

### 350. Wilhelm Koenigs: Zur Constitution des Cinchonins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben zu folgenden wichtigeren Aufschlüssen über die Natur der Chinaalkaloide geführt. Zunächst hat man die Constitution der Spaltungs- und Oxydationsprodukte jener Basen, des Chinolins, Aethylpyridins, der Chinolin- und Pyridincarbonsäuren aufgeklärt; mit dem genaueren Studium derstellungsfragen, und namentlich des chemischen Verhaltens jener einfacheren Derivate des Chinolins und Pyridins, sind zur Zeit noch verschiedene Chemiker beschäftigt.

Den Untersuchungen von Skraup, Butlerow und Wischnegradsky verdanken wir ferner die richtigere Erkenntniss der Beziehungen des Cinchonins und des isomeren Cinchonidins zum Chinin und Chinidin (Conchinin). Grosse Unklarheit herrschte lange Zeit bezüglich der Form, in welcher der Sauerstoff in den Chinabasen gebunden vorkommt. Diese Frage hat Hesse vor Kurzem endgültig entschieden; nach ihm enthalten Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin je eine Hydroxylgruppe und die beiden ersten Basen ausserdem noch ein Methoxyl ( $\text{OCH}_3$ ). Das Chinin enthält also ein Methoxyl mehr als das Cinchonin und würde sich also zu diesem ähnlich verhalten wie Anisol zu Benzol.

Hiermit stehen die von Skraup ausgeführten Analysen beider Basen und die Ergebnisse, welche durch Oxydation des Cinchonins und Chinins mit Chromsäurelösung, sowie durch Spaltung mit Alkalien erhalten wurden, in bestem Einklang. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte, die Cinchoninsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ , und Chininsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ , einerseits, das Chinolin,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , und die aus dem Chinin entstehende Base,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ , andererseits, unterscheiden sich von einander um denselben Betrag ( $\text{OCH}_3$ ) wie die beiden Alkaloide  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , aus denen sie erhalten werden. Die beiden Basen,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ , entstehen nach Butlerow und Wischnegradsky in erster Phase bei gemässigter Einwirkung von Alkali auf Cinchonin und Chinin. Ausserdem resultirte in beiden Fällen ein festes Produkt, welches für beide Alkaloide dasselbe zu sein schien, insofern es bei weiterem, energischerem Schmelzen mit Aetzkali zerfiel in ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren: Ameisen-, Essig-, Propion- (?), Butter- oder Isobuttersäure und in Aethylpyridin,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$ .

Nach den Resultaten, welche Oxydationsversuche des Chinins und Cinchonins mit übermangansaurem Kali<sup>1)</sup> sowohl wie mit Sal-

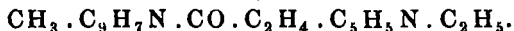
<sup>1)</sup> Ramsay und Dobbie. — Hoogenwerff und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

petersäure<sup>1)</sup> ergeben haben, ist es nun wahrscheinlich, dass die Base  $C_{10}H_9NO$  sich vom Chinolin ableitet durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Benzolkern des Chinolins durch Methoxyl. Die Gründe, welche für diese Ansicht sprechen, hier eingehend zu diskutieren, würde zu weit führen. Das entscheidende Experiment, die Oxydation jener Base zu Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) oder der von ihr derivirenden Chininsäure zu Pyridintricarbonsäure, ist noch nicht ausgeführt oder wenigstens bisher nicht publicirt worden.

Aus dem völlig analogen Verhalten des Cinchonins und Chinins gegen die verschiedensten Oxydationsmittel und gegen schmelzendes Alkali darf man schliessen, dass in der That der ganze wesentliche Unterschied zwischen beiden Alkaloiden auf der Verschiedenheit der in ihnen enthaltenen Basen,  $C_9H_7N$  und  $C_{10}H_9NO$ , beruht, und dass die Reste, welche nach Abzug jener Basen bei beiden Alkaloiden noch bleiben, die gleichen sind.

Es ist daher für das Chinin sowohl wie für das Cinchonin die Frage von grösster Wichtigkeit, wie der Rest constituirte ist, der nach Wegnahme des Chinolins aus dem Cinchonin resultirt, und die Ergebnisse, welche man in dieser Beziehung beim Cinchonin erhält, werden sich voraussichtlich direkt auch für das Chinin verwerthen lassen.

Es sind hauptsächlich zwei Ansichten über die Constitution des Cinchonins, die sich gegenüberstehen. Nach der älteren Annahme sind in diesem Alkaloid zwei Chinolinreste enthalten. Hiemit schien aber die schon erwähnte Spaltung des Cinchonins in Aethylpyridin, Chinolin (resp. Lepidin) und fette Säuren schwer vereinbar zu sein, und Wischnegradsky<sup>2)</sup> stellte daher folgende vorläufige Constitutionsformel auf:



Wischnegradsky nimmt also im Cinchonin einen hydrirten Lepidin- und Aethylpyridinrest an, welche durch ein Fettsäureradikal zusammengehalten werden sollen, und er meint, dass man vielleicht durch Einwirkung von Chlorpropionsäurechlorid auf ein reducirtes Lepidin und Aethylpyridin zur Synthese des Cinchonins gelangen könne. Beim Chinin hätte man statt des Chinolins (resp. Lepidins) die sauerstoffhaltige Base  $C_{10}H_9NO$  einzuführen.

Ich glaube nun, dass sich die Entstehung von Aethylpyridin und von flüchtigen Fettsäuren bis einschliesslich der Buttersäure recht wohl durch die energische Einwirkung des schmelzenden Alkalis auf einen reducirten Chinolinkern erklären lässt und dass die Annahme zweier Chinolinreste im Cinchonin, von welchen einer reducirt ist,

<sup>1)</sup> Weidel, Ann. Chem. Pharm. 173, 76. — Weidel und v. Schmidt, diese Berichte XII, 1146.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1480.

mit den Resultaten der Spaltung durch Aetzkali durchaus nicht in Widerspruch steht.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich einen allmählichen Abbau des Cinchonins versucht, und, wenn die bisher gewonnenen Resultate auch noch keine definitiv entscheidenden sind, so dienen sie doch der Ansicht zur Stütze, dass im Cinchonin zwei Chinolinreste vorhanden sind, von denen einer als Tetrahydrochinolin, und zwar als methyliertes Tetrahydrochinolin,  $C_9H_{10}N(CH_3)$ , anzunehmen ist.

Wie ich schon früher mitgetheilt habe (diese Berichte XIII, 285), entsteht bei Einwirkung eines Gemenges von Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid auf neutrales salzsaures Cinchonin das Cinchoninchlorid  $C_{19}H_{21}N_2Cl$ . Dasselbe schmilzt rein bei  $72^\circ$  und krystallisirt nach einer gütigen Mittheilung von Hrn. Dr. Bodewig<sup>1)</sup> in rhombischen Prismen.

Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali geht das Cinchoninchlorid in eine sauerstoff- und chlorfreie Base über von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}N_2$ . Da dieselbe in ähnlicher Weise aus dem Cinchonin entsteht wie das Borneocamphen aus dem Borneol und Borneolchlorid, so nenne ich diese Base Cinchen. Dieselbe schmilzt bei  $123-125^\circ$  und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sie krystallisirt besonders schön aus Ligroin in farblosen Blättchen, welche nach einer von Hrn. Dr. P. Friedlaender freundlichst ausgeführten Messung dem rhombischen Systeme angehören.

Ich habe mich vergebens bemüht, das Cinchen direkt aus dem Cinchonin auf ähnliche Weise zu erhalten, wie das Cymol aus dem Japancampher sich gewinnen lässt, also durch Erhitzen mit Fünffach-Schwefelphosphor oder mit Chlorzink. Ebenso wenig glückte mir die Oxydation des Cinchens zu einer wasserstoffärmeren, sauerstofffreien

Base etwa  $C_{19}H_{16}N_2 = \left. \begin{matrix} C_9H_7N \\ C_{10}H_9N \end{matrix} \right\}$ , die man sich in ähnlicher Weise wie das Dichinolin durch Polymerisation eines Moleküls Chinolin mit einem Molekül Lepidin entstanden denken konnte. Ferner liess sich das Cinchen auf ein reducirtes Dichinolin beziehen, welches ähnlich wie das Chinolin durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff in eine secundäre Base übergeführt und durch Anlagerung eines Methyls an die Imidogruppe wieder ein tertiäres Diamin geworden sein konnte.

Ich studirte daher die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf das Cinchen. In der That zeigte sich nach etwa achtstündigem Erhitzen auf  $220^\circ$  beim Oeffnen des erkalteten Rohres ziemlich starker Druck, und es entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, dass im Cinchen, und also auch im Cinchonin, ein Methyl an Stickstoff gebunden ist, wenn ich

<sup>1)</sup> Bodewig Groth, Zeitschr. f. Kryst. V, S. 570.

auch aus dem Cinchonin selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $280^{\circ}$  keine bemerkenswerthen Mengen Chlormethyl abspalten konnte.

Mit dieser Annahme eines an Stickstoff haftenden Methyls im Cinchonin und im Chinin stimmen auch einige früheren Beobachtungen sehr gut überein: die Entstehung von Ameisensäure beim Schmelzen mit Alkalien, sowie bei vorsichtiger Oxydation<sup>1)</sup> mit kalter Chamaeleonlösung.

Das Produkt, welches sich aus dem Cinchen durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $220^{\circ}$  gebildet hatte, war nun aber nicht das erwartete reducirte Dichinolin,  $C_{18}H_{18}N_2$ , sondern eine sauerstoffhaltige Base von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{17}NO$ , welche also nur mehr ein Stickstoffatom enthält. Das zweite Stickstoffatom des Cinchens war in der Form von Ammoniak ausgetreten, daneben liess sich durch die Carbylaminreaktion eine geringe Menge eines primären Amins (Methylamin?) nachweisen. Die Bildung der Base  $C_{18}H_{17}NO$ , welche ich Apocinchen nennen will, erfolgt also unter Abspaltung eines Moleküls Methylamin, welches durch die Salzsäure in Ammoniak und Chlormethyl zerlegt wird, und unter gleichzeitiger Aufnahme von einem Molekül Wasser.

Das Apocinchen scheidet sich dabei als gelbes, krystallinisches, ziemlich schwer lösliches salzsaures Salz aus. Das Apocinchen ist eine schwache Base und besitzt den Charakter eines Amidophenols. Es löst sich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe, die Salze mit Säuren werden schon durch viel Wasser zersetzt und aus den Lösungen in Alkalien fällt die Base durch Kohlensäure aus. Das Apocinchen krystallisirt gut aus heissem Alkohol, es schmilzt bei  $209$  bis  $210^{\circ}$  und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Bei Oxydation mit saurem, chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure liefert das Apocinchen Cinchoninsäure neben Kohlensäure und flüchtigen, nicht genauer untersuchten Säuren, unter welchen sich eine geringe Menge Essigsäure durch die Kakodyl-Reaktion nachweisen liess. Das Apocinchen enthält also noch den sauerstofffreien Chinolinkern. Bei seiner Bildung muss demnach der dem Aethylpyridin des Cinchens entsprechende Rest seinen Stickstoff in Form von Ammoniak oder Methylamin abgegeben haben.

Eine vollkommen glatte Elimination des Stickstoffs aus Pyridinderivaten hat zuerst Weidel kennen gelehrt. Beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam verlieren verschiedene Pyridincarbonensäuren ihren gesammten Stickstoff, der als Ammoniak austritt, und es resultiren stickstofffreie Säuren, die ein Sauerstoffatom anstatt des Stickstoffs aufgenommen haben. So giebt z. B. die Picolinsäure,

<sup>1)</sup> Skraup, diese Berichte XI, 311 u. 1516; ibidem XII, 1104.

$C_6H_5NO_2$ , eine Säure von der Zusammensetzung einer Oxyisorbinsäure,  $C_6H_8O_3$ . Bei der Bildung des Apocinchens aus dem Cinchen wird nun ebenfalls der Stickstoff des Pyridinrestes durch Sauerstoff verdrängt, ähnlich wie bei der von Weidel beobachteten Reduktion von Pyridincarbonsäuren. Es scheint dieser Pyridinrest demnach in reducirter Form im Cinchen und Cinchonin vorhanden zu sein.

Darauf deutet auch die Beobachtung von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> hin, dass bei Oxydation der China-Alkaloide mit kochender Chamäleonlösung nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, während die andere Hälfte in Form von Pyridintricarbonsäure erscheint. Die so gewonnene Säure ist identisch mit derjenigen, welche unter gleichen Bedingungen aus der Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) entsteht, wobei ebensowenig wie bei der gleichen Oxydation des Chinolins<sup>2)</sup> Ammoniak erhalten wird. Man darf hieraus mit den beiden genannten Chemikern schliessen, dass das Ammoniak, welches sich bei der erwähnten Behandlung aus den Chinabasen bildet, nicht vom Chinolin-, sondern vom Aethylpyridinrest herrührt.

Die Ursache, weshalb dieser sonst so beständige Ring hier viel leichter angegriffen wird als der Pyridinkern des Chinolins, scheint mir eben darin zu beruhen, dass der erstere in reducirter Form vorhanden ist. In der That wird das Piperidin, welches ein vollkommen reducirtes Pyridin darstellt, durch übermangansaures Kali schon in der Kälte leicht oxydirt, ohne eine Spur Pyridin zu liefern.

Die interessanten Beobachtungen, welche A. W. Hofmann vor Kurzem über das Verhalten der methyilirten Verbindungen des Piperidins und Coniins mitgetheilt hat, bieten weitere Analogieen für die Elimination von Stickstoff in Form von Ammoniak oder substituirtem Ammoniak aus reducirten Pyridinderivaten. Die Hydroxyde des Trimethylpiperidins und Trimethylconiins zersetzen sich bei der Destillation zum weitaus grössten Theile in Trimethylamin, Wasser und in ungesättigte Kohlenwasserstoffe: das Piperylen,  $C_5H_8$ , und das Conylen,  $C_8H_{14}$ .

Das Piperidin giebt bei geeigneter Oxydation Pyridin, wenn auch stets nur sehr geringe Mengen und umgekehrt lässt es sich durch Reduktion<sup>3)</sup> des Pyridins mit Zinn und Salzsäure darstellen. Das

<sup>1)</sup> Hoogewerff und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

<sup>2)</sup> Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 312 und Wiener Monatshefte 1881, 147.

<sup>3)</sup> Anmerk. Die Umwandlung des Pyridins in Piperidin scheint weit glatter zu erfolgen als der umgekehrte Uebergang. Die vollständige Trennung des Piperidins von unangegriffenem Pyridin machte mir anfangs ziemliche Schwierigkeiten; sie gelingt am Besten durch Erwärmen der Basen in schwefelsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron und Abdestilliren des so gewonnenen Nitrosopiperidins aus der schwach sauren Lösung. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird dann das Nitrosamin gespalten in Ammoniak und Piperidin, welches durch wiederholtes Anschütteln mit Aether und Wasser vom Ammoniak befreit wird. Das so ge-

Coniin, dessen Aehnlichkeit mit Piperidin noch kürzlich von Hofmann betont wurde, hat Wischnegradsky — einer vorläufigen Mittheilung zufolge — zu einer Pyridinmonocarbonsäure oxydirt; er fasst daher diese Base analog dem Piperidin als hexahydrirtes Allylpyridin auf. Da das Coniin nach der neueren Untersuchung von Hofmann zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als bisher allgemein angenommen wurde, und nach seiner jetzigen Formel  $C_8H_{17}N$  ein höheres Homologe des Piperidins,  $C_5H_{11}N$ , darstellt, so dürfte sich dasselbe in derselben Weise von einem Propylpyridin ableiten wie das Piperidin vom Pyridin.

Man darf also das Piperidin und das Coniin mit grosser Wahrscheinlichkeit als reducirte Pyridinbasen ansprechen und es lässt sich aus denselben oder ihren Methylderivaten substituirtes Ammoniak abspalten ähnlich<sup>1)</sup> wie aus dem Cinchen, während die entsprechenden Verbindungen des nicht reducirten Pyridins<sup>2)</sup> kein derartig einfaches Verhalten zeigen.

Man darf also wohl im Cinchen und im Cinchonin ausserhalb des Chinolinkerns einen reducirten Pyridinrest annehmen, der ein Methyl an Stickstoff gebunden enthält und dadurch wieder tertiär geworden ist. Dafür, dass im Cinchen, Cinchonin und Chinin beide Stickstoffatome tertiär gebunden sind, spricht der Umstand, dass salpetrige Säure ohne Wirkung auf die betreffenden Salzlösungen ist.

Das Apocinchen,  $C_{18}H_{17}NO$ , enthält nun ferner eine Hydroxylgruppe, und zwar muss dieselbe, wie sich aus der Oxydation jener Base zu Cinchoninsäure ergibt, ausserhalb des Chinolinrestes stehen. Dieses Hydroxyl hat saure Eigenschaften, sofern sich das Apocinchen nach Art der Amidophenole in Alkalien löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure gefällt wird. Es scheint demnach das Apocinchen

---

wonnene Piperidin und Nitrosopiperidin zeigen ganz den charakteristischen Geruch der entsprechenden, vom Piperidin sich ableitenden Substanzen. Das salzsaure Salz, das Platin- und Goldsalz sahen den entsprechenden Verbindungen des natürlichen Piperidins durchaus ähnlich. Das aus heissem Alkohol umkrystallisirte Platinsalz schmolz vollkommen gleichzeitig mit gewöhnlichem Piperidinplatinsalz bei 198° (uncorrig.) unter Gasentwicklung und Schwärzung (das Pyridinplatinsalz schmilzt gegen 286° und zersetzt sich wenige Grade höher). Leider stand mir bei meinen bisherigen Versuchen kein picolinfreies Pyridin zu Gebote, und reichte die Menge jenes richtig schmelzenden synthetischen Piperidinplatinsalzes, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt war, zu einer Analyse nicht aus. Die Verbrennung eines niedriger, bei 189° schmelzenden Salzes ergab Werthe, die zwischen den für Piperidin und dessen Homologes (Hexahydricolin) berechneten Zahlen liegen.

<sup>1)</sup> Es darf übrigens nicht unerwähnt bleiben, dass nach den Versuchen von Hofmann selbst die stärkste Salzsäure auf Piperidin bei tagelangem Erhitzen auf etwa 300° nicht einwirkt. Beim Cinchen scheint dieselbe weit leichter einzuwirken, viel leichter auch als beim Cinchonin.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

ausser dem Chinolinrest noch einen aromatischen Kern, einen Phenolrest, zu enthalten.

Versuche, das Apocinchen durch schmelzendes Kali in eine vom Chinolin derivirende Säure und in eine aromatische stickstofffreie Säure zu spalten, sind mir nicht gelungen. Das Apocinchen wird erst bei sehr energischem Schmelzen mit wasserfreiem Aetzkali angegriffen, es wird dabei aber nicht gespalten, sondern geht vollkommen glatt unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in eine gut krystallisirte, kaum mehr basische Substanz über von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{17}NO_2$ , welche Oxyapocinchen heissen möge. Dieselbe entsteht also in ähnlicher Weise aus dem Apocinchen wie die Oxy-cinchoninsäure aus der Cinchoninsäure beim Schmelzen mit Kali, und sie wird daher wahrscheinlich den neu aufgenommenen Sauerstoff gleichfalls im Chinolinkern enthalten. Das Oxyapocinchen, welches aus kochendem Alkohol gut krystallisirt, schmilzt gegen  $267^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt. Es löst sich kaum in verdünnten Säuren, dagegen leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen nicht mehr durch Kohlensäure, wohl aber durch Mineralsäuren gefällt. Versuche, das Apocinchen durch Umwandlung des Hydroxyls in Methoxyl oder Acetyl beständiger zu machen und dann in Cinchoninsäure und eine aromatische Säure zu spalten, sind noch nicht abgeschlossen.

Sollte sich die Annahme bestätigen, dass im Apocinchen und dann also auch im Cinchonin neben dem Chinolin noch ein aromatischer Kern enthalten ist, so scheint mir die einzige Combination, welche dieser Annahme sowohl wie der eines reducirten Pyridinringes ausserhalb dem Chinolin Rechnung trägt, die zu sein, dass das Cinchonin ausser dem normalen Chinolin einen reducirten Chinolinrest enthält, der ein Methyl an Stickstoff gebunden enthalten würde. Das Chinolin nimmt ebenso wie seine Derivate, die Cinchoninsäure und das Oxychinolin, bei der Reduktion vier Wasserstoffatome auf und geht in eine secundäre Base über. Durch Einführung von Methyl an Stelle des Imidowasserstoffs erhält man das tertiäre Methyltetrahydrochinolin,  $C_{10}H_{13}N$ , und dieses zu Chinolin,  $C_9H_7N$ , addirt, würde die empirische Formel des Cinchens,  $C_{19}H_{20}N_2$ , ergeben. Eine derartige Vereinigung zweier Chinolinreste findet bekanntlich bei der Behandlung des Chinolins mit Natrium statt, und es ist damit ein Weg angedeutet, der möglicher Weise zu einer Synthese des Cinchens führen könnte; mit derartigen Versuchen bin ich zur Zeit noch beschäftigt. Die beiden Chinolinreste müssten derartig verkettet werden, dass bei der Oxydation Cinchoninsäure und Pyridintricarbonsäure entstehen kann. Die Bindung müsste eine ähnliche sein wie die der beiden Pyridinreste im Nicotin, welches nach den Versuchen von Cahours und Etard als ein reducirtes Dipyridin aufzufassen ist, und welches bei Oxydation bekanntlich Pyridinmonocarbonsäure liefert.

Das Cinchonin unterscheidet sich vom Cinchen durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser und verhält sich zu dieser Base ähnlich wie der gewöhnliche Campher zum Cymol. Nach dem ganzen Verhalten des Cinchonins gegen Oxydationsmittel und schmelzende Alkalien ist es wahrscheinlich, dass dieses Wasser nicht an dem normalen Chinolin, sondern am Benzolkern des reducirten Chinolinrestes angelagert ist. Die Zurückführung des Cinchens in Cinchonin würde demnach ein ähnliches Problem sein, wie die ebenfalls noch unge löste Aufgabe Cymol in Campher umzuwandeln.

Wenn nun auch die Annahme eines zweiten Chinolinrestes und zwar eines methylirten Tetrahydrochinolins noch weiterer experimenteller Anhaltspunkte bedarf, so scheint doch durch die bisherigen Untersuchungen soviel festgestellt, dass das Cinchonin ausser dem Chinolin einen reducirten Pyridinrest enthält, welcher noch ein Methyl an Stickstoff gebunden enthält.

Eine eingehendere Beschreibung der Eigenschaften und Gewinnung der oben erwähnten Derivate des Cinchonins: des Cinchoninchlorids,  $C_{19}H_{21}N_2Cl$ , des Cinchens,  $C_{19}H_{20}N_2$ , Apocinchens,  $C_{18}H_{17}NO$ , und Oxyapocinchens,  $C_{18}H_{17}NO_2$ , beabsichtige ich später an anderem Orte zu geben.

München, den 12. August 1881.

### 351. H. Freiherr v. Pechmann: Ueber die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoëssäure mit Phenolen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 13. August.)

In meiner ersten Mittheilung über die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoëssäure mit Phenolen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass diese Säure die Fähigkeit besitzt, mit Phenol unter Wasserabspaltung ein Condensationsprodukt zu bilden, welches nach Constitution und Eigenschaften als ein Phtalein, das Monoxydiphenylphtalid, erkannt worden ist. Analog constituirte Verbindungen entstehen durch Einführung anderer Phenole in die Benzoylbenzoëssäure. Ihre Bildung erfolgt nach demselben Gesetz, welches für die Entstehung des Monoxydiphenylphtalids hergeleitet wurde. Dargestellt und genauer untersucht sind die Condensationsprodukte aus Resorcin und Pyrogallol. Fasst man dieselben als gemischte Phtaleine auf, so können sie als Benzolresorcinphtalein und Benzolpyrogallolphtalein bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1608.