

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

in vielem heissen Wasser löst, mit Ammoniak das Cinchonin aus dieser Lösung fällt, sodann durch Kochen mit Thierkohle das Filtrat entfärbt und das Cinchoninbenzylchlorid durch fraktionirte Krystallisation vom Salmiak trennt. — In beiden Fällen erhält man gegen 70—80 pCt. des angewandten Cinchonins reines Cinchoninbenzylchlorid. Dasselbe ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es krystallisirt aus beiden Lösungen in weissen, glänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 248° C. unter grosser Volumvermehrung und intensiver Rothfärbung schmelzen; die Analysen ergaben:

	I	II
C	74.35	74.32 pCt.
H	7.626	7.58 -
Cl	8.06	— -
Berechnet für		
	$C_{20}H_{24}N_2O$ · C_7H_7Cl	$C_{19}H_{22}N_2O$ · C_7H_7Cl
C	74.59	74.22 pCt.
H	7.13	6.89 -
Cl	8.14	8.41 -

Die wässrige Lösung des Cinchoninbenzylchlorids giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält. — Dieses Platindoppelsalz gab bei der Analyse: 1) 24.46, 2) 24.40 pCt. Pt (ber. 24.22, resp. 24.64 pC. Pt).

Beim Erhitzen des Cinchoninbenzylchlorids mit überschüssigem Benzylchlorid in alkoholischer Lösung wurde ein nicht krystallisirendes, in Wasser ungemein lösliches Produkt erhalten, das vor der Hand nicht näher untersucht ist, aber ohne Zweifel als die Dibenzylchloridverbindung des Cinchonins anzusprechen sein dürfte. —

Das Cinchoninbenzylchlorid wird durch Kalilauge im Ganzen ziemlich leicht zersetzt, und wenn man nicht zu concentrirte Kalilauge anwendet und nicht zu lange kocht, so erhält man aus der ätherischen Ausschüttelung der Reaktionsmasse das Benzyleinchonin direkt in fast reinen, weissen Krystallnadeln. In Wasser sind dieselben unlöslich, werden aber von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht aufgenommen und krystallisiren aus diesen Lösungsmitteln in schönen, grossen, glänzenden, farblosen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, bei 117° C. schmelzen, aber schon bei 120° C. unter Bräunung Zersetzung erleiden. Am Lichte färben sie sich schnell roth; die Analysen ergaben:

	I	II
C	80.82	80.87 pCt.
H	8.24	7.73 -

Der Kohlenstoffgehalt ist der Berechnung gegenüber (81.4 pCt., resp. 81.25 pCt.) etwas niedrig gefunden, doch mag das in der leichten Zersetzbarkeit der Base seine Erklärung finden. — Einfache Salze konnten nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Ihre Lösungen dunsten alle zu Syrupen ein. — Das Platindoppelsalz wird als ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten und ist von der isomeren, oben beschriebenen Platinchloridverbindung des Cinchoninbenzylchlorids wesentlich verschieden. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die beim Erhitzen auf 155° C. entweichen. Gefunden 4.72 pCt. Wasser und 23.46 und 23.42 pCt. Platin in der wasserhaltigen Substanz (ber. 4.26 pCt. H₂O und 23.21 pCt. Pt resp. 4.33 pCt. H₂O und 23.6 pCt. Pt). Die bei 155° C. getrocknete Verbindung lieferte: 24.22 pCt. Pt (ber. 24.25 pCt. resp. 24.67 pCt. Pt).

Benzylcinchoninbenzylchlorid. Auch das Benzylcinchonin giebt beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Benzylchlorid keine glatte Additionsreaktion, sondern es entsteht auch hierbei ausser dem Additionsprodukt salzsaures Benzylcinchonin und ein rother Farbstoff. Die Trennung dieser Verbindungen gelingt leicht nach einer der oben beschriebenen Methoden. Das Benzylcinchoninbenzylchlorid verhält sich der Benzylchloridverbindung des Cinchonins sehr ähnlich. Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol in farblosen, meist zu Warzen vereinigten, wasserfreien Nadeln, die bei 255° C. unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Analysen liessen finden:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₂₀ H ₂₃ (C ₇ H ₇)N ₂ O · C ₇ H ₇ Cl	C ₁₉ H ₂₁ (C ₇ H ₇)N ₂ O · C ₇ H ₇ Cl
C	77.63	77.87	77.59 pCt.
H	7.10	7.05	6.85 -
Ce	7.05	6.74	6.93 -

Aus dem Cinchoninbenzylchlorid wurde endlich durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die quaternäre Ammoniumbase, das Cinchoninbenzylchloridhydrat dargestellt. Das kohlen-saure Salz dieser in Wasser zerfliesslichen Base konnte durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Aether in Form kleiner Krystallnadeln erhalten werden, welche bei 115° C. schmelzen. Das salzsaure Salz der Ammoniumbase ist mit dem Benzylchloridadditionsprodukt des Cinchonins identisch und von dem salzsauren Benzylcinchonin total verschieden. Das Platindoppelsalz ist krystallwasserfrei und natürlich mit der Platinverbindung des Cinchoninbenzylchlorids identisch: Die Analysen desselben, die namentlich zur Feststellung der Formel des Cinchonins ausgeführt wurden, ergaben:

1)	C	38.57	38.56	38.77 pCt.
2)	H	4.47	4.36	4.44 -
3)	Pt	23.84	23.51	23.81 -

Zahlen, die zwischen den, für die beiden Cinchonin-formeln mit 19 und 20 Kohlenstoffatomen berechneten Zahlen liegen.

Freiburg i./B., December 1880.

543. B. Tollens: Ueber die spezifische Drehung des Rohrzuckers in verschiedenen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 13. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist die Frage, ob die spezifische Drehung des Rohrzuckers in alkoholischer oder in wässriger Lösung gleich ist oder nicht, noch nicht mit Sicherheit entschieden, da zwar die meisten Autoren, welche in dieser Hinsicht Untersuchungen angestellt haben, Gleichheit der Drehung, einige jedoch (besonders ist hier Landolt hervorzuheben) Differenzen zu Gunsten der alkoholischen Lösungen gefunden haben.

Um womöglich mir Gewissheit zu verschaffen, habe ich vor circa einem Jahre eine längere Reihe von Untersuchungen ¹⁾ angestellt, über deren Resultate ich hier kurz berichten möchte, um daran die in der letzten Zeit erhaltenen zu schliessen.

Zum Zwecke der Vergleichung stellte ich gleich concentrirte Zuckerlösungen her, indem ich gleiche Volume einer concentrirten wässrigen Zuckerlösung einerseits mit Wasser, andererseits mit Alkohol zu einem gleichen Volum auffüllte; die so erhaltenen resp. wässrigen und alkoholischen Lösungen mussten bei gleichbleibender Drehung des Zuckers gleiche Ablenkungen der Ebene des polarisirten Lichtes bewirken.

Einen anderen Theil der Lösungen stellte ich her, indem ich abgewogene Mengen Zucker einerseits in Wasser zu einem bestimmten Volum löste, andererseits nach dem Lösen in wenig Wasser mit Alkohol zu demselben Volum auffüllte.

¹⁾ Diese Untersuchungen stehen in Verbindung mit anderen, welche ich zum Zweck der Prüfung eines von C. Scheibler construirten Apparates zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe angestellt habe (s. Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs 1880, Mai-Heft, S. 484). Scheibler extrahirt die geriebenen Rüben am Rückflussapparat mit Alkohol und polarisirt den Zucker in dieser alkoholischen Lösung, folglich ist eine der Bedingungen der Richtigkeit des Verfahrens, dass die Einwirkung des Zuckers auf die Ebene des polarisirten Lichtes in alkoholischer Lösung dieselbe ist wie in wässriger Lösung, oder dass die Unterschiede verschwindend, resp. zu corrigiren sind. In der oben citirten Arbeit finden sich die bisher über den bezeichneten Gegenstand erschienenen Arbeiten citirt (s. auch Landolt, optisches Drehungsvermögen, S. 208 und Zeitschrift d. Ver. f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 1877, S. 801).