

äther vom spec. Gew. 0.9279, wobei in 1 g der Lösung 0.2234 g Campherchlorid enthalten waren, bewirkte bei einer Flüssigkeitssäule von 200.7 mm eine Drehung der Polarisationssebene um 7.4° nach links. Wie bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnt wurde, spaltet dieses Champherbichlorid, mit Wasser behandelt, leicht Salzsäure ab. Die Untersuchung des dabei entstehenden Produktes ist jedoch noch nicht abgeschlossen und möge dieselbe wie auch die Untersuchung der nach Pfaundler's Angaben enthaltenen Produkte, einer folgenden Mittheilung vorbehalten bleiben.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

480. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 16. October.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Buchler über die von Hrn. Hesse als Homocinchonidin bezeichnete Base ausgeführt habe, sind wir zu einigen überraschenden Resultaten gelangt, welche ein ganz neues Feld für das Studium zunächst der Chinaalkaloide, dann aber auch der sogenannten Nitrilbasen überhaupt eröffnen. In Betreff der neuerdings von den HH. Skraup und O. Hesse (diese Ber. XI, 1519 und 1521) ventilirten Frage nach der Identität resp. Verschiedenheit des Cinchonidin's und Homocinchonidin's möchte ich mich vor der Hand noch einer entschiedenen Meinungsäusserung enthalten. Wir hatten allerdings ursprünglich die Absicht, durch die Untersuchung der Alkylhalogenverbindungen gerade zur Entscheidung dieser Frage einen Beitrag zu liefern, wurden aber durch uns interessanter erscheinende Beobachtungen davon abgezogen. — Es genüge, zu erwähnen, dass die von uns zunächst untersuchte Base von Hrn. Buchler aus einem von der Braunschweiger Chininfabrik bezogenem Rohmaterial durch wiederholtes Umkrystallisiren dargestellt war, der Art, dass die Krystallisationen so lange wiederholt und die ausgebildeten prismatischen Krystalle aus der jedesmal gallertartig erstarrten Masse so lange ausgelesen wurden, bis eben keine solche mehr wahrgenommen werden konnten. Das in reiner Gallertform erhaltene schwefelsaure Salz wurde sodann durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge Chlorbarium in das salzsaure Salz übergeführt, und aus diesem nach dem Entfärben mit Thierkohle die Base durch Ammoniak ausgefällt und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Base, die in schönen, grossen, farblosen, glasglänzenden Krystallen erhalten wird, schmilzt bei 203 bis 205° C. ¹⁾ (uncorr.). Die von Hrn. Buchler mit derselben aus-

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt stimmt in verdächtiger Weise mit dem von O. Hesse für das Chinchonidin angegebenen Schmelzpunkt 206.5° C. (corr.) (s. Neues Handwörterb. II, 705). — Nicht weniger spricht für die Identität beider Basen die neuer-

geführten Analysen ergeben evident die von Hrn. Hesse für das Homocinchonidin aufgestellte Formel: $C_{19}H_{22}N_2O$, denn:

	Berechnet	Gefunden	
C	77.57	77.3	77.46
H	7.48	7.8	7.6
N	9.52	9.5	9.9
O	5.43	—	—

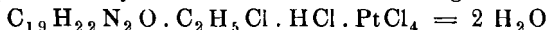
Mit 1 Mol. Jodäthyl verbindet sich unsere Base verhältnissmässig leicht; sowohl in der Kälte bei etwa eintägigem Stehen des Gemisches, als noch leichter beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Mischung. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in Aether gar nicht löslich. Sie krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei $261^{\circ}C$. unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Die von Hrn. Buchler ausgeführten Analysen der bei $105^{\circ}C$. ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz ergaben:

C 56.23 pCt. H 6.1 pCt. J 28.16 pCt.,

während die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ verlangt:

C 56.0 pCt. H 6.0 pCt. J 28.22 pCt.

Mit Silbersalzen setzt sich die Verbindung leicht unter Abscheidung von Jodsilber um, während die den Säuren der ersteren entsprechenden Salze der äthylirten Ammoniumbase entstehen. Durch Silberoxyd entsteht aus der Jodäthylverbindung eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, mit Begierde Kohlensäure anziehende Base, die alle Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydes besitzt. Von dieser Base wurde bis jetzt nur das salzsaure Platindoppelsalz analysirt, welches, in der Kälte gefällt, der Formel:



entsprechend zusammengesetzt ist, also 2 Mol. Krystallwasser enthält, von denen eins bei $105^{\circ}C$., das zweite dagegen erst bei $150^{\circ}C$. entweicht.

Gefunden beim Trocknen bei $105^{\circ}C$. = 2.5 pCt. H_2O .

- - - - - $150^{\circ}C$. = 5.1 pCt. H_2O .

Berechnet für den Verlust von 1 H_2O = 2.4 pCt.;

- - - - - 2 H_2O = 4.7 pCt.;

das bei $105^{\circ}C$. getrocknete Salz hinterliess 26.2 pCt. Pt; während die Formel: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$: 26.26 pCt. Pt verlangt.

Durch verdünnte Säuren wird die Jodäthylverbindung, je nach den Mengen und Concentrationen derselben, mehr oder weniger schnell unter Abscheidung eines rothbraunen, nach dem Trocknen Metall-

dings von mir beobachtete Thatsache, dass die gereinigte, aus dem gallertartigen schwefelsauren Salz abgeschiedene Base nach dem Neutralisiren mit reiner Schwefelsäure ein je nach Umständen bald in prachtvollen, grossen, prismatischen Krystallen, bald in nadelförmigen Krystallen anschliessendes Salz liefert! —

glanz annehmenden Niederschlags zersetzt. Dieser Niederschlag ist das Perjodid von der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J \cdot J_2$, wie es auch beim Versetzen der wässrigen Lösung der Jodäthylverbindung mit einer Jodlösung ausfällt:

Berechnet für die gegebene Formel: 53.98 pCt. J.

Gefunden - - - - - 53.75 pCt. J.

Daneben entstehen bei der Einwirkung der verdünnten Säuren deren Salze mit der oben beschriebenen Ammoniumbase und für die Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure konnte beim Eindampfen der wässrigen Lösung deutlich der Geruch nach schwefliger Säure nachgewiesen werden, so dass sich, wenn man der Kürze halber die Base mit X bezeichnet, die Umsetzung mit Schwefelsäure in folgender Gleichung ausdrücken lässt:

$3(X \cdot C_2H_5J) + H_2SO_4 = X \cdot C_2H_5J \cdot J_2 + (X \cdot C_2H_5)_2 \cdot SO_4 + H_2$,
wobei nun weiter die 2 freiwerdenden H Atome eine Reduction eines Theiles der überschüssigen Schwefelsäure bewirken.

Stimmt soweit also unsere Base in dem Verhalten ihrer Jodäthylverbindung mit den anderen Alkaloiden der Chinarinde vollkommen überein, so zeigt sich nach einer andern Richtung hin eine den bis jetzt bekannten Thatsachen gegenüber sehr bemerkenswerthe Reaction. Kocht man nämlich ihre Jodäthylverbindung mit Kalilauge, so ist auch bei Anwendung verdünnter Lösungen eine zersetzende Einwirkung der letzteren nicht zu verkennen und es gelingt schon nach verhältnissmässig nicht einmal langem Sieden durch Schütteln mit Aether wenigstens geringe Mengen einer Substanz auszuziehen, die sich sofort als eine neue Base charakterisirt. Wendet man concentrirte Kalilauge an, so genügt etwa 6- bis 8stündiges Kochen, um die vollständige Zersetzung auch grösserer Mengen der Jodäthylverbindung zu erzielen; die Krystalle der letztern, die anfangs nur zusammenbacken und schwerer als die Lauge in dieser Form zu Boden sinken, sind dann in ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel verwandelt, welches von Aether vollständig aufgenommen wird. Nach dem Eindunsten der abgehobenen ätherischen Lösung hinterbleibt eine nach einigen Tagen krystallinisch erstarrende Masse, aus der durch Abpressen, Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist und Entfärben mittelst Thierkohle leicht die neue Base rein erhalten werden kann. In Wasser unlöslich, wird sie von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. leicht aufgenommen und sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen, glänzenden, weissen Nadeln, die wasserfrei sind und bei 90 bis 91° C. unzersetzt schmelzen. Verschiedene Analysen ergaben:

C	78.6	78.4	pCt.
H	8.4	8.43	-
N	8.89	—	—

Es führen diese Zahlen zu der Formel $C_{21}H_{26}N_2O$, welche verlangt:

C	78.2	pCt.
H	8.1	-
N	8.7	-

Da die Base sich also in ihrer Zusammensetzung von der ursprünglichen Base um C_2H_4 unterscheidet, nennen wir sie vor der Hand: Aethylhomocinchonidin. Mit verdünnten Säuren bildet sie leicht lösliche, schwer krystallisirende, neutrale Salze, aus deren Lösung durch Ammoniak die freie Base gefällt wird. — Wir haben bis jetzt nur das Platinchloriddoppelsalz untersucht, das nach der Formel $C_{21}H_{26}N_2O \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ zusammengesetzt, also mit dem oben erwähnten Doppelsalz der Ammoniumbase isomer, durch den Gehalt an Krystallwasser wie durch seine Form aber wesentlich von demselben unterschieden ist. Während das letztere nämlich, wenn krystallisirt, in prismatischer Form erhalten wird, bildet diese Verbindung deutlich unter dem Mikroskop erkennbare, gelbe Blättchen.

Mit Jodäthyl bildet die neue Base wieder leicht eine in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei $236^\circ C.$ unter Zersetzung schmilzt. Eine Jodbestimmung ergab 26.59 pCt. J, während die Formel $C_{21}H_{26}N_2O \cdot C_2H_5J$ 26.51 pCt. J verlangt.

Ich beabsichtige zunächst, das Verhalten dieser Verbindung gegen Kalilauge studiren und andererseits die ihr entsprechende Ammoniumbase durch Umsetzung mit Silberoxyd darstellen zu lassen.

Es wird nicht auffallen, dass ich nach diesen Beobachtungen nicht nur die Jodäthylverbindungen der anderen Chinaalkaloide in Betreff ihrer Umsetzungsfähigkeit mit Kali zu prüfen angefangen habe, sondern dass ich neben noch anderen, als tertiäre Ammoniakbasen angesprochenen Alkaloiden vor Allem eine grössere Zahl der verschiedensten, synthetisch dargestellten, quaternären Ammoniumjodide in die Untersuchung gezogen habe. — In ersterer Hinsicht kann ich schon jetzt mittheilen, dass alle Chinaalkaloide, trotz der früheren gegensätzlichen Angaben, in dem Verhalten ihrer Jodäthylverbindungen gegen Kali mit dem Obenbeschriebenen übereinstimmen. Aethylchinin und Aethylcinchonin sind bereits in reinem Zustand dargestellt. — Aber auch in letzterer Hinsicht versprechen die angestellten Vorversuche äusserst interessante Resultate, denn während solche Ammoniumjodide, wie Tetramethylammoniumjodid etc., der alten Regel entsprechend, auch bei lange anhaltendem Kochen mit ganz concentrirter Kalilauge absolut keine Veränderung erleiden, sind andere, die einen aromatischen Rest enthalten, wie z. B. Phenyltrimethylammoniumjodid, entschieden nicht von gleicher Beständigkeit und wieder andere, die einen sogenannten

ungesättigten Rest enthalten, wie Allyltrimethylammoniumjodid, zeigen ebenfalls ein abweichendes Verhalten. Scheinen nun diese Beobachtungen auch darauf hinzuweisen, dass die eigenthümliche, doppelte Umsetzungsfähigkeit der Alkylhalogenverbindungen der Chinaalkaloide gegen Silberoxyd und Kalihydrat durch die Structure der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffkerne bedingt sein möchte, so ist es doch andererseits nicht unmöglich, dass auch das zweite in ihrem Molekül enthaltene Stickstoffatom eine wesentliche Rolle dabei spielt. Aus dieser Ueberlegung werde ich nicht ermangeln, eine Reihe synthetisch dargestellter Diamine der verschiedensten Structuren in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. — Denn dass die Chinaalkaloide wirklich als Diamine aufgefasst werden müssen, das geht wohl schon aus der Existenz ihrer sogenannten sauren Salze hervor, aber neuerdings ist es uns gelungen, einen weiteren Beweis in diesem Sinne zu liefern. Es gelingt nämlich leicht, Verbindungen mit 2 Molekülen Alkylhalogenen herzustellen, wenn man die Basen mit einem Ueberschuss der letzteren in verschlossenen Röhren einige Zeit auf höhere Temperatur erhitzt; in einigen Fällen sogar, wenn man solche Gemische längere Zeit in verstopften Gefässen sich selbst überlässt. Auf die letztere Weise haben wir z. B. die Dijodäthylverbindung des sogenannten Homocinchonidins zuerst erhalten in prachtvoll goldgelben, durchsichtigen Krystallen. Diese schmelzen bei 255° C. unter Zersetzung, lösen sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und sind in Aether unlöslich. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei 105° C. verlieren. — Die Analysen ergaben:

C = 44.6 pCt. — H = 5.4 pCt. — J = 40.4 pCt. — H₂O = 3.0 pCt.¹⁾

Die Formel: C₁₉H₂₂N₂O · 2 · C₂H₅J + H₂O verlangt:

C = 44.23 pCt. — H = 5.13 pCt. — J = 40.7 pCt. — H₂O = 2.89 pCt.

Durch Behandeln der wässrigen Lösung dieser Verbindung mit Silberoxyd wird alles Jod als Jodsilber gefällt, während eine in Wasser äusserst leicht lösliche Base entsteht, von der wir es noch dahingestellt sein lassen müssen, ob sie wirklich ein zweifaches Ammoniumoxydhydrat repräsentirt. Auch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge entzieht der Dijodäthylverbindung alles Jod, während ein brauner, ölarziger Körper gebildet wird, der aber noch keiner weiteren Untersuchung unterzogen werden konnte.

Auch das Cinchon (Schmelzp. 153° C.) giebt mit Leichtigkeit eine derartige Dijodäthylverbindung, die in den prachtvollsten, bernsteingelben Krystallen aus wässriger Lösung anschießt und in gleicher

¹⁾ Es wurde die nicht entwässerte Substanz verbrannt und von den bei der Verbrennung erhaltenen 5.7 pCt. H 0.3 pCt. für das besonders in Rechnung gebrachte, durch eine besondere Analyse bestimmte Krystallwasser abgezogen.

Weise die obengenannten Umsetzungen zeigt. — Alle diese Verbindungen werde ich im bevorstehenden Semester in grösseren Mengen darstellen lassen und ich behalte mir hiermit deren eingehendere Untersuchung vor.

Freiburg i. B., October 1878.

481. A. Pinner u. Fr. Klein: Ueber Imidothioäther

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

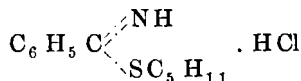
Die im letzten Hefte der Berichte (S. 1590) von Hrn. Wallach publicirte Abhandlung „Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen“ veranlasst uns, schon jetzt mitzuthellen, dass die Imidothioäther,



sich in gleicher Reaction und mit gleicher Leichtigkeit gewinnen lassen, wie die Imidoäther.

Leitet man Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente irgend eines Nitrils und irgend eines Mercaptans, so wird das Gas reichlich absorbirt und nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einer schönen Krystallmasse, welche das salzsaure Salz des Imidothioäthers ist.

Auf diese Weise haben wir aus Benzimidril und Amylmercaptan das Salz des Benzimidthiamyläthers



dargestellt, eine geruchlose, in weissen, platten Nadeln krystallisirende Verbindung, welche mit Natronlauge zersetzt die freie Base als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit liefert.

Diese schon vor längerer Zeit dargestellten Verbindungen haben wir, da wir mit dem genaueren Studium der eigentlichen Imidoäther vollauf beschäftigt waren, bis jetzt noch nicht eingehender untersucht, hoffen jedoch über das Verhalten dieser neuen Körperklasse demnächst Mittheilung machen zu können.