

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 $C_{22}H_{23}(CH_3)N_2O \cdot C_2H_5, J$ 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: Methyl-derivate 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. —

Jodmethyl-h-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O, CH_3J$, bildet sich schon in der Kälte nach 24 stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung der beiden Bestandtheile: Feine, farblose Nadeln, die in allen Eigenschaften dem in der vorhergehenden Notiz erwähnten Jodmethylcinchonidin gleich sind, Schmelz- resp. Zersetzungspunkt $248^{\circ}C$. — krystallwasserfrei. — Die Analysen führen zur Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$ und sind nicht mit der Formel $C_{20}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$ in Einklang zu bringen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.74 pCt.	55.0 pCt.
H	5.97 -	5.73 -
J	29.06 -	29.12 -

Dijodmethyl-h-Cinchonidin erhält man leicht durch Erhitzen der Monojodmethylverbindung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr; bei der Temperatur des Wasserbades ist die Reaktion nach 5—6 Stunden beendet. Aus absolutem Alkohol, in dem die Verbindung schwerer löslich ist, sowie durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether scheint man die wasserfreie Substanz zu erhalten; sie krystallisirt in grossen, bernsteingelben Prismen. Genauere Angaben bleiben vorbehalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2CH_3J$
C	43.56 pCt.	43.6 pCt.
H	4.7 -	4.84 -
J	43.93 -	43.94 -

Chlormethyl-h-Cinchonidin wurde namentlich zur Vergleichung mit dem salzsauren Salz des Methyl-h-Cinchonidins dargestellt durch Umsetzung der Jodverbindung mit salpetersaurem Silber und der dabei erhaltenen Lösung mit Chlornatrium. Aus Alkohol und Wasser leicht in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirend, die 1 Mol. Wasser enthalten und nach dem Entwässern bei $158^{\circ}C$. (uncorr.) schmelzen.

Methyl-h-Cinchonidin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. Bei vorsichtiger Behandlung des Jodmethyl-h-Cinchonidins mit Kalilauge¹⁾ erhält man die Base als aus Aether, oder besser aus verdünntem Alkohol in Tafeln krystallisirende Verbindung fast farblos, die sich am Licht schnell röthlich färbt. Diese Krystalle entsprechen der Formel: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	73.62 pCt.	73.51	73.51 pCt.
H	8.0 -	8.2	8.03 -

Die Krystalle schmelzen unzersetzt bei $75-76^{\circ}C$. (uncorr.) und die erkaltende Masse erstarrt wieder strahligh krystallinisch. Beim

¹⁾ Vergl. Bock, Inaug.-Dissert., Freiburg 1879, S. 16 ff.

Erhitzen auf 130° C. entweicht ein Mol. Krystallwasser (gefunden: 5.4 pCt., berechnet für obige Formel: 5.52 pCt.) und das so erhaltene, wasserfreie Oel erstarrt nicht wieder, ohne Krystallwasser aufgenommen zu haben, was aber in feuchter Atmosphäre ziemlich schnell erfolgt. Die wasserfreie Base (wie das Aethyl-h-Cinchonidin) krystallisirt zu erhalten, ist uns bis jetzt auf keine Weise gelungen. Im Allgemeinen dürfte jedoch dieses abweichende Verhalten des Methyl-h-Cinchonidins bei den bekannten Eigenschaften der Chinaalkaloide in Betreff ihrer Krystallisationsfähigkeit nicht besonders auffallend erscheinen.

Die Salze des Methyl-h-Cinchonidins sind im Wasser ungemein löslich und diese Lösungen liefern beim freiwilligen Eindunsten durchgehends syrupartige Massen, die erst nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure geringe Mengen von Kryställchen entstehen lassen. So konnten von dem salzsauren Salz nach monatelangem Stehen zarte Nadelchen erhalten werden, die aber äusserst hygroskopisch und zerfliesslich sind und sich wesentlich von denen des oben beschriebenen, isomeren Chlormethyl-h-Cinchonidins unterscheiden.

Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes als hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der schon in wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O, 2HCl, PtCl_4 + 3H_2O$, und von diesen 3 Molekülen Wasser entweicht eins beim Erwärmen auf $80-100^{\circ}$ C., das zweite zwischen $110-115^{\circ}$ C. und das letzte erst bei 150° C. Das lufttrockne Salz ergab bei der Analyse 25.2 pCt. Pt, während die obige Formel 25.5 pCt. verlangt.

Beim Trocknen ergaben sich folgende Verluste:

	Gefunden	Berechnet
Bei 80° C. =	2.34 pCt.	1 H_2O = 2.44 pCt.
- 115° C. =	4.91 -	2 H_2O = 4.76 -
- 150° C. =	6.2 -	3 H_2O = 6.9 -

Durch Kochen mit Wasser wird das Platindoppelsalz zersetzt; die Lösung wird rasch sauer, Platinsalmiak scheidet sich aus und beim Eindampfen der nach dem Erkalten filtrirten Lösung krystallisirt ein neues, noch nicht näher untersuchtes Platinsalz in zarten Blättchen aus.

Jodmethyl-Methyl-h-Cinchonidin: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O, CH_3J + 2H_2O$. Die Verbindung entsteht leicht schon in der Kälte, wenn man die beiden Bestandtheile in Alkohol löst und diese Mischung stehen lässt. Nach dem Reinigen wurden prismatische, farblose Krystalle erhalten, die über Schwefelsäure verwittern, indem sie die Hälfte ihres Wassergehaltes verlieren; bei $105-110^{\circ}$ C. entweicht auch das zweite Molekül Wasser. (Gefunden 7.51 pCt., berechnet 7.4 pCt. H_2O .) Die entwässerte Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	55.77 pCt.	56.0 pCt.
H	6.37 -	6.0 -
J	28.1 -	28.2 -

Die wasserhaltigen Krystalle ergaben bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
C	51.64 pCt.	51.8 pCt.
H	6.77 -	6.4 -

Auch aus dem Di-Jodmethyl-h-Cinchonidin haben wir durch Zersetzung mit Kalilauge eine in Aether lösliche, jodfreie Base dargestellt, die bis jetzt jedoch nur in Form eines rothen, in der Kälte bröcklichen, in der Wärme zusammenbackenden Harzes erhalten werden konnte und noch der eingehenderen Untersuchung bedarf.

521. Ad. Claus u. C. Bätcke: Phenyl-h-Cinchonidin.

(Eingegangen am 23. November.)

Von besonderem Interesse musste es den beobachteten, neuen Reaktionen der Chinaalkaloide gegenüber erscheinen, zu prüfen, ob auch in dem Verhalten dieser Basen beim Erhitzen ihrer neutralen Salze mit primären Aminen eine Abweichung von der Reaktionsfähigkeit tertiärer Basen zu constatiren sei. — In der That ist dieses der Fall und unsere Versuche, in welchen neutrales salzsaures h-Cinchonidin mit Anilin (1 Mol.: 1 Mol.) bis zum Siedepunkt des letzteren erhitzt wurde, haben uns zu zwei neuen, isomeren Basen von der Zusammensetzung: $C_{19}H_{21}(C_6H_5)_2N_2O$, also Phenyl-h-Cinchonidinen, geführt. Ich unterlasse es, hier¹⁾ Einzelheiten über den Verlauf der Reaktion, sowie über die ziemlich umständlichen Reinigungsmethoden der erhaltenen Verbindungen zu geben; nur sei erwähnt, dass unter ununterbrochener Ammoniakentwicklung die Umsetzung in etwa 5—6 Stunden beendet ist und dass, wenn man dann mit Erhitzen aufhört, aus der Reaktionsmasse wesentlich die eine, ich bezeichne sie mit α , Modifikation des Phenyl-h-Cinchonidins als in Aether löslicher, zu einem dicken Oel trocknender Körper erhalten wird, während bei länger (bis zu 60 Stunden) fortgesetztem Erhitzen der Reaktionsmasse hauptsächlich die andere Modifikation, das β -Phenyl-h-Cinchonidin als fester Körper in Form eines braunen, in Aether unlöslichen Pulvers, entsteht. Bei unseren ersten Versuchen, bei denen die Dauer des Erhitzens eine mittlere war, hatten wir Gemenge der beiden Modifikationen in wechselnden

¹⁾ Vergl. Bätcke, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1879.