

Habermann<sup>1)</sup> zeigte, dass aus dem Dimethylhydrochinon ein Mononitrodimethylhydrochinon entsteht; und zwar ist dies das einzige mögliche nach der heutigen Auffassung der Constitution des Hydrochinons. Das Nitroprodukt lässt sich leicht in die Amidoverbindung überführen; diese ist eine wohlcharakterisirte Base, die bei 74—75° schmilzt und bei 270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Sie krystallisirt gut aus Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist. Das Hydrochlorat der Base schießt aus Alkohol in schönen Nadeln an. Ich versuchte die Diazotirung der Amidoverbindung, und erhielt bei der Zersetzung der Diazoverbindung mittelst Wasser einige Tropfen eines Oeles, welches im hohen Maasse den charakteristischen Geruch des von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> entdeckten Dimethylpyrogallussäureäthers besitzt.

Die höchstgeringe Quantität des Oeles erlaubte mir keine weiteren Versuche; deßhalb bin ich vorläufig nicht im Stande das Oel mit Sicherheit als ein Derivat des Pyropallols anzusprechen, hoffe aber durch weitere Untersuchungen die Sache klarzulegen.

Rom, Istituto chimico, December 1880.

### 19. Olof Hammarsten: Ueber Dehydrocholalsäure, ein neues Oxydationsprodukt der Cholalsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Decbr. 1880, verlesen in der Sitzung vom 10. Jan. 1881, von Hrn. A. Pinner.)

Löst man ganz reine, krystallisirte Cholalsäure in Eisessig, so dass eine Lösung von 10—15 pCt. Cholalsäure erhalten wird, und setzt zu dieser Lösung bei Stubentemperatur aus einer Bürette allmählich eine ebenfalls etwa 10procentige Lösung von Chromsäure in Eisessig, so wird die Chromsäure sehr rasch reducirt, resp. die Cholalsäure oxydirt. Das Gemisch erwärmt sich dabei stets; wenn man aber von der Chromsäurelösung jedesmal eine nicht zu grosse Menge, etwa 5—10 ccm zusetzt und nöthigenfalls vor jedem neuen Zusatze die Temperatur erst um einige Grade sinken lässt, kann man leicht ein Steigen der Temperatur über 40—50° C. verhindern. Unter diesen Versuchsbedingungen geht die Oxydation sehr ruhig von Statten, und es können 50—75 g Cholalsäure, wenn man sie auf mehrere Glaskölbchen mit je 10—15 g vertheilt, leicht im Laufe von etwa einer Stunde oxydirt werden. Die Versuchsflüssigkeit bleibt dabei klar, es findet gar keine sichtbare Entwicklung von Kohlensäure oder anderen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1084.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 829.

Gasen statt, und nur in dem Falle, dass die angewandte Cholalsäure nicht vorher durch anhaltendes Trocknen ganz vollständig von Alkohol befreit worden ist, tritt dabei ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auf.

Wenn die Oxydation beendet ist, was durch eine bleibende, gelbliche Nüance der grünen oder violetten Flüssigkeit und kein weiteres Ansteigen der Temperatur bei Zusatz von mehr Chromsäure sich kund giebt, mischt man die Lösung unter Umrühren allmählich mit dem mehrfachen Volumen Wasser. Es scheidet sich dabei in reichlicher Menge die neue Säure in sehr kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus.

Durch Waschen mit Wasser, Auflösen in verdünnter Sodalösung, Aufkochen, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure kann die Säure von Chromoxydhydrat und überschüssiger Chromsäure gereinigt werden. Wird die mit Wasser gewaschene Säure mit Wasser gekocht und siedend heiss filtrirt, so scheidet sich die in kaltem Wasser sehr schwerlösliche Säure beim Erkalten in blendend weissen, feinen, mikroskopischen Nadeln aus, die auf ein Filtrum gesammelt eine cholesterinähnliche Haut oder Masse bilden. In warmem Alkohol löst sich die Säure leicht; in kaltem Alkohol ist sie verhältnissmässig schwerlöslich und scheidet sich deshalb beim Erkalten der alkoholischen Lösung (in Nadeln) aus. In Aether ist sie noch weniger löslich. Die Säure ist rechtsdrehend, hat einen intensiv bitteren Geschmack ohne süsslichen Nebengeschmack, löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen zu einer gelben oder gelbbraunen Flüssigkeit, welche weniger stark als die entsprechende Cholalsäurelösung fluorescirt. Zu der Pettenkofer'schen Probe verhält sich die Säure durchaus negativ. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie nämlich nur eine erst gelbe, dann braungelbe oder dunkelbraune und zuletzt schwarzbraun werdende Lösung. Für diese Säure schlage ich aus bald anzuführenden Gründen vorläufig den Namen „Dehydrocholalsäure“ vor.

Die Analysen der Säure selbst wie auch ihrer Salze und Aether führen zu der Formel  $C_{25}H_{36}O_5$ . Als Mittel von acht unter einander gut stimmenden Analysen von Dehydrocholalsäure verschiedener Darstellungen oder Fraktionen habe ich folgende Zahlen erhalten, welche als Belege für obige Formel gelten mögen. Die Formel  $C_{25}H_{36}O_5$  verlangt:

	Berechnet		Gefunden
$C_{25}$	300	72.11	72.03 pCt.
$H_{36}$	36	8.65	8.73 -
$O_5$	80	19.24	19.24 -

Wie die Cholalsäure ist auch die Dehydrocholalsäure einbasisch. Die Salze mit Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Kupfer und Blei

krystallisiren leicht. Das Silbersalz dagegen habe ich nur theilweise krystallisirt erhalten, und es schwärzt sich dieses Salz beim Trocknen über Schwefelsäure so leicht, selbst im Dunkeln, dass ich es nicht analysiren konnte.

Die Alkalisalze der Dehydrocholalsäure, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich, können wie die Plattnerische krystallisirte Galle in Drusen von kleineren oder grösseren, bisweilen halb Zolllangen Nadeln erhalten werden. Ihre Lösungen haben einen intensiv bitteren Geschmack, ohne süsslichen Nebengeschmack, am meisten an Schweinegalle erinnernd. Aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung können diese Salze, wie die Alkalisalze der Cholalsäure durch rasches Verdunsten krystallinisch gewonnen werden. Wie die Schweinegalle können sie auch durch Natriumsulfat ausgesalzen werden. Bisher wurde nur das Natriumsalz analysirt und dabei gefunden 1) 5.13 pCt. Natrium; 2) 5.18 pCt. Natrium; 3) 5.17 pCt. Natrium. Die Formel  $C_{25}H_{35}NaO_5$  erfordert 5.25 pCt. Natrium.

Die Salze mit Calcium und Baryum sind schwerlöslicher in warmem als in kaltem Wasser. Das Calciumsalz ist bedeutend schwerlöslicher als das Baryumsalz. Aus einer genügend concentrirten Lösung des Alkalisalzes scheiden sich nach Zusatz von Calciumchlorid, resp. Baryumchlorid beim Erwärmen der Flüssigkeit beide Salze je nach der Geschwindigkeit des Erwärmens in kleineren oder grösseren Nadeln oder Prismen aus. Wegen seiner Schwerlöslichkeit eignet sich das Calciumsalz vorzüglich zur Reindarstellung der freien Säure. Die Analysen von dem bei 110—115° C. getrockneten Calciumsalze lieferten folgende Zahlen. Die Formel  $C_{50}H_{70}CaO_{10}$  verlangt:

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
$C_{50}$	600	68.96	68.71	—	— pCt.
$H_{70}$	70	8.04	8.38	—	— -
Ca	40	4.59	4.56	4.91	4.58 -
$O_{10}$	160	18.41	18.35	—	— -

Das bei 110—115° C. getrocknete Baryumsalz lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
		1.	2.	3.
Br	14.17	14.21	14.09	14.17 pCt.

Das Kupfersalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist; kann bei genügender Vorsicht in kleinen, regelmässigen, vierseitigen Säulen gewonnen werden. Beim Erhitzen auf 115—120° C. hält das Salz noch  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser zurück, welches erst bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes entweicht. Die Formel  $C_{50}H_{70}CuO_{10} + \frac{1}{2}H_2O$  verlangt:

		Berechnet	Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C <sub>50</sub>	600	66.48	—	66.32	66.41	— pCt.
H <sub>71</sub>	71	7.86	—	7.89	7.93	— -
Cu	63.4	7.03	7.00	7.05	7.06	6.86 -
O <sub>10½</sub>	168	18.63	—	18.74	18.60	— -

Das Bleisalz erhält man, wenn die Lösung irgend eines der in Wasser oder Alkohol löslichen Salze mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Bleiacetat gefällt wird. Dieses in Wasser fast unlösliche Salz krystallisirt in kleineren oder grösseren, schillernden, äusserst dünnen, unregelmässigen Schüppchen, die bei mehr regelmässiger Krystallisation als sechsseitige Tafeln sich erweisen. Wie das Kupfersalz scheint auch dieses Salz bei 110—115° C.  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser zurückzuhalten. Die Formel C<sub>50</sub>H<sub>70</sub>PbO<sub>10</sub> +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O verlangt:

		Berechnet	Gefunden	
			1.	2.
C <sub>50</sub>	600	57.36	57.34	— pCt.
H <sub>71</sub>	71	6.78	6.79	— -
Pb	207	19.78	19.86	19.66 -
O <sub>10½</sub>	168	16.08	16.01	— -

Mit den Alkoholradikalen der Aethanreihe bildet die Dehydrocholalsäure Aether. Der Dehydrocholalsaure-Aethyläther entsteht, wenn das Bleisalz mit Jodäthyl in zugeschmolzenem Robre auf 115 bis 120° C. erhitzt wird. Dieser in Wasser oder verdünnter Soda-lösung unlösliche, in Alkohol lösliche Aether krystallisirt in feinen Nadeln und vierseitigen Prismen. Die Formel C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O<sub>5</sub> verlangt:

		Berechnet	Gefunden		
			1.	2.	3.
C <sub>27</sub>	324	72.97	72.95	73.08	72.94 pCt.
H <sub>40</sub>	40	9.00	9.19	9.03	8.96 -
O <sub>5</sub>	80	18.03	17.86	17.89	18.10 -

Der Dehydrocholalsaure-Methyläther, wie der vorige gewonnen, krystallisirt ebenfalls in Nadeln und vierseitigen Prismen. Die Formel C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>(CH<sub>3</sub>)O<sub>5</sub> verlangt:

		Berechnet	Gefunden
C <sub>26</sub>	312	72.55	72.63 pCt.
H <sub>38</sub>	38	8.83	8.90 -
O <sub>5</sub>	80	18.62	18.47 -

Die Frage, ob die Dehydrocholalsäure wie die Cholalsäure zweiatomig ist, habe ich noch nicht entscheiden können. Mit Benzoylchlorid babe ich bisher nur amorphe, harzähnliche, nicht analysirbare Produkte erhalten, und auch der Versuch, aus dem Aethyläther der

Säure den Dehydrocholalsäure-Benzoyl-Aethyläther darzustellen, wollte nicht recht gelingen. Ich werde jedoch diese Versuche fortsetzen. Mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein krystallisirendes Anhydrid, mit dem ich jedoch noch nicht ganz fertig bin.

Giebt man in Uebereinstimmung mit Mulder und Latschinoff der Cholalsäure die Formel  $C_{25}H_{40}O_5$ , so unterscheidet sich die Dehydrocholalsäure von ihr nur durch einen Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff. Geht man dagegen von der Strecker'schen Formel  $C_{24}H_{40}O_5$  aus, so muss die Dehydrocholalsäure aus ihr durch eine Spaltung hervorgehen. Dieser letzteren Annahme widerspricht indessen folgende Thatsache. Wenn die Dehydrocholalsäure durch eine Spaltung der Cholalsäure entstände, könnten aus dem verdoppelten Cholalsäuremolekül =  $C_{48}H_{80}O_{10}$  höchstens etwa 51 pCt. Dehydrocholalsäure hervorgehen, während die thatsächliche Ausbente in meinen Versuchen etwa 70 pCt. betrug. Man müsste also das Cholalsäuremolekül mindestens verdreifachen, wozu, abgesehen vielleicht von den noch controversen Angaben Tappeiner's, gar kein Grund vorliegt. Die neue Säure nöthigt also fast zur Annahme von der Mulder-Latschinoff'schen Formel  $C_{25}H_{40}O_5$  für die Cholalsäure, und gegenwärtig liegt es also am nächsten, die neue Säure durch einfache Oxydation aus der Cholalsäure hervorgehen zu lassen. Es dürfte nunmehr auch einleuchtend sein, warum ich für diese neue Säure vorläufig den Namen „Dehydrocholalsäure“ gewählt habe.

Die auffallendste Eigenschaft der Dehydrocholalsäure ist unzweifelhaft ihr negatives Verhalten zu der Pettenkofer'schen Probe. Am auffallendsten muss diese Eigenschaft unzweifelhaft erscheinen, wenn fortgesetzte Untersuchungen zeigen würden, dass hier wirklich keine Spaltung stattfindet und dass folglich die Dehydrocholalsäure nur durch einen Mindergehalt von 4 Atomen Wasserstoff von der Cholalsäure sich unterscheidet.

Ich habe die Dehydrocholalsäure mit Natriumamalgam behandelt, ohne bisher eine Säure, welche eine ganz typische Pettenkofer'sche Reaction giebt, wiedergewinnen zu können. Dagegen habe ich dabei eine neue, in kaltem Alkohol weit leicht löslichere, in grossen, dünnen Blättchen krystallisirende, noch nicht genügend untersuchte Säure erhalten.

Durch stufenweise Oxydation mit bekannten Mengen Eisessig-Chromsäurelösung oder Permanganat in alkalischer Lösung können, wie es scheint, noch weitere krystallisirende Oxydationsprodukte der Dehydrocholalsäure gewonnen werden. Als nächste Oxydationsstufe habe ich eine krystallisirende Säure erhalten, deren Formel  $C_{24}H_{34}O_6$  zu sein scheint, ohne dass ich doch jetzt für die Richtigkeit dieser Formel eintreten kann.

Ich setze die Untersuchungen über die Dehydrocholalsäure und ihre Beziehungen zu der Cholalsäure fort und beabsichtige in einer ausführlicheren Arbeit die näheren Details mitzutheilen.

Upsala, Laboratorium für medicinische Chemie, December 1880.

## 20. Ad. Claus und F. Mallmann: Methyl- und Aethylderivate des Chinins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Januar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Jodmethylchinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$  wird am besten erhalten durch Auflösen molekularer Mengen der beiden Componenten in Aether und Stehenlassen dieser Lösung: Nach 4—5 Tagen ist die Vereinigung beendet, und durch einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser erhält man die Verbindung rein in farblosen, glasglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether, Chloroform u. s. w., so gut wie unlöslich sind. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser (gefunden 4 pCt.), verlieren dieses aber schon über Schwefelsäure, ohne dabei ihr Aeusseres wesentlich zu verändern. Am Licht, wie bei längerem Erhitzen über  $100^{\circ}C$ . färben sie sich gelb. Bei der Schmelzpunktbestimmung beobachtet man bei  $210$ — $215^{\circ}C$ . eintretende Zersetzung und bei etwa  $233$ — $236^{\circ}C$ . erfolgt unter starker Bräunung und bedeutender Volumvermehrung vollständiges Schmelzen. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	54.29	54.08 pCt.
H	5.71	5.79 -
I	27.0	27.2 -

In verdünnter Salzsäure lösen sich die Krystalle beim Erwärmen ungemein leicht auf zu einer intensiv gelben Lösung, die beim Erkalten zu einem Brei von gelben Krystallen (von der intensiv gelben Farbe, wie sie den Dijodalkylverbindungen der Chinaalkaloide eigen ist) erstarrt. — Wir konnten diese Verbindung noch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Doch entspricht dieselbe wohl unzweifelhaft der Formel:  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot HCl$ . — Auf Zusatz von Ammoniak verschwindet die gelbe Farbe sofort und es krystallisiren wieder die farblosen Nadeln des Jodmethylchinins.

Brommethylchinin, theils direkt dargestellt durch mehrtägiges Stehenlassen einer Auflösung der beiden Componenten in Alkohol in verschlossenen Gefässen, theils indirekt gewonnen aus