

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

der Jodmethylverbindung, bildet, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, feine, seideglänzende Nadeln, die ihr Krystallwasser (1 Molekül) im Exsiccator verlieren. Schmp. 124—126° C.

	Gefunden	Berechnet
Br.	19.28	19.09 pCt.

Chlormethylchinin, erhalten aus der Jodmethylverbindung durch Zersetzen mit Silbersalpeter, Versetzen des Filtrats mit Chlor-natrium und Krystallisiren der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung, bildet lange, zarte, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 181—182° C schmelzen. Sie enthalten 1 Molekül H₂O.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.92	4.58 pCt.

Die Chlorbestimmung der wasserfreien Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.34	9.47

Mit Platinchlorid giebt die schwach angesäuerte Lösung des Chlormethylchinins einen schönen, gelbrothen Niederschlag der sich in viel, mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst, und aus dieser Lösung in kleinen, prismatischen Kryställchen erhalten werden kann; das Platinsalz ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Pt.	26.2	26.36 pCt.

Dijodmethylchinin, C₂₀H₂₄N₂O₂ · (CH₃J)₂, kann direkt aus dem Chinin durch Erhitzen desselben mit 2 Molekülen Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wassertemperatur dargestellt werden, wird aber bequemer aus der Monojodmethylverbindung durch etwa 12—14stündiges Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Jodmethyl am Rückflusskühler erhalten. In beiden Fällen entstehen zunächst braun gefärbte Produkte, die durch Kochen ihrer wässrigen Lösungen mit Thierlohle gereinigt werden und dann rein gelbe, schön glänzende Kryställchen meist in Form von Tafeln liefern; übrigens scheint die Verbindung je nach Umständen auch in anderen Formen und mit wechselndem Wassergehalt¹⁾ zu krystallisiren, die Krystalle verlieren ihr Wasser über Schwefelsäure, ohne ihre Farbe zu verändern, und erleiden beim längeren Erhitzen auf 100° C. Zersetzung. Sie beginnen unter Bräunung bei 140° C. zu schmelzen und sind bei 158—160° C. vollkommen zu einer zersetzten Masse zer-

¹⁾ Aehnliche Erscheinungen sind mir in letzterer Zeit auch bei den Dijodalkylverbindungen der anderen Chinaalkaloide aufgefallen; doch dürfte die genauere Feststellung der dabei obwaltenden Umstände mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft sein, da diese Verbindungen bei oft wiederholtem Kochen mit Wasser nicht unverändert zu bleiben scheinen. Jedenfalls werden die darauf bezüglichen Untersuchungen auch für das Chinin in grösserem Maaßstab fortgesetzt.

schmolzen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	43.67	43.42 pCt.
H	5.11	4.93 -
J	41.48	41.78 -

Jodäthyl-Jodmethylchinin: $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot C_2H_5J$, wird erhalten durch etwa 12stündiges Kochen einer Lösung von molekularen Mengen Jodmethylchinin und Jodäthyl in alkoholischer Lösung am Rückflaskühler, die durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Thierkohle von braunen Nebenprodukten befreite Verbindung krystallisirt in goldglänzenden, dünnen Blättchen, die sich am Licht bald bräunen, und bei $206-208^\circ C.$ unter vollkommener Zersetzung schmelzen. Sie enthalten in dieser Form ein Molekül Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.75	2.81 pCt.

Zur Analyse wurde die nicht getrocknete Verbindung verwendet, weil beim Entwässern leicht Zersetzung eintritt.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot C_2H_5J + H_2O$
C	42.70	43.13 pCt.
H	5.05	5.00 -
J	39.43	39.68 -

Jodmethyl-Jodäthylchinin: $C_{20}H_{24}O_2, C_2H_5J, CH_3J$ auf analoge Weise, wie die vorige Verbindung, aus Jodäthylchinin¹⁾ und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, dicken Prismen von hellgelber Farbe, die sich dem Licht wie der Wärme gegenüber weit beständiger zeigen, als ihr oben beschriebenes Isomeres, und sich auch durch ihren Schmelzpunkt, sie schmelzen natürlich auch nur unter Zersetzung, — der bei $157-160^\circ C.$ liegt — sehr wesentlich von demselben unterscheiden. In der eben beschriebenen Form enthält die Verbindung 1 Molekül Krystallwasser und lässt sich bei $110^\circ C.$ trocknen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.25	2.81 pCt.

Die scharf getrocknete Substanz ergab bei den Analysen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J, CH_3J.$
C	44.14	44.37 pCt.
H	5.4	5.14 -
J	40.86	40.34 -

¹⁾ Das Jodäthylchinin giebt sein Krystallwasser (1 Molekül) im Exsiccator über Schwefelsäure ab und schmilzt bei $210-211^\circ C.$ unter Zersetzung zu einer braunen, stark aufgeblähten Masse.

Eingehende Untersuchungen über neue, aus diesen Dijodalkylverbindungen des Chinins auf verschiedene Weisen zu erhaltende Basen hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können.

Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. Diese Base, die aus dem Jodmethylchinin durch Kochen mit Kalilauge (auch verdünnter) oder Barytwasser leicht entsteht, haben wir trotz aller Vorsichtsmaßregeln, die wir bei ihrer Darstellung anwandten¹⁾, nicht anders als in Form eines dickflüssigen, hellgelben Oeles erhalten können; dasselbe besitzt einen äusserst bitteren Geschmack und färbt sich am Licht allmählich roth bis braun: Es ist in Wasser unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht aufgenommen, und hinterbleibt beim langsamen wie schnellen Verdunsten dieser Lösungsmittel immer wieder in derselben Form: Beim Abkühlen auf eine Temperatur von etwa 14° C. nimmt es die Form eines weichen Harzes an. In Säuren löst es sich leicht, liefert aber unkrystallinische Salze von colophoniumähnlichem Aussehen. Die Auflösung in überschüssiger Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz. Die gut getrocknete Base ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{26}N_2O_2$
C	73.94	74.56 pCt.
H	7.65	7.69 -

Das Platindoppelsalz fällt aus der schwach salzsauren Lösung als ein rein gelber, kaum krystallinischer Niederschlag aus, der sich von der oben beschriebenen, isomeren Platinchloridverbindung des Chlormethylchinins, abgesehen von der Farbe, namentlich dadurch unterscheidet, dass er sich nicht wie diese, unzersetzt in verdünnter Salzsäure löst und dass er ein Molekül Wasser enthält, welches bei etwa 110° entweicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$
H_2O	2.25	2.34 pCt.

Die mit der entwässerten Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
C	33.89	—	33.56 pCt.
H	3.91	—	3.73 -
Pt	26.16	26.21	26.36 -

Das Golddoppelsalz fällt ebenfalls in Form eines schön gelben Pulvers, ist aber so leicht zersetzlich, dass es nicht zur weiteren Untersuchung einlud.

¹⁾ Vergl. Mallmann, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1880.

Jodmethylmethylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2 \cdot CH_3J$. Es entsteht diese Verbindung — das einzige krystallisirende Derivat des Methylchinins, welches wir bis jetzt erhalten konnten — sehr leicht schon in der Kälte, wenn man eine mit Jodmethyl versetzte, alkoholische Lösung der öligen Base einige Tage stehen lässt. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen, meist concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, die den Krystallen des Jodmethylchinins in allen ihren Eigenschaften ungemein ähnlich sind: Sie sind in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether u. s. w. unlöslich und schmelzen unter Zersetzung bei $215 - 218^\circ C$. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{25}N_2O_2 \cdot CH_3J$
H ₂ O	3.89	3.61 pCt.

Die Analysen der entwässerten Verbindung führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
C	54.70	55.00 pCt.
H	6.32	6.04 -
N	6.20	5.83 -
J	26.78	26.46 -

Versuche, ein zweites Molekül Jodalkyl zu dem Jodmethylmethylchinin zu addiren, haben noch nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Und ebenso muss die Beschreibung der, aus dem Jodmethylmethylchinin einerseits durch Silberoxyd, andererseits durch Kali entstehenden Basen einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

21. Ad. Claus und C. Bottler: Toluy-Chinine.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die kürzlich von dem Einen von uns und Baetcke mitgetheilte Untersuchung über „Phenyl-Cinchonidin“ haben wir die Umsetzung von Holzsaurem Chinin mit Para- und Ortho-Toluidin bei deren Siedetemperatur näher studirt und sind dabei zu 4 neuen — 2 aus Para- und 2 aus Ortho-Toluidin entstehenden — Basen gelangt. — Die Ausführung der Reaction und die Reinigung der erhaltenen Produkte geschah genau in der nämlichen Weise¹⁾, wie bei der Darstellung des Phenyl-Cinchonidin's. — Wird

¹⁾ Vergl. Bottler, Inaug. Dissert., Freiburg i. B. 1880.