

chonidinbase nicht immer die gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, sondern dass dieselbe bald der Formel: $C_{19}H_{22}N_2O$, bald der Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$, je nach ihrer Abstammung (?) (ähnlich wie das auch beim Strychnin der Fall ist), zu entsprechen scheint, ohne dass mit dieser Zusammensetzungsdifferenz prägnante Unterschiede in den Eigenschaften verknüpft wären.

Nach alledem glaube ich, dass in die ganze Frage nur dadurch Klarheit gebracht werden kann, dass aus notorisch reinen, ihrer Herkunft nach genau definirbaren Rinden verschiedener Jahrgänge und verschiedener Gegenden hergestellte Präparate der chemischen Untersuchung zugänglich gemacht werden. Und da auf Veranlassung des Hrn. Schäfer —, der mich, wie die anderen oben genannten Herren, bei der wenig lohnenden, im Ganzen recht mühsamen Arbeit, deren Resultate im Obigen kurz angedeutet sind, mit dem aner kennenswerthesten Eifer unterstützte, — die Firma C. F. Böhlinger & Söhne in Mannheim sich in der entgegenkommendsten Weise bereit erklärt hat, mir das gewünschte Material zu liefern, so hoffe ich in einiger Zeit entscheidendere Mittheilung über diesen Gegenstand machen zu können.

Wenn ich demnach heute keinen Zweifel mehr darüber hegen kann, dass die, sei es als Cinchonidin, sei es als Homocinchonidin, von uns benutzten Alkaloide nicht rein waren, so stehe ich doch nicht an, im Folgenden die zum Theil schon vor längerer Zeit dargestellten und untersuchten Derivate derselben kurz zu beschreiben, zumal dieselben in Folge vielfacher Umkrystallisationen und sonstiger Operationen jedenfalls nur noch sehr wenig verunreinigt sein dürften und für sie höchstens noch kleine Correkturen für die Schmelzpunkte zu erwarten sind. Ich bezeichne das bisher für Homocinchonidin gehaltene Präparat, um seinem Ursprung Ausdruck zu geben, vorläufig noch als h-Cinchonidin.

519. Ad. Claus und M. Dannenbaum: Aethylderivate des Cinchonidins.

(Eingegangen am 23. November.)

Das Alkaloid stammt aus Zimmer's Fabrik in Sachsenhausen und krystallisirt in grossen, derben Krystallen, die bei 205° schmelzen. Das neutrale Sulfat bildet die Formen a). Die Analyse der freien Base führt entschieden zur Formel $C_{20}H_{24}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.92	77.96 pCt. ¹⁾
H	7.79	8.23 -

Die Monojodäthylverbindung, $C_{20}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5J$, krystallisirt aus Wasser, wie aus Alkohol in weissen, langen Nadeln wasserfrei: Beim Erhitzen tritt etwa bei $249^{\circ}C$. unter Braunfärben und sehr starkem Aufschwellen Schmelzen ein. In der früheren Mittheilung von mir und Buchler (diese Berichte XI, 1821) ist für das Jodäthylhomocinchonidin $261^{\circ}C$. als Schmelzpunkt angegeben: das ist auch nicht unrichtig, insofern bei dieser Temperatur die ganze Masse unter enormer Volumvermehrung geschmolzen ist. Wir haben in Folge dieser Angabe beide Präparate genau verglichen und gefunden, dass sie auf das Vollkommenste übereinstimmen: Genau bei $249^{\circ}C$. traten beide in das nämliche Stadium des anfangenden Schmelzens und sich Zersetzens: Demnach entspricht die früher als h-Cinchonidin-derivat beschriebene Verbindung (s. Analysen a. a. O.) der Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$, während dem hier zu besprechenden Präparat evident die Formel $C_{20}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5J$ zukommt:

	Gefunden			
	1	2	3	im Mittel
C	56.90	56.21	56.73	56.61 pCt.
H	6.75	6.53	6.56	6.61 -
J	27.30	27.03	--	27.2 -

	Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
	$C_{22}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5J$	Dannenbaum	Buchler	$C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$
C	56.89	56.61	56.23	56.0 pCt.
H	6.25	6.61	6.10	6.0 -
J	27.39	27.2	28.16	28.22 -

Monojodmethylcinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$, wurde hauptsächlich dargestellt, um es mit dem weiter unten zu beschreibenden, entsprechenden Präparat aus h-Cinchonidin zu vergleichen: Wasserfreie, der Aethylverbindung sehr ähnliche, farblose Nadeln, leicht aus Wasser und Alkohol krystallisirt zu erhalten, die bei $245^{\circ}C$. anfangen unter Zersetzung zu schmelzen und bei $255^{\circ}C$. unter vollkommener Zersetzung eine äusserst voluminöse, braunrothe, geschmolzene Masse bilden — die Jodbestimmung ergab 28.0 pCt. J — die obige Formel verlangt 28.22 pCt. J.

Beide Jodäthylverbindungen lösen sich in mässig concentrirter Salzsäure beim Erwärmen unter Bildung einer intensiv gelben

¹⁾ Die verschiedentlich betonte Gefahr, dass in Folge des Stickstoffgehaltes der Kohlenstoff leicht etwas zu hoch gefunden werden kann, ist für unsere Analysen ausgeschlossen, da bei ihnen das Wasser in mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Perlenröhren aufgefangen wurde.

Lösung leicht auf, und wenn nicht zu viel Flüssigkeit angewendet wurde, so erstarrt dieselbe beim Erhalten zu einem Brei von intensiv gelben Nadeln, die entschieden ein salzsaures Jodäthylcinchonidin repräsentiren — doch gelang es uns bis jetzt nicht, dieselben von constanter Zusammensetzung zu erhalten; bei mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser nimmt der Salzsäuregehalt ab und beim Zusammenbringen mit Ammoniak verschwindet die gelbe Farbe sofort und man erhält wieder die farblosen Krystallnadeln der Jodalkylverbindungen. Dagegen scheinen die Jodwasserstoffjodalkylverbindungen beständiger: Eine solche habe ich in neuerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Ulrich durch abhaltendes Kochen von Jodmethylcinchonidin mit Jodäthyl in offenen Gefässen erhalten. Diese Beobachtung, die hier nur vorläufig erwähnt sein soll, erklärt die uns früher sehr auffallend erscheinende Thatsache, dass bei der Darstellung der Dijodalkylverbindungen, je nachdem in offenen Gefässen am Rückflusskühler, oder in zugeschmolzenen Röhren operirt wird, unter Umständen nicht übereinstimmende Resultate erhalten werden können, in der einfachsten Weise. In Betreff der Dijodalkylverbindungen des Cinchonidins möchte ich mir die detaillirteren Angaben noch vorbehalten, da ich nicht ganz sicher bin, dass die bis jetzt genauer untersuchten Präparate vollkommen frei von Jodwasserstoffverbindungen waren. Im Allgemeinen gelingt die Darstellung leicht durch Erhitzen der Monojodalkylverbindungen mit überschüssigem Jodalkyl in geschlossenen Röhren schon bei der Temperatur des Wasserbades: Jodmethyl wird unzweifelhaft leichter als Jodäthyl addirt — die Dijodalkylcinchonidine besitzen — wie die entsprechenden Verbindungen aller Chinaalkaloide — eine intensiv gelbe bis rothe, selbst violette Färbung und krystallisiren mit Krystallwasser — wie es scheint je nach Umständen mit einem, oder mit zwei Molekülen, für die Verbindungen mit zwei verschiedenen Jodalkylen ist die Reihenfolge, in der die Addition erfolgt, entschieden nicht gleichgültig. Jodäthyljodmethylcinchonidin und Jodmethyljodäthylcinchonidin sind wesentlich, auch in der Krystallform (?), von einander verschieden: Haben wir das auch mit aller Bestimmtheit feststellen können, so bedarf es doch namentlich zur Beantwortung der krystallographischen Frage noch zeitraubender präparativer Studien, mit denen Hr. Ulrich soeben beschäftigt ist. Solange den Dijodalkylverbindungen noch Spuren von Monojodalkylverbindungen anhängen, krystallisiren sie in Nadeln, im reinen Zustande dagegen in kurzen, wie es scheint, rhombischen Formen.

Aethylcinchonidin, $C_{20}H_{23}(C_2H_5)_2N_2O[C_{20}H_{24}N_2O \cdot C_2H_4?]$: Die Zersetzung des Monojodäthylcinchonidins gelingt nicht nur bei Anwendung concentrirter Kalilauge, sondern schon verdünnte Kali-

lange hat — allerdings ist dann längere Zeit andauerndes Kochen nöthig — denselben Effekt. In jedem Fall ist zur Darstellung ¹⁾ der reinen, krystallisirten Base Vorsicht nöthig, da sie leicht bei zu langem Erhitzen sowohl, wie beim Erhitzen auf höhere Temperatur ihre Fähigkeit zu krystallisiren verliert. Das reine Aethylcinchonidin krystallisirt aus Alkohol, wie aus Aether in wasserhellen, nadelförmigen Krystallen, die sich am Licht schnell röthen: In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. sind sie leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 90° C. zu einer gelben Flüssigkeit, die nach längerer Zeit wieder krystallinisch erstarrt.

Die Analyse der farblosen Krystalle ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{23}(C_2H_5)_2N_2O$
C	78.25	78.5 pCt.
H	8.82	8.33 -
N	8.7	8.33 -

Die Salze des Aethylcinchonidins sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, so dass sie nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden können: Durch Ammoniak wird die Base aus ihnen abgeschieden. Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes als ein schön hellgelber, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinender Niederschlag, der in Salzsäure leicht löslich ist, auch beim Kochen mit vielem Wasser aufgelöst wird: Beim Erhitzen auf 150° C. giebt das Salz 1 Mol. Wasser ab, bei 160° C. tritt Zersetzung ein.

Das Doppelsalz entspricht der Formel $C_{20}H_{23}(C_2H_5)_2N_2O, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden	
C	34.46	34.16	— pCt.
H	4.17	4.56	— -
Pt	25.71	25.38	25.48 -
H ₂ O	2.35	2.5	2.6 -

Mit Jodalkylen vereinigt sich das Aethylcinchonidin im Ganzen leicht; so schon bei längerem Stehen des Gemisches, schneller beim Erhitzen der alkoholischen, oder ätherischen Lösung des Gemisches, namentlich im zugeschmolzenen Rohr: das so gereinigte, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Jodäthylcinchonidin, $C_{20}H_{23}(C_2H_5)_2N_2O \cdot C_2H_5J$, bildet lange, farblose, dem Jodäthylcinchonidin sehr ähnliche Nadeln, die sich ganz wie dieses in ihren Löslichkeitsbeziehungen verhalten, krystallwasserfrei sind und beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer stark aufgeblähten Masse

¹⁾ Vergl. Dannenbaum, Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1880, 22.

schmelzen; die letztere Zersetzung beginnt bei 257° C. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.13	58.57 pCt.
H	7.15	6.70 -
J	26.11	25.81 -

Das analoge Jodmethyläthylcinchonidin, $C_{22}H_{23}(C_2H_5)N_2O \cdot CH_3$ ist der vorigen Verbindung in jeder Beziehung täuschend ähnlich.

	Gefunden	Berechnet
J	26.34	26.56 pCt.

Von besonderem Interesse wird die Vergleichung dieser Verbindung mit dem isomeren Jodäthylmethylcinchonidin $C_{22}H_{23}(CH_3)N_2O \cdot C_2H_5J$ sein. Das Jodäthyläthylcinchonidin wird durch Kali unter Jodwasserstoffabspaltung in eine neue Base übergeführt, die voraussichtlich mit der aus dem Dijodäthylcinchonidin auf dem gleichen Wege erhaltenen isomer, aber nicht identisch (?), sein wird: Die näheren Untersuchungen dieser Basen, sowie die Versuche, Verbindungen des Äthylcinchonidins mit 2 Mol. Jodalkylen herzustellen, müsste vor der Hand schon wegen der Schwierigkeit, die nöthigen Mengen Material herzustellen, noch vorbehalten werden.

520. Ad. Claus u. R. Bock: Methylderivate des h-Cinchonidins.

(Eingegangen am 23. November.)

Die Base war aus der Braunschweiger Chininfabrik bezogen, die nämliche, welche in den früheren Untersuchungen von Buchler und mir (diese Berichte XI, 1820) verwendet war — Schmelzp. 203—205° C. Die Base, das salzsaure Salz derselben und ihr Platindoppelsalz sind von den HH. Bock und Baetcke auf meine Veranlassung nochmals analysirt:

	Gefunden	Berechnet f. freie Base ($C_{19}H_{22}N_2O$)
C	77.377 pCt.	77.551 pCt.
H	7.90 -	7.48 -
	Gefunden	Berechnet f. salzsaures Salz ($C_{19}H_{22}N_2O, HCl + H_2O$)
H ₂ O	5.09 pCt.	5.13 pCt.
Cl	10.106 -	10.186 -

Das lufttrockne Platindoppelsalz verlor beim Trocknen auf 110° C. 3.3 pCt. und 3.47 pCt. H₂O (entsprechend 1—1½ Mol.) und die wasserfreie Substanz ergab 27.262 und 27.267 pCt. Pt — die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ verlangt 26.9 pCt. Pt. —