

	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, hier<sup>1)</sup> 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  $\alpha$ , 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  $\beta$ -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

<sup>1)</sup> Vergl. Bätcke, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1879.

Verhältnissen erhalten, die durch Aether getrennt wurden. — Alle Versuche, die neuen Basen in krystallinische Form überzuführen, haben negative Resultate ergeben, und ebenso ist es uns nicht gelungen, eins der einfachen Salze krystallisirt zu erhalten. Ihre Lösungen dampfen alle zu syrupartigen, dunkelbraunen Massen ein, in denen auch jetzt, nachdem sie über ein Jahr gestanden haben, keine Spur einer festen Ausscheidung wahrzunehmen ist.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{21}(C_6H_5)N_2O$
	$\alpha$ -Phenyl- h-Cinchonidin	$\beta$ -Phenyl- h-Cinchonidin	
C	80.86	80.25 pCt.	81.08 pCt.
H	7.3	7.11 -	7.02 -
N	8.1	—	7.58 -

Die Platindoppelsalze beider Basen wurden durch fraktionirte Fällung in der schon öfters beschriebenen Weise, dass die Flüssigkeit mit dem ersten Niederschlag aufgeköcht und erst dann aus der filtrirten, erkalteten Lösung weiter gefällt wurde, leicht rein, als schön gelbe Niederschläge erhalten. Sie entsprechen beide der Zusammensetzung:  $C_{19}H_{21}(C_6H_5)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden	
		$\alpha$	$\beta$
C	36.63 pCt.	36.24	36.7 pCt.
H	3.91 -	4.5	4.3 -
Pt	24.18 -	23.85	24.08 -
2 H <sub>2</sub> O	4.39 -	4.6	4.45 -

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des  $\alpha$ -Phenyl-h-Cinchonidins mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohr wurde eine in Wasser lösliche, leider auch nicht krystallisirende Verbindung in Form eines spröden, braunrothen Harzes erhalten, deren Analysen zu der Formel eines Dijodmethyl-Phenyl-h-Cinchonidins führen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.7 pCt.	49.54 pCt.
H	4.55 -	4.8 -
J	38.2 -	38.8 -

Die neutralen Chinin- und Cinchoninsalze entwickeln beim Erhitzen mit Anilin ebenfalls Ammoniak und liefern phenylirte Derivate von ebenso unerquicklichen Eigenschaften, wie sie die eben beschriebenen Basen besitzen. — Brucin- und Strychninsalze können dagegen nicht zur Umsetzung mit Anilin gebracht werden. — Da demnach diese Reaktionsfähigkeit gegen primäre Amine für die Chinaalkaloide — die wegen der Umsetzung ihrer Halogenalkylverbindungen mit Silberoxyd zu Ammoniumoxydhydraten als tertiäre Basen aufgefasst werden müssen — als ganz besonders charakteristisch

erscheinen muss, hielt ich es doch für wünschenswerth, noch wenigstens einen analogen Fall genau zu studiren. — Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Bottler die Reaction von Ortho- und Para-Toluidin auf salzsaures Chinin eingehender studirt, zunächst in der Hoffnung, bei Anwendung des krystallisirten p-Toluidins zu krystallisirenden Derivaten zu gelangen. Leider jedoch ohne den gehofften Erfolg, wie in einer nächsten Mittheilung über Derivate des Cinchonins und Chinins des Näheren beschrieben werden soll.

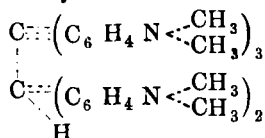
Freiburg, den 19. November 1880.

### 522. Paul Schoop: Ueber die Einwirkung von Dimethylanilin auf Aethylenbromid und Acetylentetrabromid.

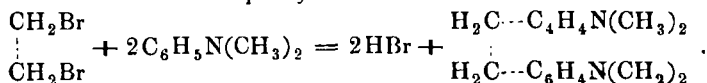
(Eingegangen am 29. November.)

Aus Dimethylanilin und Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff<sup>1)</sup>, ebenso Chloral<sup>2)</sup> werden Basen erhalten, welche in naher Beziehung zum Triphenylmethan stehen und bei der Oxydation Farbstoffe liefern.

Es erschien interessant, ähnliche Derivate eines mehrfach phenylirten Aethans kennen zu lernen. Durch die Untersuchungen von O. u. E. Fischer<sup>3)</sup> ist bereits ein hierher gehöriger Körper, ein Derivat des Pentaphenyläthans, bekannt. Derselbe entsteht durch Wechselwirkung von Dimethylanilin und Chloral und hat die Formel:



Auf ähnliche Weise wird aus Aethylenbromür und Dimethylanilin ein Derivat des Diphenyläthans erhalten nach der Formel:



#### Tetramethyldiamidodiphenyläthan.

188 g Aethylenbromür wurden mit 242 g Dimethylanilin in einem Kolben acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich während der Reaction bromwasserstoffsäures Dimethylanilin aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit alkalischem Wasser versetzt und

<sup>1)</sup> Horchard, diese Berichte XII, 681.

<sup>2)</sup> O. und E. Fischer, diese Berichte XI, 2097.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst XI, 951.