

auf in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es scheiden sich sofort in reichlicher Menge weisse Nadeln einer neuen sauerstoffreichen Säure aus, welche durch rasches Abfiltriren von der rothgefärbten Mutterlauge getrennt werden. Nach einigem Stehen scheiden sich aus derselben schöne, braunrothe Nadeln ab, die sich in der Kälte in Natronlauge mit tief violetter, beim Erwärmen in hellgelb umschlagender Farbe lösen und in Schwefelsäure gelöst mit Benzol die Indopheninreaktion zeigen. Die Substanz verhält sich in jeder Hinsicht wie Isatin und lieferte auch bei der Verbrennung hiermit übereinstimmende Zahlen.

|   | Gefunden | Berechnet für $C_8H_5NO_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 65.64    | 65.31 pCt.                 |
| H | 3.38     | 3.40 -                     |

Weitere Mittheilungen über die hier angeführten Reaktionen behalten wir uns vor und bemerken, dass wir auch das Hydrocarbostyryl in ähnlicher Weise zu untersuchen begonnen und bereits z. Th. analoge Resultate erzielt haben.

### 367. Ad. Claus und H. Weller: Zur Kenntniss des Cinchonidins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie bekannt, wird bei der Oxydation der Chinaalkaloide aus einem Theil des Moleküls Cinchoninsäure, d. i. Chinolincarbonensäure, gebildet, während der Rest des Moleküls einer tiefergehenden Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak u. s. w. anheimfällt; für die Interpretation der Halogenalkylverbindungen der Chinabasen und der aus diesen Verbindungen durch Kalihydrat erhaltenen, alkylirten Alkaloide musste es von Wichtigkeit erscheinen, zu untersuchen, in welcher Weise sich bei der Oxydation der eingeführte Alkylrest betheiligt.

Wenn nämlich derselbe an ein zur Bildung der Chinolincarbonensäure dienendes Kohlenstoffatom angelagert ist, dann ist zu erwarten, dass er zur Carboxylgruppe oxydirt wird, dass also eine Chinolindicarbonensäure entsteht; ist er dagegen an das bei der Cinchoninsäurebildung betheiligte, Stickstoffatom getreten, dann muss es bei vorsichtiger Oxydation mittelst Chromsäure gelingen, eine äthylirte Cinchoninsäure zu erhalten, und wenn endlich die Alkylanlagerung an einer Stelle des der weitergehenden Zersetzung anheimfallenden Theiles des Cinchonidinmoleküles stattgefunden hat, dann ist einfach Cinchoninsäure als Produkt der Oxydation zu erwarten.

In diesem Sinne haben wir sowohl das Bromäthylcinchonidin wie das daraus dargestellte krystallisierte Aethylcinchonidin der Oxydation mit Chromsäure unterworfen und in beiden Fällen nur die bekannte Chinolinmonocarbonsäure erhalten: das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aether gereinigte Produkt zeigt den Schmelzpunkt von  $250^{\circ}\text{C.}$  (uncorr.) in Uebereinstimmung mit der von uns aus Cinchonin direkt dargestellten Cinchoninsäure und stimmt auch mit dem letzteren Präparat in allen anderen Eigenschaften so vollkommen überein, dass eine weitere Constatirung überflüssig erscheinen musste. — Mit dem Resultat dieser Versuche, die es, gering gesagt, unwahrscheinlich erscheinen lassen, dass die Alkylisirung des Cinchonidins an derjenigen Gruppe erfolgt, aus welcher bei der Oxydation Cinchoninsäure gebildet wird, steht es in vollstem Einklang, dass die Halogenalkyladditionsprodukte der Chinabasen sich so wesentlich von den analogen Derivaten des Chinolins unterscheiden: dass ihre Zersetzung durch Kali nur schwierig erfolgt und dass die aus den erhaltenen substituirten Basen dargestellten halogenwasserstoffsäuren Salze mit den ursprünglichen Halogenadditionsprodukten nicht identisch sind. (Vergl. diese Berichte XIII, 2047.)

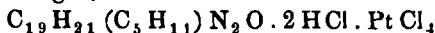
Während die Addition von Bromäthyl zum Cinchonidin so leicht vor sich geht, dass beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung beider Ingredienzien schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle<sup>1)</sup> der Verbindung erhalten werden, zeigt Bromamyl<sup>2)</sup> (Siedep.  $118^{\circ}\text{C.}$ ) die gleiche Additionsfähigkeit nicht; man kann eine alkoholische Lösung beider Körper tagelang im Wasserbade am Rückflusskühler kochen, ohne dass — abgesehen von der Bildung einer geringen Menge salzsauren Cinchonidins — Reaktion erfolgt; erst wenn man die beiden Körper im zugeschmolzenen Rohr über  $150^{\circ}\text{C.}$  — am besten bis gegen  $210^{\circ}\text{C.}$  — längere Zeit erhitzt, tritt vollständige Umsetzung ein. Das in den Röhren befindliche Reaktionsprodukt bildet eine feste, unkrySTALLINISCHE, braune Masse, die einen tief grünen Metallschimmer zeigt und einen eigenthümlichen, widrigen Geruch besitzt; von Wasser wird dieselbe bis auf eine geringe Menge einer schwarzen Substanz leicht gelöst und beim Eindampfen dieser wässrigen Lösung hinterbleibt sie wieder in vollkommen unkrySTALLINISCHER, harziger Form. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung in dicken, braunen Flocken eine sich in Salzsäure wieder leicht lösende Base, die, auch in Aether leicht löslich, nicht krystallisirt erhalten werden kann, sondern aus allen

<sup>1)</sup> Das Bromäthylcinchonidin wird aus wässriger Lösung leicht in sehr schönen, rein weissen, würfelförmigen Krystallen erhalten, die auch in Alkohol leicht löslich sind; sie fangen bei  $230^{\circ}\text{C.}$  an sich zu bräunen und schmelzen bei etwa  $250^{\circ}\text{C.}$  zu einer vollständig zersetzten, dunkelbraunen Masse.

<sup>2)</sup> Das Studium der Einwirkung dieses Bromalkyls auf die Chinabasen musste gegenüber der merkwürdigen Umsetzung desselben mit Dimethylanilin (vergl. diese Berichte XIV, 620) von besonderem Interesse erscheinen.

ihren Lösungen sich wieder als braunes Harz abscheidet; sie besitzt nach der Analyse ihres Platindoppelsalzes die Zusammensetzung eines amylierten Cinchonidins und dürfte ihren Eigenschaften nach wohl als Amylcinchonidin anzusprechen sein.

Der Verlauf dieser Reaktion ist also ein ganz anderer, wie der der Einwirkung von Bromamyl auf Dimethylanilin, und als besonders bemerkenswerth dürfte hier die Thatsache hervorzuheben sein, dass durch die Einwirkung von Bromamyl auf Cinchonidin nicht ein quartäres Ammoniumbromid erzeugt, sondern das bromwasserstoffsäure Salz einer tertiären Base entstanden ist, wie das die Zersetzbarkeit der Verbindung durch wässriges Ammoniak unzweifelhaft beweist. Nach wiederholtem Reinigen der amylierten Base wurde das Platindoppelsalz derselben dargestellt; dieses konnte durch fraktionierte Fällung leicht in Form eines schön gelben Niederschlages erhalten werden, der nach dem Trocknen bei 140° C. einen Gehalt von 25.10 pCt. Platin ergab, während die Formel:



25.3 pCt. Platin verlangt.

Da ich von verschiedenen Seiten Anfragen darüber erhalten habe, welches mein Standpunkt in der Cinchonidin- resp. Homocinchonidin-Frage gegenüber der neuesten Notiz Skraup's (Wiener Monatsh. II, 345) sei, so benutze ich, auch um für die Zukunft Irrthümern vorzubeugen, diese Gelegenheit gern, meine Ansicht präzise nochmals auszusprechen.

Nachdem ich aus den verschiedensten Quellen bezogene Präparate, welche unter dem Namen von Cinchonidin oder Homocinchonidin (resp. Salzen derselben) bis vor etwa  $\frac{3}{4}$  Jahren<sup>1)</sup> in den Handel kamen, auf das Genaueste untersucht habe, kann es für mich keinem Zweifel mehr unterliegen, dass denselben Allen als wesentlicher Bestandtheil ein und dieselbe Base zu Grunde liegt, dass also die Unterscheidung des Cinchonidins und Homocinchonidins als zweier verschiedenen chemischen Individuen absolut unhaltbar ist und dass die zu verschiedenen Zeiten beobachteten Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften des Alkaloïdes selbst sowohl, wie seiner Derivate, nur durch Verunreinigung bedingt sind.

<sup>1)</sup> Gegenüber der Note<sup>1)</sup>, diese Berichte XIV, 1685, muss ich bemerken, dass mir die neueren Präparate der Firma Jobst unbekannt sind, und dass Herrn Weller, als er sich im November vorigen Jahres an diese Firma um reines Cinchonidin (resp. Sulfat) wendete, die Antwort wurde, man habe gegenwärtig dieses Präparat im reinen Zustand nicht in grösserer Menge vorrätig. — Dagegen hatte ich durch die hiesige Franck'sche Apotheke etwas früher aus der genannten Stuttgarter Fabrik Cinchonidinsulfat bezogen, aus welchem durch fraktionierte Fällung der Base und fraktionirtes Krystallisiren der aus den einzelnen Fraktionen hergestellten schwefelsauren Salze auf das Deutlichste einzelne Krystallisationen in der Form des sogenannten Homocinchonidinsulfats erhalten werden konnten.

Das reine Cinchonidin, wie man es aus allen diesen Präparaten durch wiederholtes Abscheiden des schwer löslichen Tartrates erhält, ist charakterisirt durch die früher als b) bezeichneten Formen seines, mit 6 Molekülen Krystallwasser krystallisirenden, Sulfates und seinen Schmelzpunkt von  $200^{\circ}$  C. Seine Zusammensetzung entspricht in der Regel der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$ ; doch ist es mehr als wahrscheinlich, dass in manchen Fällen die Formel gleich  $C_{20}H_{24}N_2O$  ist, ohne dass bei dieser Differenz in der Zusammensetzung eine prägnante Verschiedenheit in den Eigenschaften des Alkaloids oder seiner Derivate — vielleicht abgesehen von einer Differenz von 1 bis  $2^{\circ}$  im Schmelzpunkt — zu constatiren ist. Ueber die verunreinigenden Substanzen, welche die vielfach besprochenen Abweichungen in den Eigenschaften der Cinchonidinsalze bedingen, kann ich vor der Hand nur soviel mit Sicherheit anführen, dass dieselben je nach dem Ursprung der Präparate sehr mannigfaltiger Natur sind, und dass sie in ihrem Einfluss auf die abweichenden Formen der Salze, namentlich des Sulfats, sich je nach Umständen gegenseitig aufheben können. In den beim Fällen des Cinchonidintartrats in Lösung bleibenden, leichter löslichen Tartraten sind immer noch geringe Mengen Cinchonidin enthalten, so dass man für die Isolirung der einzelnen verunreinigenden Bestandtheile von grösseren Quantitäten und, wie ich schon früher hervorgehoben habe, von Material sicheren einheitlichen Ursprungs ausgehen muss.

In dem letzten Hefte dieser Berichte (XIV, 1683) ist unter dem Namen von Cinchamidin ein neues Alkaloid als Begleiter des Cinchonidins angeführt, das durch fraktionirtes Fällen der überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösungen mit neutralem Natriumtartrat gereinigt wurde: In wieweit diese Substanz als Verunreinigung der käuflichen Cinchonidinpräparate in Betracht zu ziehen ist, darüber lässt sich vor der Hand nichts Bestimmtes sagen; nur soviel scheint mir nach den a. a. O. mitgetheilten analytischen Belegen sicher, dass die ihm vindicirte Formel  $C_{20}H_{26}N_2O$ , wenigstens was den Wasserstoffgehalt anbetrifft, nicht wohl als richtig angesehen werden kann: denn während diese Formel mit  $H_{26}$  einen Gehalt von 8.38 pCt. Wasserstoff verlangt, sind in zwei Analysen nur 8.32 und 8.23 pCt. Wasserstoff gefunden.

Dass aus den beim Fällen mit Seignettesalz gelöst bleibenden Tartraten in manchen Fällen ein gegen  $230^{\circ}$  C. ( $224 - 230^{\circ}$  C.) schmelzendes Alkaloid isolirt werden kann, habe ich schon vor längerer Zeit gefunden (vergl. diese Berichte XIII, 2186) und so scheint mir denn mit der Notiz über Cinchamidin vor der Hand Nichts weiter erreicht zu sein, als dass unsere Literatur der Chinaalkaloide um einen neuen Namen bereichert ist.

Freiburg, den 12. August 1881.