Resultate dieser Versuche veröffentlichen. In einer uns eben zugekommenen Abhandlung<sup>2)</sup> theilt Swarts mit, dass er bei der Behandlung von Tribromcampher mit nascirendem Wasserstoff in alkalischer Lösung ein bei 258—260° siedendes Oel erhalten hat, welches wahrscheinlich mit dem von uns aus  $\beta$ -Bibromcampher dargestellten Körper  $C_{10}H_{16}O_2$  identisch ist und mit Salpetersäure erhitzt, ein bei 175° schmelzendes Nitroderivat giebt. Dadurch sehen wir uns veranlasst, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  erhaltenen Resultate schon jetzt mitzutheilen. Werden gleiche Gewichtsmengen des Oeles und Wassers mit der vierfachen Menge gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in einem mit eingeschlifienem Kühlrohr versehenen Kolben erhitzt, so tritt heftige Reaktion ein. Nach längerem Stehen erfüllt sich die ausgekühlte Flüssigkeit mit farblosen, nadelförmigen Krystallen. Die saure Mutterlauge enthält Oxalsäure, die

<sup>1)</sup> Sitzungsbericht d. Kais. Acad. d. Wissensch. Wien II. Abth, Märzheft 1882; diese Berichte XV, 1343.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2135.