

Nadeln der einfachen Jodalkylverbindungen ausscheiden. Diese Prüfung auf das Vorhandensein von jodwasserstoffsäuren Salzen musste natürlich öfters mit den Lösungen von Dijodalkylcinchonidinen vorgenommen werden und dabei zeigte es sich dann, dass wenn solche Lösungen nach dem Versetzen mit Ammoniak stehen bleiben, nach etwa 12 -- 14 Stunden in ihnen dicke Niederschläge entstehen. Ich möchte gleich hinzufügen, dass diese Niederschläge zwei verschiedene Basen zu enthalten scheinen, die sich durch Aether trennen lassen, und dass beim Zerreiben der Dijodalkylverbindungen mit wenig Silberoxyd die eine, in Aether leicht lösliche und jodfreie Base ebenfalls gebildet wird, dass also unter diesen Umständen durch Silberoxyd, obgleich dem Molekül alles Jod entzogen wird, gar kein Ammoniumoxydhydrat entsteht, sondern dass dieses erst dem Vorhandensein einer grösseren Menge von Silberoxyd (durch Oxydation?) seine Entstehung verdankt: Bei Anwendung eines Ueberschusses von Silberoxyd von vornherein, namentlich wenn man zu ihm allmählig in kleinen Portionen die Dijodalkylverbindung einträgt, erhält man nur in Wasser zerfliessliches, in Aether unlösliches, Ammoniumoxydhydrat. Natürlich wird die nähere Untersuchung dieser höchst auffallenden Reaktionen auch auf die anderen Chinaalkaloide ausgedehnt.

541. Ad. Claus und H. Müller. Methylderivate des Cinchonins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des Methyleinchonins sind wir hauptsächlich von Brommethylcinchonin ausgegangen, da wir bei vorläufigen Versuchen fanden, dass diese Verbindung leichter und glatter als die Jodmethylverbindung¹⁾ durch Kali zersetzt wird. — Wir haben das Brommethylcinchonin direkt dargestellt, indem wir in eine abgekühlte Lösung von 60 g Cinchonin in 1 L abs. Alkohol 20 g Brommethyl einleiteten und die Mischung in gut geschlossener Flasche bei mittlerer Temperatur sich selbst überliessen: Nach 1—1½ Tagen ist die Addition beendet. — Durch Abdestilliren des Alkohols und Umkrystallisiren aus Wasser wird die Verbindung rein erhalten in grossen, vierflächigen, oft zu treppenförmigen Gruppen aneinandergelagerten, meist schwach gelb gefärbten, Krystallen. — Sie ist in kochendem

¹⁾ Das reine in weissen, wasserfreien Nadeln krystallisirende Jodmethylcinchonin schmilzt bei 254° C. unter Zersetzung und starker Ausdehnung.

Wasser nicht sehr leicht löslich, bildet aber beim schnellen Eindampfen leicht übersättigte Lösungen, aus denen sie sich dann als Oel abscheidet. — Die Krystalle verlieren bei 100° C. ein Molekül Wasser (gef. 4.6 pCt.), fangen bei 245° C. an sich dunkel zu färben, beginnen bei 265° C. zu schmelzen und sind bei 269° C. unter mässiger Ausdehnung zu einer fast schwarzen Masse geschmolzen. — Die Analyse der lufttrocknen Krystalle ergab:

Gefunden		Berechnet für	
		$C_{20}H_{24}N_2O \cdot CH_3Br + H_2O$	$C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br + H_2O$
C	59.3	59.86	58.97 pCt.
H	7.41	6.89	6.63 -
Br	19.90	19.0 u. 4.2 pCt. H_2O	19.66 - u. 4.4 pCt. H_2O .

Versuche, durch Erhitzen des Brommethylcinchonins mit überschüssigem Brommethyl die Dibrommethylverbindung darzustellen, führten zu einem in Wasser ungemein löslichen Körper, der nur als dicke, syrupartige Flüssigkeit erhalten werden konnte. — Wir haben damals (die Versuche sind schon vor 1¹/₂ Jahren gemacht worden) diese Substanz nicht näher untersucht: Nach meinen jetzigen Erfahrungen über andere Dibromalkyl- und Dichloralkylverbindungen der Chinabasen aber nehme ich keinen Anstand, sie als die gewünschte Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O (CH_3Br)_2$ anzusprechen: Sie wird bei Wiederholung des Versuches durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit Aether krystallisiert erhalten werden; und ähnlich wird es sich mit der Verbindung von Brommethylcinchonin mit Salzsäure verhalten, deren Untersuchung wir damals gleichfalls ausgesetzt haben. — Ich glaube auf diese Verbindungen soviel Gewicht legen zu müssen, um sie von Neuem zu untersuchen, und zwar deshalb, weil es mir wirklich eine Zeit lang so schien, als ob Additionsprodukte der Chinaalkaloide mit 2 Mol. Halogenalkylen nur dann entstünden, wenn Jod mit dabei wäre: Hätte sich dieses bewahrheitet — was jedoch nicht der Fall ist — so würden allerdings die Dijodalkylverbindungen in einem ganz anderen Licht erscheinen.

Die Ueberführung des Brommethylcinchonins in die methylierte Base gelingt auffallend leicht: Man braucht weder concentrirte Kalilauge dazu, noch einen grossen Ueberschuss von Kali, noch eine höhere Temperatur, als die des Wasserbades: der Unterschied, der sich hierin der Zersetzung des Jodäthylcinchonins gegenüber zeigt, ist wirklich ein auffallend grosser. So erhält man z. B. das Methylcinchonin sehr schön rein und direkt aus den ätherischen Lösungen in grossen Krystallen anschliessend, wenn 15 g Brommethylcinchonin und 3 g festes Kali in 500 g Wasser gelöst werden und diese Lösung 8 — 10 Stunden auf dem Wasserbad gekocht wird, während unter gleichen Umständen die Jodäthylverbindung so gut wie unangegriffen bleibt. In gleicher Weise erfolgt die Ver-

seifung der Brommethylverbindung leicht durch Kochen mit Barytlösung und selbst durch Ammoniaklösung, wenn diese im geschlossenen Rohr etwa bei 120—130° C. zur Anwendung gebracht wird.

Das Methylcinchonin ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in grossen, farblosen, am Licht schnell rosaroth werdenden, tafelförmigen Krystallen, die leider für die krystallographische Bestimmung zu unvollkommen ausfallen: Sie sind in Wasser ganz unlöslich und enthalten kein Krystallwasser, sie schmelzen bei 74° C. und scheinen durch längeres Erhitzen, wie auch durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge die Krystallisirfähigkeit zu verlieren. Die Salze des Methylcinchonins sind in Wasser leicht löslich und trocknen zu klebrigen, harzähnlichen Massen ein, aus denen bis jetzt keine Krystalle erhalten werden konnten. Die Analysen der krystallisirten Base ergaben:

	C	77.97	78.15 pCt.
	H	8.15	8.75 -
		Berechnet für	
		$C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O$	$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$
C		78.26	77.92 pCt.
H		8.07	7.79 -

Das Platindoppelsalz ist ein schön hellgelbes Pulver, das im feuchten Zustand am Licht schnell braun wird, und in kaltem Wasser, namentlich wenn dasselbe etwas sauer ist, nicht unlöslich ist. Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Salz verliert bei 80° C. 1 Mol. Wasser, fängt bei 100° C. an sich zu zersetzen und ist bei 150° C. dunkelbraun. Krystallwasser wurde gefunden: 2.55 pCt. (berechnet: 2.24, resp. 2.39 pCt.). Die Analysen der bei 88° getrockneten Substanz ergaben:

		Berechnet für	
	Gefunden	$C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O$ · 2 HCl · PtCl ₄	$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ · 2 HCl · PtCl ₄
C	34.24	34.31	33.31 pCt.
H	4.64	3.81	3.61 -
Pt	26.83	26.88	27.40 -

Das Golddoppelsalz ist ein feines, gelbes Pulver, das sich im feuchten Zustand noch schneller, als das Platindoppelsalz, am Licht verändert. Die lufttrockne Verbindung schmilzt bei 93° C. und verliert bei 100° C. 1 Mol. Wasser (gefunden 1.74 pCt.) und zersetzt sich bei 140° C. vollkommen. Eine Goldbestimmung des bei 100° C. getrockneten Salzes, gab: 39.14 pCt. Au.

Berechnet für	{	$C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O \cdot 2 HCl \cdot 2 AuCl_3$	39.33 pCt. Au.
	}	$C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot 2 HCl \cdot 2 AuCl_3$	39.87 - -

Jodmethylmethylcinchonin: Jodmethyl und die eben beschriebene neue Base vereinigen sich unter so lebhafter Reaktion miteinander, dass wenn man das Gefäss, in welchem die beiden Körper zusammengebracht werden, nicht gut abkühlt, unter starker Erwärmung tieferegehende Zersetzung erfolgt, und eine schwarze, klebrige Masse entsteht, aus der die reine Verbindung nur schwierig zu gewinnen ist; am besten löst man Methylcinchonin und Jodmethyl im Verhältniss von 2 : 1 Gew.-Theil in einer reichlichen Menge absoluten Alkohol und lässt im gut verstopften Gefäss einen Tag bei mittlerer Temperatur stehen: Die ausgeschiedene Krystallmasse ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in glatten, meist zu warzenförmigen Aggregaten gruppirten, glänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, und unter Bräunung bei 201° C. ohne besondere Ausdehnung schmelzen.

Die Analysen ergaben:

	C	56.49	56.30 pCt.
	H	—	6.48 -
	J	27.36	27.36 -
		Berechnet für	
		$C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O \cdot CH_2J$	$C_{19}H_{21}(CH_3)NO_3 \cdot CH_3J$
C	56.90		56.00 pCt.
H	6.25		6.00 -
J	27.37		28.22 -

Mit anderen Halogenalkylen, wie Jodäthyl, Bromäthyl, Bromamyl geht die Vereinigung des Methylcinchonins nicht mit gleicher Leichtigkeit, sicher nicht beim Stehen der alkoholischen Lösung, vor sich; eingehendere Versuche sind noch auszuführen.

Dijodmethylcinchonin wird auf gleiche Weise, wie die analogen Dijodalkylverbindungen, leicht erhalten und krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in prachtvoll gelben, tafelförmigen, oder prismatischen Krystallen: Es löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als die Monojodmethylverbindung: Es scheint 1 Mol. Wasser zu enthalten, das es aber zum Theil schon bei niedriger Temperatur verliert; Es schmilzt unter Zersetzung und mässiger Ausdehnung bei 235° C., nachdem es schon bei 210° angefangen hat sich braun zu färben und bei 230° C. schwarz geworden ist. Die Analyse liess finden:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{20}H_{24}N_2O \cdot (CH_3J)_2$	$C_{19}H_{22}N_2O \cdot (CH_3J)_2$
C	43.76	44.60	43.60 pCt.
H	5.66	5.07	4.84 -
J	43.3	42.9	43.95 -

Dieselbe Verbindung wurde erhalten bei einem Versuche, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Brommethylcinchonin mit überschüssigem Jodmethyl die gemischte Jodmethylbrommethylverbindung des Cinchonins darzustellen: Die erhaltenen Krystalle zeigten sich den oben beschriebenen in jeder Hinsicht gleich, erwiesen sich als bromfrei und ergaben bei der Analyse 43.2 pCt. J. Es ist also kein Zweifel, dass unter diesen Umständen alles Brom durch Jod eliminirt wurde.

Wir haben ferner auch unternommen, zu Brommethylcinchonin Bromäthyl, und andererseits zu Bromäthylcinchonin Brommethyl zu addiren, um die beiden Verbindungen auf ihre Verschiedenheit zu untersuchen; allein der erstere Versuch führte zu einer so wenig charakterisirten, nur nach langer Zeit und in äusserst geringer Menge krystallisirt zu erhaltenden Verbindung, dass vor der Hand von einer weiteren Verfolgung der Untersuchung in dieser Richtung Abstand genommen wurde: Ein Bromäthylbrommethylcinchonin war entschieden erhalten; denn die, bei 197° C. ziemlich unzersetzt schmelzenden, Krystalle ergaben bei der Brombestimmung einen Gehalt von 32 pCt. Brom (ber. 31.25 pCt. Br).

Auch die Darstellung eines Additionsproduktes von 2 Mol. Jodmethyl zu dem Methylcinchonin gelingt nach vorläufigen Versuchen ohne allen Zweifel, und ich hoffe in nächster Zeit Bestimmteres über alle diese Verbindungen mittheilen zu können.

542. Ad. Claus und W. Treupel: Benzylderivate des Cinchonins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Benzylchlorid und Cinchonin wirken beim Kochen der alkoholischen Lösung molekularer Mengen (1 Gewichtsth.: 2 Gewichtsth.) nicht in einfach additioneller Weise auf einander ein, sondern neben einem tief dunkelrothen Farbstoff wird salzsaures Cinchonin und Cinchoninbenzylchlorid gebildet. Zur Reindarstellung der letzteren Verbindung kann man wesentlich nach 2 Methoden arbeiten: indem man 1) den nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebenen Krystallkuchen so lange mit kaltem Wasser auswäscht, als das ablaufende Filtrat mit Ammoniak noch einen Niederschlag von Cinchonin giebt; dabei geht alles salzsaure Cinchonin und der grösste Theil des Farbstoffs in Lösung, und aus dem Rückstand erhält man das Cinchoninbenzylchlorid durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein; oder indem man 2) den Krystallkuchen