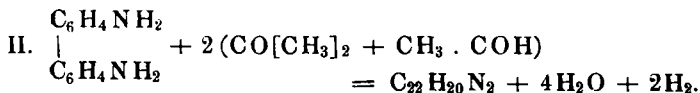
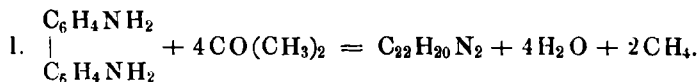


Der Verlauf der Reaction ist in folgenden Gleichungen auszudrücken:



Ich möchte noch kurz erwähnen, dass C. Engler und ich seiner Zeit mitgetheilt haben<sup>1)</sup>, dass es uns gelungen war, bei der Einwirkung von Azobenzol, Chlorzink und Aceton bei einer Temperatur von 150° C. grössere Quantitäten von Benzidin zu erhalten. Hätten wir die Temperatur bis auf 180° gesteigert, würde wahrscheinlich das Aceton auf das entstehende Benzidin weiter gewirkt haben, und das Tetramethyldichinolylin würde direct aus Azobenzol entstanden sein. Es ist auch höchst wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Aceton und Aldehyd auch auf Azobenzol bei Gegenwart von Chlorzink in dieser Richtung einwirkt und auch das Tetramethyldichinolylin entsteht.

### 530. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Additionsproducte von China-Alkaloïden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Aus dem Cinchonin  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  und dem Cinchen  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$  haben wir vor einiger Zeit<sup>2)</sup> durch Anlagerung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur zwei bromhaltige Basen erhalten: das Cinchonindibromid  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$  und das Cinchendibromid  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$ . Dieselben spalteten beim Kochen mit alkoholischem Kali zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und verwandelten sich in die bromfreien Basen, das Dehydrocinchonin  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$  und das Dehydrocinchen  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ .

Bei Darstellung grösserer Mengen von Cinchendibromid beobachteten wir jetzt, dass sich ausser der früher beschriebenen Substanz, welche wir als  $\alpha$ -Cinchendibromid bezeichnen wollen, eine mit der-

<sup>1)</sup> C. Engler und Constantin Schestopal, diese Berichte XX, 482.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2853.

selben isomere » $\beta$ «-Verbindung bildet, welche beim Kochen mit alkoholischem Kali ebenfalls Dehydrocinchen liefert.

Ebenso leicht wie das Cinchen addirt auch das Chinen  $C_{20}H_{22}N_2O$  zwei Atome Brom und das so entstehende Chinen-dibromid  $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$  lässt sich dann durch Entziehung zweier Moleküle Bromwasserstoff in eine Base  $C_{20}H_{20}N_2O$  überführen, das »Dehydrochinen«, welches dem analog entstehenden Dehydrocinchen entspricht.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Cinchonin, das Cinchen und das Chinen Brom addiren, veranlasste uns, das Verhalten der Chinaalkaloide gegen starke Halogenwasserstoffsäuren einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Bekanntlich haben schon Zorn, Skraup und Hesse durch Erhitzen jener Pflanzenbasen mit höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure halogenhaltige Basen gewonnen, welche von jedem der drei genannten Forscher in anderer Weise interpretirt wurden.

Zorn<sup>1)</sup> erhitzte die salzsauren Salze der Chinaalkaloide mit bei  $-17^\circ$  gesättigter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf  $140-150^\circ$  und erhielt so die zweifach salzsauren Salze chlorhaltiger Basen des sogenannten Chlorochinids, Chlorocinchonids etc. Er fand, dass die freien Basen die Elemente von einem Molekül Salzsäure mehr enthalten als die ursprünglichen Alkaloide und dass in denselben das Chlor ausserordentlich fest gebunden ist.

Hesse<sup>2)</sup> fasste diese chlorhaltigen Basen, abweichend von Zorn, als Chlorwasserstoff-Additions-Product auf. Später<sup>3)</sup> wies Hesse dann nach, dass durch die Einwirkung verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1.125) bei  $140-150^\circ$  die China-Alkaloide verändert werden ohne Salzsäure aufzunehmen, indem Chinin und Conchinin ein Molekül Chlormethyl abspalten, während Cinchonin und Cinchonidin in isomere Basen verwandelt werden; dass ferner die so resultirenden »Apobasen« beim Erhitzen mit hoch concentrirter Salzsäure auf  $140-150^\circ$  in die von Zorn beschriebenen Verbindungen übergehen. Diese letzteren muss man also, in Uebereinstimmung mit Hesse als Halogenwasserstoff-Additions-Producte des Apochinins, Apocinchonins etc. ansprechen.

Wir beobachteten nun, dass Chinin, Cinchonin, Cinchen und Dehydrocinchonin sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit bei  $-17^\circ$  gesättigten Halogenwasserstoffsäuren zu zweifach sauren Salzen halogenhaltiger Basen vereinigen, welche letztere aus den ursprünglichen Basen durch Addition von einem Molekül Halogen-

<sup>1)</sup> Zorn, Journ. f. pr. Chemie (N. F.) Bd. VIII, S. 279.

<sup>2)</sup> Hesse, Ann. Chem. Pharm. 174, S. 340.

<sup>3)</sup> Hesse, Ann. Chem. Pharm. 205, S. 314.

wasserstoffsäure entstanden sind und welche durchaus analog sind den von uns dargestellten Dibromiden des Cinchonins, Cinchens und Chinens. Beim Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure und salpetersaurem Silber scheidet sich allmählich Halogensilber ab. Alkoholisches Kali entzieht den Additionsproducten bei längerem Kochen wieder ein Molekül Halogenwasserstoff; aus Hydrochlorchinin wurde dabei Chinin regenerirt, aus Hydrochlor- und Hydrobromcinchonin bildete sich neben Cinchonin eine schön krystallisirte isomere Base, welche wir als Isocinchonin bezeichnen wollen.

Da die von uns erhaltenen halogenhaltigen Basen sich bei niedriger Temperatur bilden, so scheint es gerechtfertigt, dieselben als die Halogen-Wasserstoff-Additionsproducte der ursprünglichen, noch nicht umgelagerten Basen aufzufassen und dieselben daher als Hydrochlorchinin, Hydrobromcinchonin etc. zu benennen. Sie zeigen in ihrem Verhalten manche Abweichungen von den Angaben, welche Zorn und Hesse über die halogenhaltigen Basen gleicher Zusammensetzung, z. B. das Hydrochlorapocinchonin (Chlorcinchonid) mitgetheilt haben. Es ist dies nicht auffallend, da ja nach Hesse bei höherer Temperatur (140—150°) die Addition der Halogenwasserstoffsäure von einer Umlagerung und beim Chinin und Conchinin ausserdem noch von einer Abspaltung von Halogenmethyl begleitet ist.

#### $\beta$ -Cinchendibromid.

Lässt man in der früher von uns angegebenen <sup>1)</sup> Weise Brom in Chloroformlösung auf Cinchen einwirken, so bildet sich in etwa gleicher Menge neben dem früher beschriebenen ( $\alpha$ )-Cinchendibromid vom Schmelzpunkt 113° ein Isomeres ( $\beta$ ) vom Schmelzpunkt 133—134°; die beiden Basen lassen sich durch die ungleiche Löslichkeit ihrer bromwasserstoffsäuren Salze trennen. Während das  $\alpha$ -Salz sich aus der Lösung in verdünnter, heisser Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in concentrisch gruppirten Nadeln grösstentheils abscheidet, bleibt das  $\beta$ -Salz in der Mutterlauge und fällt beim Einengen körnig krystallinisch aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure lassen sich beide Salze rein gewinnen.

Das durch Natronlauge in Freiheit gesetzte, zuerst aus Aether und darauf zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte  $\beta$ -Cinchendibromid schmolz bei 133—134°. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ .
C	52.29	52.29
H	4.91	4.59
Br	36.74	36.67

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2859.

Hr. Dr. Muthmann hatte die Güte, Krystalle von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cinchendibromid, welche durch Verdunsten einer ätherischen Lösung erhalten worden waren, zu messen und zu vergleichen. Er theilt uns darüber das Folgende mit:

$\alpha$ -Cinchendibromid: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.95699 : 1 : 0.86861$$

$$\beta = 65^\circ 52'$$

Beobachtete Flächen:

$$a = (100) = \infty P \infty; m = (110) = \infty P; q = (011) = P \infty;$$

$$o = (\bar{1}11) = + P.$$

Auffallend hemimorph in der Richtung der C-Axe; gewöhnlich ist auf der einen Seite nur das Prisma, auf der anderen nur das Klinodoma und die Hemipyramide ausgebildet; Andeutungen der beiden anderen Flächen derselben Form wurden selten beobachtet. Das Pinakoid herrscht vor; die Krystalle bilden daher dreieckige Tafeln.

	Gemessen	Berechnet
(100):(110)	41° 8'	—
(100):(011)	71° 19'	—
(011):(110)	49° 28'	—
(011):( $\bar{1}11$ )	41° 30'	41° 6'
(011):( $0\bar{1}1$ )	76° 6'	76° 48'

Hellgelb, durchsichtig. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet einen grossen Winkel mit der Verticalaxe, so dass man durch das Orthopinakoid das Bild der Axen fast vollständig sieht, von denen eine jedoch nicht mehr ganz im Gesichtsfeld austritt.

Auslöschung in (100): parallel und senkrecht zu Kante (100):(110).

$\beta$ -Cinchendibromid: rhombisch, spheñoïdisch, hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.55524 : 1 : 1.2017.$$

Beobachtete Flächen:

$$r = (011) = \check{P} \infty; q = (101) = \bar{P} \infty; c = (011) = o P;$$

$$o' = k(121) = + \frac{2P2}{2}.$$

Meist herrschen die Domen vor, doch fanden sich auch Krystalle mit vorherrschender Basis.

	Gemessen	Berechnet
(001):(101)	65° 12'	—
(001):(011)	50° 14'	—
(101):(011)	74° 75'	74° 26'
(001):(121)	72° 43'	72° 49'
(101):(121)	45° 12'	45° 14'
( $\bar{1}$ 01):(121)	117° 19'	117° 10'
(011):(121)	42° 26'	42° 53'

Das Brachydoma ist an allen Krystallen gebrochen und besteht aus zwei Flächen, die einen Winkel von  $\frac{1}{2}$ —3° miteinander bilden.

Ein Versuch, das  $\alpha$ -Dibromid durch längeres Erhitzen auf 130° in die  $\beta$ -Verbindung überzuführen, misslang, — es hatte sich offenbar in Folge von Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung eines bromwasserstoffsäuren Salzes — ein in heissem Wasser mit rothbrauner Farbe lösliches Harz gebildet, bei Zusatz von Ammoniak fielen aus der wässrigen Lösung desselben braune Flocken aus. Die  $\beta$ -Verbindung verhält sich ebenso. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen bräunen sich beide Basen bei ca. 140° und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei ca. 240° vollständig. Das  $\beta$ -Cinchendibromid ist etwas schwerer löslich in Alkohol und in Aether als sein Isomeres. Zum Unterschied von letzterem krystallisirt es leicht aus absolutem sowie aus verdünntem Alkohol.

$\alpha$ -Cinchendibromid scheidet sich aus einem Ueberschuss von heisser stark verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.38 mit dem zehnfachen Vol. Wasser verdünnt) beim Erkalten in schönen farblosen Kryställchen ab, welche sich schwer in kalter verdünnter Salpetersäure, leichter in Wasser lösen. Das  $\beta$ -Salz wird unter denselben Bedingungen als ein der frischgefällten Kieselsäure ähnlicher Niederschlag abgeschieden, und nicht zu sehr verdünnte Lösungen dieses salpetersäuren  $\beta$ -Salzes erstarren beim Erkalten zu einer Gelatine.

Beide Dibromide bilden salzsaure Chlorzinkdoppelsalze, welche beim Erkalten in schönen farblosen Nadelchen krystallisiren und fast gleichzeitig bei ca. 250° unter Zersetzung schmelzen.

Die aus den beiden Zinkdoppelsalzen oder den beiden Nitraten abgeschiedenen Dibromide zeigen nach dem Umkrystallisiren aus reinem Aether wieder die früheren Schmelzpunkte. Durch Kochen mit alkoholischem Kali werden beide Dibromide  $C_{19}H_{20}Br_2N_2$  in das früher schon beschriebene Dehydrocinchen übergeführt.

Fast scheint es, als wenn auch bei der früher <sup>1)</sup> von uns beschriebenen Bromirung des Cinchonins in einem Gemisch von Sprit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1995 und ibid XIX, 2854.

und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur sich zwei Cinchonindibromide bildeten, von welchen wir das zuerst mitgetheilte als  $\alpha$ - und das andere als  $\beta$ - bezeichnen wollen. Während das zweifach bromwasserstoffsäure Salz der  $\alpha$ -Verbindung durch einen kleinen Ueberschuss von Bromwasserstoff schon in der Wärme grösstentheils ausgeschieden wird und dann, wie früher angegeben, leicht weiter gereinigt werden kann, bleibt das  $\beta$ -Salz in der Mutterlauge. Engt man dieselbe ein, bis aus der heissen stark sauren Lösung sich Krystalle abzusetzen beginnen, so enthält das heisse Filtrat von dieser meist noch aus  $\alpha$ -Salz bestehenden Krystallisation hauptsächlich das  $\beta$ -Salz, welches beim Erkalten ausfällt. Dasselbe wurde durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung von dem Isomeren getrennt und schliesslich zwei bis drei Mal aus Wasser umkrystallisirt.

Das freie  $\beta$ -Dibromid unterscheidet sich von der zuerst als Dibromcinchonin beschriebenen isomeren  $\alpha$ -Base dadurch, dass es unter genau denselben Bedingungen immer wasserfrei krystallisirt, unter welchen die  $\alpha$ -Verbindung mit 1 Molekül Krystallwasser erhalten wird. Beide Basen wurden in einer Mischung von einem Theil 90procentigem Alkohol und 3 Theilen Chloroform gelöst und die Lösungen soweit eingengt, bis in der Wärme Krystalle sich auszuschcheiden begannen.

Zwei Analysen des  $\alpha$ -Dibromids sind schon früher von uns angegeben worden; sie stimmen mit der Formel  $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$  überein. Eine directe Wasserbestimmung war uns damals nicht gelungen, weil die Substanz bei  $110^\circ$  sich allmählich zersetzt. Wir beobachteten jetzt, dass die feingepulverte  $\alpha$ -Base bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum bei Sommertemperatur an Gewicht verliert, dass sie das Molekül Wasser vollständig abgibt bei längerem Trocknen bei  $100^\circ$ . Der Gewichtsverlust der  $\alpha$ -Base betrug nach dem Erhitzen auf  $100^\circ$  3.71 pCt., während die Formel  $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$  3.82 pCt. verlangt. Die so getrocknete  $\alpha$ -Verbindung gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$
C	50.19	50.22 pCt.
H	5.01	4.84 „
Br	—	35.24 „

Das lufttrockene  $\beta$ -Cinchonindibromid zeigte nach dem Erhitzen auf  $100^\circ$  keine Abnahme des Gewichts. Die Analyse ergab:

C	50.35 pCt.
H	5.00 „
Br	35.11 „

Es ist uns bisher nicht gelungen, die beiden in ihrem sonstigen Verhalten sehr ähnlichen Basen ineinander überzuführen. Als wir dieselben in viel heissem Alkohol lösten und mit Wasser ausspritzten,

enthielt die  $\alpha$ -Verbindung wiederum ein Molekül Wasser, das bei  $100^\circ$  entwich (Verlust 3.70 pCt), während die  $\beta$ -Verbindung sich wieder wasserfrei ausschied. Bei raschem gleichzeitigen Erhitzen im Capillarröhrchen an demselben Thermometer verhalten sich beide Basen fast gleich;  $\alpha$ - fängt an bei  $180^\circ$  braun zu werden,  $\beta$ - etwa  $10^\circ$  höher, und beide zersetzen sich dann bei weiterem Erhitzen allmählich weiter ohne zu schmelzen.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Dibromid gleichen sich in ihrem Verhalten gegen indifferente Lösungsmittel, gegen Säuren und alkoholisches Kali so sehr, dass wir es vorläufig unentschieden lassen müssen, ob wir es wirklich mit zwei isomeren Körpern zu thun haben. Beide geben mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure schwer lösliche Salze, welche indessen verschieden zu krystallisiren scheinen; ausserdem ist das bromwasserstoffsäure  $\beta$ -Salz in heisser verdünnter Bromwasserstoffsäure leichter löslich als dasjenige der  $\alpha$ -Verbindung.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das  $\beta$ -Cinchonidin-dibromid in eine bromfreie Base übergeführt, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Schmelzpunkt ( $202-203^\circ$ ) und sonstigen Eigenschaften als identisch erwies mit dem Dehydrocinchen, welches früher von uns auf demselben Wege aus dem  $\alpha$ -Dibromid erhalten worden war.

#### Chinendibromid, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$ .

50 g aus Aether krystallisirendes Chinen wurden in ungefähr der achtfachen Menge reinen Chloroforms gelöst und dazu ziemlich rasch bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 24 g reinen Broms in Chloroform zufließen gelassen. Die klare Lösung wurde dann mit 500—600 g absoluten Alkohols und mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) versetzt und darauf im Wasserbad abdestillirt, bis das Chloroform fast vollständig übergegangen war. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse von zweifach-saurem, bromwasserstoffsäurem Chinendibromid. Dasselbe wird von der Mutterlauge durch Absaugen, Pressen und Waschen mit kaltem Alkohol befreit. Das Salz ist in kaltem Wasser, in überschüssiger Bromwasserstoffsäure und in Alkohol schwer löslich; es kann aus heisser, überschüssiger, verdünnter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Alkohol oder besser aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt werden. Das nach ersterer Methode gereinigte citronengelbe Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{22}Br_2N_2O, 2HBr + 2H_2O$
C	36.03	36.14 pCt.
H	4.45	4.22 „
Br	47.40	48.04 „

Beim Erhitzen auf  $105-108^{\circ}$  färbte sich das Salz etwas dunkler und erlitt einen Gewichtsverlust von 5.36 pCt. (berechnet 5.42 pCt. Wasser).

#### Dehydrochinen, $C_{20}H_{20}N_2O$ .

Das in der Kälte aus dem vorher beschriebenen bromwasserstoffsäuren Salz durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Chinendibromid wurde kurze Zeit auf dem Thonteller getrocknet und mit alkoholischem Kali gekocht. Nach 7—8 Stunden war schon alles Brom abgespalten. Die alkoholische Lösung wurde eingeeengt, dann mit Wasser versetzt und erwärmt, bis aller Alkohol verjagt war. Die harzig ausgeschiedene Base wurde mit Wasser ausgewaschen und dann in heisser überschüssiger, wässriger Weinsäurelösung aufgenommen. Aus dem wiederholt umkrystallisirten weinsäuren Salz wurde die Base in Freiheit gesetzt. Sie fällt zuerst als dickes Oel aus, welches bei längerem Stehen fest wird und in farblose Krystalle — zuweilen lange Nadeln — übergeht; rascher erstarrt es beim Reiben zu mikroskopisch kleinen Nadeln.

Aehnlich wie das Dehydrocinchen wird auch das auf dem Thonteller getrocknete Dehydrochinen bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure harzig in Folge von Krystallwasserverlust. Es verlor dabei 16.8 pCt. und blieb dann bei  $100^{\circ}$  constant, enthält also mindestens 3 Moleküle Krystallwasser (berechnet 15.1 pCt). Die Verbrennung des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Dehydrochinens ergab befriedigende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O$
C	78.63	78.95 pCt.
H	6.66	6.57 »

Das Dehydrochinen löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether. Aus Alkohol scheidet es sich auf Zusatz von Wasser zunächst ölig aus, verwandelt sich dann aber bei längerem Stehen, rascher beim Reiben in Nadeln. Es schmilzt über  $40^{\circ}$ , indessen wenig scharf in Folge des Wassergehalts. In stark verdünnter Schwefelsäure löst sich das Dehydrochinen mit intensiver, schön grünblauer Fluorescenz; diese Lösung färbt sich auf successiven Zusatz von Chlor und Ammoniak grün, ähnlich wie Chinin.

Durch Lösen des Dehydrochinens in Alkohol, Zusatz von überschüssiger, alkoholischer Bromwasserstoffsäure und Hinzufügen von Aether fällt das gelbe bromwasserstoffsäure Salz, welches aus Alkohol in schönen gelben Krystallen erhalten wird; dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol.

#### Hydrochlorchinin, $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$ , und Hydrobromchinin.

Salzsaures Chinin wurde einige Wochen mit der zehnfachen Menge bei  $-17^{\circ}$  gesättigter Salzsäure in einer gut schliessenden



Stöpselflasche bei Kellertemperatur stehen gelassen. Da die Lösung beim Verdünnen mit Wasser kein Salz ausschied, so wurde dieselbe mit Sodalösung übersättigt. Die in Flocken ausfallende Base kann durch Ausschütteln mit viel Aether aufgenommen werden, in welchem sie beträchtlich schwerer löslich ist, als Chinin; beim Trocknen des Aethers mit festem Kali scheidet sie sich dann grösstentheils aus. Zweckmässiger ist es, die abfiltrirte und ausgewaschene Base in das gut krystallisirte, salpetersaure Salz überzuführen, welches in überschüssiger, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist und sich daher leicht von etwa unverändertem Chininsalz trennen lässt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren des Nitrats aus stark verdünnter Salpetersäure wurde die Base in Freiheit gesetzt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Sie schmolz bei  $186-187^{\circ}$  und enthielt bei  $100^{\circ}$  getrocknet 9.95 pCt. Chlor (berechnet für  $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$ : 9.85 pCt.), welches ebenso wie in allen übrigen halogenhaltigen Derivaten der Chinaalkaloide durch Glühen mit Kalk bestimmt wurde.

Das Hydrochlorchinin ist nicht löslich in Wasser, krystallisirt sehr schön aus Aether oder Methylalkohol; es ist durchaus verschieden von dem Chlorochinid Zorn's oder dem Hydrochlorapochinin von Hesse, welches bei  $160^{\circ}$  schmilzt. Eine Probe von vier Mal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirtem farblosen Nitrats löste sich in Wasser mit intensiver blauer Fluorescenz und färbte sich nach Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün. Durch Einwirkung alkoholischen Kalis wurde Chinin regenerirt, welches durch die Schwerlöslichkeit des neutralen Sulfats und den Schmelzpunkt  $176^{\circ}$  der aus Benzol umkrystallisirten, chlorfreien Base, sowie die Chlorreaction erkannt wurde. Ob daneben nicht gleichzeitig ein Isomeres des Chinins entsteht, haben wir noch nicht sicher constatiren können.

Rascher als Salzsäure wird Bromwasserstoffsäure von Chinin addirt. Schon nach dreitägigem Stehen von 10 g zweifach bromwasserstoffsäuren Chinins, welches bei  $100^{\circ}$  getrocknet war, mit 100 ccm bei  $-17^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure wurde durch kohlensaures Ammoniak eine stark bromhaltige Base gefällt, welche beim Verdunsten aus Benzol krystallisirte und welches ein schön krystallisirtes, saures, salzsaures und bromwasserstoffsäures Salz bildete. Das letztere enthielt nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  41.10 pCt. Brom, während die Formel  $C_{20}H_{25}BrN_2O_2, 2HBr$  42:32 pCt. verlangen würde. Auch die freie Base zeigte noch zu geringen Bromgehalt, wahrscheinlich in Folge von etwas beigemengtem Chinin. Da die Reinigung des entsprechenden Hydrochlorproducts sehr viel leichter gelingt, so haben wir vorläufig auf das eingehendere Studium der Hydrobrombase verzichtet.

Etwas mehr Interesse scheint uns die folgende Beobachtung zu verdienen. Als wir 20 g sauren bromwasserstoffsäuren Chinins (bei

100<sup>o</sup> getrocknet) fünfzig Tage lang mit 200 ccm bei  $-17^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur hatten stehen lassen, schied sich auf Zusatz von 100 ccm Wasser ein schön krystallisiertes Salz aus, welches durch zweimaliges Lösen in wenig lauwarmen Wasser und Fällern mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) gereinigt wurde. Das im Vacuum getrocknete Salz enthielt 42.34 pCt. Brom, entsprechend der Formel  $C_{20}H_{25}BrN_2O_2, 2HBr$ . Auffallend ist nun der Umstand, dass sich dieses Salz vollständig in verdünnter Kalilauge löst mit gelber Farbe; aus dieser Lösung fällt Kohlensäure die bromhaltige Base. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in Aether und scheidet sich beim Verdunsten krystallinisch ab. Ihre schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Da die Base sich in Alkalien löst, so scheint es, als wenn durch die lange dauernde Einwirkung der starken Bromwasserstoffsäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur Addition stattfindet, sondern dass auch das Methyl, welches bekanntlich im Chinin in der Form von Methoxyl am Benzolkern des Chinolinrestes gebunden ist, abgespalten wird. Die weitere Untersuchung dieses alkalilöslichen Additionsproductes wird hoffentlich lehren, ob diese Vermuthung zutrifft. Es sei noch bemerkt, dass die durch dreitägiges Stehen von Chininsalz mit stärkster Bromwasserstoffsäure erhaltene Base sich ebensowenig in Alkali löste, wie das durch mehrwöchentliche Einwirkung von starker Salzsäure gewonnene Hydrochlorchinin.

Versuche, das dem Hydrochlor- und dem Hydrobromchinin entsprechende Chinindibromid darzustellen, sind im Gange.

#### Hydrochlorcinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$ .

Die Anlagerung der Salzsäure an das salzsaure Cinchonin erfolgte unter denselben Bedingungen wie beim salzsauren Chinin. Die Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser das zweifach salzsaure Salz des Additionsproductes in gut ausgebildeten Prismen aus. Das Salz wurde nochmals ans Salzsäure umkrystallisiert und die in Freiheit gesetzte Base aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselbe schmolz bei  $212-213^{\circ}$  und enthielt bei 100<sup>o</sup> getrocknet 10.80 pCt. Chlor (berechnet 10.74 pCt. Chlor für  $C_{19}H_{23}ClN_2O$ ). Nach 10—12stündigem Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Kali und der dreissigfachen Menge Alkohol erwies sich eine Probe der Base chlorfrei. Es schienen sich dabei dieselben Producte gebildet zu haben wie bei Behandlung des Hydrobromcinchonins mit alkoholischem Kali, nämlich Isocinchonin und wenig Cinchonin. Das Hydrochlorcinchonin ist also bestimmt verschieden von dem isomeren Chlorcinchonid Zorn's, welches selbst durch sechsstündiges Erhitzen mit starker alkoholischer Kalilösung durchaus nicht verändert werden soll. Für das nach Zorn's Vorschrift dargestellte Hydrochlorapocinchonin, welches mit dem Chlor-

cinchonid identisch zu sein scheint, fand Hesse den Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ , also stark abweichend von dem unseres Hydrochlorcinchonins ( $212-213^{\circ}$ ).

Hydrobromcinchonin,  $C_{19}H_{23}BrN_2O$ .

20g zweifach bromwasserstoffsäures Cinchonin, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, blieben zwei Tage der Einwirkung von 100 ccm bei  $-17^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt. Beim Verdünnen dieser Lösung mit etwa fünf Volumen Wasser krystallisirte das zweifach bromwasserstoffsäure Salz des Hydrobromcinchonins aus, welches durch zweimaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Bromwasserstoffsäure gereinigt wurde. Die im Vacuum über Schwefelsäure und festem Kali getrocknete Substanz erlitt beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  keinen Gewichtsverlust.

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{23}BrN_2O \cdot 2HBr$
	I.	II.	
Br	44.07	43.93	44.69 pCt.

Analyse II bezieht sich auf ein Präparat, welches durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist erhalten worden war.

Die Eigenschaften dieses Salzes, sowie der freien Base stimmen vollständig überein mit den Angaben, welche Skraup (Ann. 201, S. 324) über das Product mittheilt, welches er durch achtzehnstündiges Erhitzen von Cinchonin mit hochconcentrirter Bromwasserstoffsäure auf  $100^{\circ}$  erhalten hat. Wir stellten eine Probe des Bromcinchonids von Skraup nach dessen Vorschrift dar und fanden dieselbe denn auch identisch mit dem bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Product. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf  $100^{\circ}$  scheint also noch keine Umlagerung in die »Apobase« stattzufinden, wie sie Hesse beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $140-150^{\circ}$  constatirt hat. Nur eine Angabe von Skraup bedarf einer präciseren Fassung; er sagt, dass bei »Behandlung« der Base mit überschüssigem Silberoxyd rasch eine stark alkalische Flüssigkeit entsteht und dass dann sehr bald Zersetzung in braune, humose Flocken und eine faulig riechende Flüssigkeit erfolgt. Aus diesem Verhalten schloss Skraup damals, — vor Hesse's entscheidenden Versuchen —, dass die bromhaltige Base ein quaternäres Ammoniumbromid sei, indem durch das Erhitzen mit Bromwasserstoff eine Methylgruppe aus dem Cinchonin als Brommethyl abgespalten und an das eine der beiden tertiärgebundenen Stickstoffatome angelagert sei.

Wir fanden die Angabe Skraup's bestätigt, wenn wir das Silberoxyd unter Erwärmen einwirken liessen, beobachteten aber, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung eintritt, wie man es nach der mitgetheilten Interpretation der bromhaltigen Base wohl hätte erwarten sollen. Beim Schütteln unseres reinen Hydrobromcinchonins

mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser, sowie einer alkoholischen Lösung der Base mit Silberoxyd liessen sich selbst nach eintägiger Einwirkung nur Spuren von Bromsilber nachweisen und das Filtrat reagirte nur sehr schwach alkalisch. Ebenso verhielt sich die nach Skraup's Verfahren von uns dargestellte Base. Kocht man aber das in Wasser suspendirte Hydrobromcinchonin mit Silberoxyd, so findet reichliche Bildung von Bromsilber und Abscheidung von metallischem Silber statt, und es destillirt in geringer Menge eine organische Base über von eigenthümlichem, an Acetamid und Piperidin erinnerndem Geruch. Derselbe Geruch tritt auf, wenn man das Hydrobromcinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder Braunstein (unter Zusatz von etwas Silbersulfat) kocht und nachher mit Alkali übersättigt. Die bei diesen Zersetzungen gebildeten Producte haben wir noch nicht eingehender untersucht; wir wollen nur erwähnen, dass bei der Oxydation des Hydrobromids mit Braunstein und Schwefelsäure sich Cinchoninsäure nachweisen liess.

Wir haben constatirt, dass cinchotinfreies Cinchonin ebenso leicht, schon nach sehr kurzer Zeit, die stark concentrirte Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur anlagert wie das gewöhnliche Cinchonin des Handels und dass ferner unter denselben Bedingungen aus Cinchotin, auch nach mehrtägigem Stehen, blos Spuren einer bromhaltigen Base entstehen.

#### Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$ .

10 g zweifach bromwasserstoffsäures Hydrobromcinchonin wurden mit 20 g Kali und 300 ccm absoluten Alkohols etwa zwölf Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis sich eine Probe der Base bromfrei erwies. Nachdem die grösste Menge des Alkohols abdestillirt war, wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und mit reinem Aether ausgeschüttelt. Es blieb dabei ziemlich viel regenerirtes Cinchonin zurück, von welchem eine weitere Menge aus der filtrirten ätherischen Lösung beim Stehen über festem Kali sowie beim Einengen auskrystallisirte; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Cinchonin gereinigt und zeigte dann annähernd den Schmelzpunkt der reinen Base. Da aus der ätherischen Mutterlauge des Cinchonins nichts mehr krystallisiren wollte, so wurde die Base, welche nach Abdampfen des Aethers harzig zurückblieb, in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt. Dasselbe ist in kalter wässriger Chlorzinklösung schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in farblosen schönen Nadelchen. Die aus diesem Salz durch überschüssige Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde in Aether aufgenommen und drei Mal aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei  $125 - 127^{\circ}$  blieb. Die im Vacuum getrocknete aschen- und bromfreie Base verlor bei  $100^{\circ}$  nichts an Gewicht. Der

Analyse zufolge besitzt sie dieselbe Zusammensetzung wie das Cinchonin und, da sie bestimmt verschieden ist sowohl vom Cinchonin sowie von den bisher bekannten Isomeren desselben, so wollen wir dieselbe Isocinchonin nennen.

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O$
	I.	II.	
C	77.60	77.50	77.55 pCt.
H	7.72	7.70	7.48 „

Eine Probe der analytischen Base wurde in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt, welches im Capillarrohr erhitzt unter vorherigen Sintern gegen 260—262° schmolz. Dasselbe erlitt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen auf 125° keinen Gewichtsverlust. Es enthielt 28.26 pCt. Chlor, in fast vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O, 2HCl, ZnCl_2$ .

Das Isocinchonin ist zum Unterschied von Cinchonin sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigäther; in Ligroin löst es sich schwierig, in Wasser kaum. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es. Mit überschüssigen Säuren bildet das Isocinchonin meist leicht lösliche Salze, auch mit Weinsäure. Kleinere Mengen der Base verflüchtigten sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Die Ausbeute an Isocinchonin betrug etwa 2 g aus 10 g zweifach bromwasserstoffsäurem Hydrobromcinchonin, während gleichzeitig etwa 1.5 g Cinchonin regenerirt wurden.

#### Hydrobromcinchen, $C_{19}H_{21}BrN_2$ .

5 g Cinchen wurden in 50 ccm Bromwasserstoffsäure gelöst, welche unter Kühlen im Eiskochsalzgemisch gesättigt worden war. Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und die Base mit reinem Aether aufgenommen. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten des Aethers das Additionsproduct in messbaren Krystallen. Der Schmelzpunkt bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether unscharf. Die Analyse zweier im Vacuum getrockneten Präparate, von welchen I bei 112 bis 121°, II, welches noch zwei Mal aus Aether umkrystallisirt war, bei 105—116° schmolz, gaben unter sich wie mit der Formel  $C_{19}H_{21}BrN_2$  übereinstimmende Resultate.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Br	22.16	22.38	22.40 pCt.

Hrn. Dr. W. Muthmann verdanken wir die folgenden Angaben über die von ihm gemessenen Krystalle des Hydrobromchinens: »Das-

selbe gehört dem monosymmetrischen System an und ist isomorph mit dem  $\alpha$ -Cinchendibromid (Schmelzpunkt  $113^{\circ}$ ), das Axenverhältniss ist

$$a : b : c = 0.85412 : 1 : 0.82801; \beta = 63^{\circ} 7';$$

der Habitus und die beobachteten Flächen sind genau wie bei dem  $\alpha$ -Cinchendibromid:

	Gemessen	Berechnet
(100):(110)	$37^{\circ} 18'$	—
(100):(011)	$68^{\circ} 40'$	—
( $\bar{1}00$ ):( $\bar{1}11$ )	$65^{\circ} 56'$	—
(110):( $\bar{1}11$ )	$88^{\circ} 41'$	$88^{\circ} 22'$
(011):( $0\bar{1}1$ )	$72^{\circ} 40'$	$72^{\circ} 53'$

Die Axenebene ist die Symmetrieebene, wie bei dem  $\alpha$ -Cinchendibromid; doch tritt durch (100) keine Axe aus.«

Das Hydrobromcinchen löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther, schwer in Ligroin. In überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Weinsäure löst es sich mit Leichtigkeit. Das salzsaure Chlorzink-Doppelsalz krystallisirt gut.

Ein Versuch, das Hydrobromcinchonin durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf eine erwärmte Lösung von getrocknetem salzsauren Cinchonin in Chloroform darzustellen, hatte nicht das erwartete Resultat. Wir konnten nur die Bildung von Cinchonindibromid constatiren, welches durch überschüssige verdünnte Bromwasserstoffsäure gefällt und dann aus dem bromwasserstoffsäuren Salz in Freiheit gesetzt, aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisirt und schliesslich in Dehydrocinchonin (Schmelzpunkt  $202-204^{\circ}$ ) übergeführt wurde. Das Cinchonindibromid war dabei offenbar in Folge einer Dissociation des Phosphorpentabromids entstanden, worauf auch die rothe Färbung hindeutete, welche die Chloroformlösung beim Erwärmen des Gemisches annahm.

Da Cinchonin mit Leichtigkeit ein Molekül Halogenwasserstoff oder zwei Atome Brom addirt und das Cinchen aus dem Cinchonin durch Abspaltung von einem Atom Wasserstoff und einem Hydroxyl entsteht, so sollte man denken, dass es möglich sein müsse, an das Cinchen zwei Moleküle Halogenwasserstoff oder vier Atome Brom zu addiren. Indessen ist uns dies bisher nicht gelungen. Bei Behandlung von  $\beta$ -Cinchendibromid mit Brom in Chloroform-Lösung schied sich nur ein Perbromid ab, aus welchem nach Behandlung mit Natriumbisulfit wieder die unveränderte Base gewonnen werden konnte. Durch Erhitzen von Cinchen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf  $100^{\circ}$  im geschlossenen Rohr wurde zwar ein von letzterer Base verschiedenes Product erhalten, welches wir indessen nicht krystallisirt er-

halten konnten, und welches, einer Analyse des bei 100° getrockneten Aether-Rückstandes zufolge, noch etwas weniger Brom enthielt, als dem Hydrobromcinchonin entspricht. Ebenso wie Bromwasserstoff lagert sich auch concentrirteste Chlor- und Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur an die Salze des Cinchens an. Ob in ersterem Falle vielleicht Cinchonin- oder Cinchonidinchlorid entsteht, haben wir noch nicht entscheiden können.

#### Hydrobromdehydrocinchonin, $C_{19}H_{21}BrN_2O$ .

Nach achttägigem Stehn von Dehydrocinchonin mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure wurde die Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser versetzt, wodurch das Salz des Additionsproductes in schönen Krystallen ausgeschieden wird. Um dasselbe von etwa unverändertem Dehydrocinchonin zu befreien, krystallisirten wir das Salz zwei Mal aus überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure um, setzten dann die Base in Freiheit und erhielten dieselbe durch Ausspritzen aus heissem Alkohol mit Wasser in wasserfreien Krystallen, welche bei ungefähr 235° unter vorheriger Bräunung schmolzen. Dieselben enthielten 21.60 pCt. Brom, während die Formel  $C_{19}H_{21}BrN_2O$  21.45 pCt. verlangt.

Man kann diese Verbindung natürlich auch als Monobromcinchonin auffassen, indessen scheint uns der oben gewählte Name zweckmässiger, weil er sofort an die Bildungsweise derselben erinnert.

Wir haben versucht, das diesem Hydrobromdehydrocinchonin entsprechende Dehydrocinchonindibromid (Debromcinchonin) darzustellen durch Einwirkung von Brom auf Dehydrocinchonin in Chloroformlösung. Bisher ist es uns aber nur gelungen, aus dem Reactionsproduct eine aus Chloroform schön krystallisirende farblose Base vom Schmelzpunkt 228° zu isoliren, welche keinesfalls das gesuchte Dibromid ist, sondern annähernd die Zusammensetzung eines Monobromdehydrocinchonin besitzt. Die vier Mal aus Chloroform umkrystallisirte Base gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}BrN_2O$
C	62.34	61.46 pCt.
H	5.35	5.12   >
Br	20.98	21.56   >

Daneben bilden sich viel schmierige Producte.

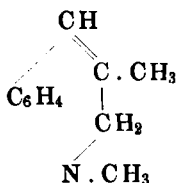
Schliesslich sei noch über einige Versuche berichtet, die wir anstellten, um uns über das Verhalten von synthetisch dargestellten Pyridinderivaten gegen starke Halogenwasserstoffsäuren zu orientiren.

Pyridin und Chinolin, welche Wasserstoff ja bekanntlich leicht addiren, hatten selbst nach achttägigem Stehn mit der zehnfachen Menge bei —17° gesättigtem Bromwasserstoff nur Spuren einer halogen-

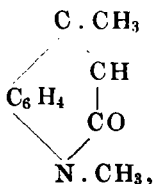
haltigen Base gebildet. Dasselbe war der Fall nach mehrstündigem Erhitzen derselben Lösungen im zugeschmolzenen Rohr auf  $140^{\circ}$ . Immer liessen sich durch vorsichtiges Uebersättigen der unter Abkühlen verdünnten sauren Lösungen mit kohlensaurem Ammoniak durch Ausschütteln mit Aether die unveränderten Basen wiedergewinnen, welche nur Spuren von Brom enthielten.

Wie zu erwarten war, addiren weder Tetrahydrochinolin noch Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff. Wichtiger schien es uns, zu erfahren, wie sich im Pyridinkern theilweise hydrirte Basen verhalten würden. Das amorphe, feste, schwach basische Reductionsproduct<sup>1)</sup> des Chinolins, welches man vielleicht als ein derartiges Derivat, als ein Tetrahydrodichinolin auffassen kann, addirt in der Kälte nicht.

E. Fischer und A. Steche<sup>2)</sup> haben vor Kurzem durch Erhitzen von Methylketol mit Jodmethyl auf  $100^{\circ}$  eine tertiäre Base  $C_{11}H_{15}N$  erhalten, welche bei Reduction mit Zinn und Salzsäure zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und dabei in ein Dimethyltetrahydrochinolin übergeht. Die Base  $C_{11}H_{15}N$  ist also höchst wahrscheinlich ein im Pyridinkern theilweise hydrirtes Chinolinderivat, welchem den genannten Forschern zufolge die Formel zukommt:



Eine Probe dieser Base  $C_{11}H_{15}N$ , welche wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Emil Fischer verdanken, gab sowohl bei mehrtägigem Stehen mit bei  $-17^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure als auch bei mehrstündigem Erhitzen derselben Lösung im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$  nur Spuren einer bromhaltigen Base. Ebenso verhielt sich bei mehrtägigem Stehen mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure das Methyllepidon<sup>3)</sup>



<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte XIV, 99.

<sup>2)</sup> E. Fischer und A. Steche, diese Berichte XX, 818 und 2199.

<sup>3)</sup> L. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 104.



von welchem Hr. Dr. Knorr uns eine Probe mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit zur Verfügung stellte.

Durchaus verschieden von diesen synthetisch dargestellten Pyridin- und Chinolinderivaten verhalten sich nun die China-Alkaloïde.

Chinin, Cinchonin, Cinchen und Dehydrocinchonin addiren mit Leichtigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein Molekül Brom-, resp. Chlorwasserstoffsäure. Ebenso leicht gehen bei Behandlung mit Brom das Cinchonin, Cinchen und Chinen in die den Halogenwasserstoffadditionsproducten entsprechenden Dibromide über.

Dieses Verhalten scheint uns dazu angethan, einen kleinen Beitrag zur Beurtheilung der Constitution des Chinins und Cinchonins beizusteuern. Das Cinchonin liefert<sup>1)</sup> bei Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure etwa 50.4 pCt. Cinchoninsäure (Py-3-Chinolincarbonsäure), also nahezu diejenige Menge, welche bei Annahme eines Chinolinrestes erwartet werden kann (Theorie 58.8 pCt.).

Es ist daher wenig wahrscheinlich, dass dieser Chinolinrest im Benzol- oder im Pyridinkern hydriert ist, da er sonst schwerlich bei Oxydation mit Chromsäure eine fast quantitativ zu nennende Ausbeute an Chinolincarbonsäure geben würde. Da nun Chinolin unter denselben Bedingungen kaum Bromwasserstoff addirt, unter welehen dies beim Cinchonin der Fall ist, so muss man annehmen, dass diese Anlagerung in dem Atomcomplex  $C_{10}H_{16}NO$  stattfindet, welcher sich ausserhalb des die Cinchoninsäure liefernden Chinolinrestes befindet. Dafür spricht auch die Beobachtung, dass Hydrobromcinchonin bei Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Cinchoninsäure giebt und dass aus Cinchonindibromid beim Erwärmen mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure dieselbe Säure in guter Ausbeute entsteht<sup>2)</sup>.

Da Skraup<sup>3)</sup> durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung reichliche Mengen einer methoxylierten Chinolincarbonsäure, der sogenannten Chininsäure, erhielt, so dürfte auch das Chinin diesen Chinolinkern kaum in hydrierter Form enthalten; die Halogenwasserstoffsäuren würden also im Hydrochlor- und Hydrobromchinin ebenfalls an dem andern Rest  $C_{10}H_{16}NO$  angelagert sein.

Chinin und Cinchonin enthalten also ausser einem nicht hydrierten Chinolinrest einen Atomcomplex  $C_{10}H_{16}NO$ , welcher in beiden Fällen derselbe zu sein scheint und welcher sich wie eine ungesättigte fette Verbindung verhält. In demselben muss wenigstens eine doppelte Bindung vorkommen. Sollten sich die beiden Modificationen des Cin-

<sup>1)</sup> Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 298.

<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte XVII, 1996.

<sup>3)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte II, 590.

chonindibromids wirklich als chemisch verschieden erweisen, so würde damit die Existenz zweier Doppelbindungen wahrscheinlich werden.

Aus dem Verhalten des Apocinchens und seiner Derivate geht nun ferner hervor, dass in den China-Alkaloïden ausserhalb des Chinolinrestes noch ein zweiter aromatischer Rest vorhanden ist. Theilweise hydrierte aromatische Verbindungen verhalten sich nun, wie v. Baeyer<sup>1)</sup> bei den Hydrophthalsäuren nachgewiesen hat, wie ungesättigte Verbindungen der Fettreihe, sofern sie ebenso leicht Brom addiren. Man könnte hiernach annehmen, dass der zweite Benzolrest im Chinin und Cinchonin in theilweiser hydrierter Form enthalten ist, worauf auch sonst manche Beobachtungen hindeuten.

Indessen reicht augenblicklich das thatsächliche Material noch nicht aus zur Entscheidung der Frage, ob in den China-Alkaloïden die jedenfalls vorhandene, ausserhalb des Chinolinrestes befindliche, leicht sprengbare Doppelbindung einem ungesättigten Rest der Fettreihe oder, was uns wahrscheinlicher dünkt, einem theilweise hydrierten Benzolkern angehört.

Hrn. Karl Bernhart, der uns bei den beschriebenen Versuchen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

München, den 12. August 1887.

### 531. G. Eigel: Beitrag zur Kenntniss der Paracumarsäure.

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCLXXXVII.]

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 25. Juli.)

W. Will<sup>2)</sup> hat aus dem Naringenin durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure erhalten, welche er als Paracumarsäure entsprach. Es war wünschenswerth die aus dem Glykosid gewonnene Säure und ihre Derivate mit Paracumarsäure und deren Derivaten anderen Ursprungs zu vergleichen.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Will habe ich eine grössere Menge Paracumarsäure dargestellt, dabei die Methoden der Darstellung dieses Körpers, welche bis jetzt bekannt geworden sind, näher studirt

<sup>1)</sup> von Baeyer, diese Berichte XIX, 1804. — Vergleiche auch das analoge Verhalten des Dihydronaphtalins gegen Brom (Bamberger und Lotter, diese Berichte XX, 1705).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1311; XX. 294.