

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 $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot CH_3J$
H <sub>2</sub> 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 Weise<sup>1)</sup>, wie bei der Darstellung des Phenyl-Cinchonidin's. — Wird

<sup>1)</sup> Vergl. Bottler, Inaug. Dissert., Freiburg i. B. 1880.

das Erhitzen der Toluidine mit salzsaurem Chinin auf die für die Umsetzung eben nöthige Zeit, etwa 6 Stunden, beschränkt, so entstehen vorwiegend die  $\alpha$ -Modificationen der Toluy-Chinine in Form von in Aether löslichen Oelen. Je länger das Erhitzen über diese Zeit ausgedehnt wird, in um so grösseren Mengen entstehen die  $\beta$ -Modificationen und bei etwa 60stündigem Erhitzen sind diese fast ausschliesslich gebildet und werden in Form von ganz amorphen, in Aether unlöslichen, in Chloroform und Alkohol löslichen, gelb bis braun gefärbten Pulvern erhalten. — Ich beschränke mich auf die Angabe der mit den freien Basen, sowie mit ihren Platindoppelsalzen ausgeführten Analysen:

$\alpha$ -Paratoluy-Chinin ergab: C = 77.94 — H = 7.85 — N = 7.05 pCt.

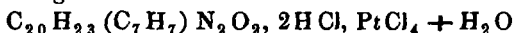
$\beta$ -Paratoluy-Chinin „ C = 78.04 — H = 7.6 pCt.

$\alpha$ -Orthotoluy-Chinin „ C = 77.99 — H = 7.34 — N = 7.29 pCt.

$\beta$ -Orthotoluy-Chinin „ C = 78.1 — H = 7.95 pCt.

Die Formel  $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2$  verlangt C = 78.26 — H = 7.25 N = 6.76 pCt.

Die Platindoppelsalze werden durch fraktionirtes Fällern, wobei man die ersten, braungefärbten Fällungen entfernt, als schön rein gelbe krystallinische Pulver erhalten, die von allen 4 Basen der Zusammensetzung:



entsprechen. — Die Krystallwasserbestimmungen ergaben für die Doppelsalze der Wasserstoffbasen — in der oben gegebenen Reihenfolge:

$H_2O$  4.6 —  $H_2O$  4.22 —  $H_2O$  4.48 —  $H_2O$  4.41 pCt.

Die obige Formel verlangt:  $H_2O$  4.17 pCt.

Die Verbrennungen und Platinbestimmungen wurden mit den bei  $120^\circ C$ . entwässerten Salzen ausgeführt, und ergaben für:

1)  $\alpha$ -Para C = 39.14 — H = 4.07 — Pt = 23.66 pCt.

2)  $\beta$ -Para C = 38.98 — H = 4.01 — Pt = 23.58 „

3)  $\alpha$ -Ortho C = 38.98 — H = 4.19 — Pt = 23.9 „

4)  $\beta$ -Ortho C = 39.02 — H = 4.39 — Pt = 23.55 „

Berechnet: C = 39.17 — H = 3.87 — Pt = 23.94 „

Die Thatsache, dass sich die Chinaalkaloide auch durch die Umsetzungsfähigkeit ihrer neutralen Salze mit aromatischen Monaminen wesentlich verschieden von andern tertiären Ammoniakbasen verhalten, scheint mir durch diese Untersuchungen hinlänglich sicher nachgewiesen zu sein, und bei der Unhandlichkeit der aus diesen Reaktionen hervorgehenden Produkte beabsichtige ich nicht, das Studium der gleichen Reaktion auch auf das Cinchonin und das Chinidin auszudehnen — dass unter

den gegebenen Versuchsbedingungen — Erhitzen auf  $170^{\circ}$  C. — aus den Chinabasen Derivate entstehen, die jede Krystallisirfähigkeit verloren haben, kann nach dem über andere Reaktionen dieser Alkaloide Bekannten nicht auffallen. — Als besonders interessant möchte ich noch hinzufügen, dass das salzsaure Chinolin beim Erhitzen mit Anilin auf die Siedetemperatur des letzteren die gleiche Umsetzungsfähigkeit nicht zu besitzen scheint. Bei vorläufigen Versuchen, mit deren Fortsetzung ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit Herrn du Mesnil beschäftigt bin, konnten wir wenigstens bis jetzt eine Ammoniakentwicklung nicht wahrnehmen. — Allerdings ist das Chinolin, wenn die Reaktion etwa 6 Stunden lang bei der Temperatur von  $180^{\circ}$  C. fortgeführt ist, vollkommen verändert und in eine neue, keine Spur von Chinolingeruch mehr besitzende Base übergeführt, aber dieselbe Veränderung scheint auch zu erfolgen, wenn man salzsaures Chinolin allein mehrere Stunden auf  $180^{\circ}$  C. erhitzt. — Ich bin weit entfernt, aus dieser noch mit Vorbehalt zu gebenden Beobachtung schon jetzt einen Schluss auf die Beziehungen der Chinabasen zum Chinolin ziehen zu wollen, möchte aber doch bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass nach dem Verhalten und der Entstehungsart des vor kurzer Zeit von mir und Herrn Himmelmann<sup>1)</sup> beschriebenen Benzylchinolin's, verglichen mit den Eigenschaften des im letzten Heft dieser Ber. von mir und Herrn Treupel beschriebenen Benzylcinchonin's (Benzylchloridchinolin und salzsaures Benzylchinolin sind identisch, Benzylchloridcinchonin und salzsaures Benzylcinchonin dagegen total verschieden) die in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten als bestimmt nachgewiesen hingestellte Ansicht, dass die Chinaalkaloide — wenigstens Chinin und Cinchonin — einen Chinolinkern und einen Pyridinkern enthielten, eigentlich recht unwahrscheinlich erscheinen muss. —

Freiburg i. B., December 1880.

## 22. Ad. Claus und E. Risler: Zur Kenntniss des Benzidins.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

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

Die zum Theil von brillanten Farbenerscheinungen begleiteten Oxydationsreaktionen des Benzidins sind schon mehrfach in unserer Literatur erwähnt, aber unseres Wissens noch nie zum Gegenstand eines eingehenden Studiums gemacht worden. Wir haben, nachdem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2045.