

Eisessig bildete letztere weisse Nadeln vom Schmp. 250°. Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{16}H_{10}O_4$		Gefunden		
C	72.17	71.07	71.60	71.58 pCt.
H	3.75	4.14	3.98	4.02 »
O	24.08	—	—	— »

Der Körper ist also aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Phenyl-essigsäureanhydrid durch gleichzeitigen Austritt von Kohlensäure und Wasser entstanden. Mit dem oben beschriebenen Anhydrid der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure ist die Verbindung aber nicht identisch, wie das Verhalten gegen alkoholische Kalilauge zeigt. Hierbei entsteht eine bräunlich gefärbte Säure vom Schmp. 196°, deren völlige Reinigung bei der geringen Menge verfügbarer Substanz nicht gelang. Die Analysen ergaben:

Ber für $C_{16}H_{12}O_5$		Gefunden		
C	67.60	68.54	68.24	pCt.
H	4.22	4.16	4.22	»
O	28.18	—	—	»

Die Säure ist also vielleicht mit der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure isomer.

458. Ed. Lippmann und F. Fleissner: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und Cinchonin. .

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 15. August.)

Dieselbe erfolgt auf Chinin analog jener von Brom- und Chlorwasserstoffsäure, wie wir in den Monatsheften¹⁾ bereits berichtet haben, indem sich zuerst das Hydrojodchininjodhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$, bildet, welches mit Ammon 2 Moleküle Säure abspaltet und in das Hydrojodchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$, übergeht.

Diese letztere Verbindung gab mit alkoholischem Kali gekocht Isochinin, dessen Eigenschaften, Darstellung etc. wir ausführlich ebendasselbst beschrieben haben.

Wir haben in der letzten Zeit eine vortheilhaftere Darstellung dieser Base durch Erhitzen des Hydrojodchininjodhydrats mit Wasser

¹⁾ Juliheft 1891.

unter Druck bei 150—160° gefunden. Man erhitzt die Röhren etwa 6 Stunden, hierbei löst sich das Trijodid allmählich auf, so dass beim Erkalten und Oeffnen der Röhren deren schwach gelblich gefärbter Inhalt klar bleibt.

Lässt man diese Lösung zu Ammon fließen, schüttelt mit viel Aether aus, trocknet diesen kurze Zeit mit Kalihydrat, so scheiden sich bald Kryställchen aus, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether auszeichnen. Durch Abdestilliren des letzteren auf ein Drittel können noch weitere Mengen gewonnen werden.

Die so erhaltene Base zeigt sich in jeder Beziehung identisch mit dem Isochinin. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 180° C., während unsere frühere, in obenerwähnter Abhandlung gemachte Angabe sich auf ein aus verdünntem Weingeist umkrystallisirtes Präparat bezog, welches sich erst bei 185—186° verflüssigte. Das mit Aetzkali entjodete Product schmolz nach wiederholtem Reinigen aus Aether bei 181° C., welcher Umstand früher nicht erwähnt wurde.

0.1518 g gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0.4102 g Kohlensäure und 0.098 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$
C	73.69	74.07 pCt.
H	7.17	7.40 »

Die ätherische Mutterlauge wurde in der Weise geprüft, dass dieselbe eingeengt und mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wurde. Es schied sich ein Sulfat aus, welches wiederholt aus Wasser umkrystallisirt durch seinen Habitus und seine Schwerlöslichkeit als Chinin erkannt wurde.

Die Ausbeute an Isochinin nach der oben beschriebenen, leicht durchführbaren Methode scheint günstiger zu sein als bei der mittelst alkoholischen Kalis erfolgten Entjodung, indem die Bildung harziger unerquicklicher Nebenproducte in geringerer Menge hier erfolgt.

In ähnlicher Weise wie beim Chinin erfolgt die Anlagerung von Jodwasserstoff an Cinchonin.

Trägt man in auf dem Wasserbade erwärmte rauchende Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.7—1.8 langsam reines schwefelsäurefreies Cinchonin ein, so erfolgt bereits beim Eintragen, wie später beim Erkalten die Bildung eines schweren, krystallinischen Niederschlages, der zur Entfernung von unverändertem Cinchoninjodhydrat mit Weingeist gewaschen wurde. Derselbe ist

Hydrojodcinchoninjodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$.

Kleine glänzende Prismen von hellgelber Farbe, die in kaltem Wasser schwer, in heissem hinreichend leicht löslich sind, um aus diesem Mittel umkrystallisirt zu werden. Alkohol hingegen löst wenig.

Bei einer Schmelzpunktbestimmung dieser Krystalle beginnen dieselben sich bei 215° C. zu zersetzen, welche Zersetzung unter Aufbrausen bei 220° C. beendigt ist.

0.313 g lieferten mit Silbernitrat und Salpetersäure zersetzt 0.3223 g Jodsilber.

0.3286 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.4044 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O, 3HJ$
J	55.64	56.2 pCt.
C	33.54	33.62 »
H	4.24	3.7 »

Mit verdünntem Ammon bei schwachem Erwärmen digerirt, werden 2 Moleküle Jodwasserstoff entzogen und es entsteht

Hydrojodcinchonin in amorpher Form.

Diese Base ist in Aether sehr schwer, in heissem Weingeist leichter löslich, weshalb sie aus diesem letzteren umkrystallisirt wurde. Feine seidenglänzende Nadeln, die sich bei 158—160° zersetzen.

0.4437 g lieferten nach der Zersetzung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber 0.215 g Jodsilber und 0.0105 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2OHJ$
J	28.96	30.08 pCt.

Das Chlorhydrat des Hydrojodcinchonins zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in salzsäurehaltigem kaltem Wasser aus und krystallisirt in Nadelchen.

Chloroplatinat.

Dasselbe bildet einen flockigen gelben Niederschlag, der entsteht, wenn man eine kalte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid fällt. Derselbe wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und abgesaugt. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei.

0.4552 g hinterliessen gegläht 0.107 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2OHJ + PtCl_6H_2$
Pt	23.5	23.38 pCt.

Versuche, welche die Entjodung des Hydrojodcinchoninjodhydrats durch Erhitzen mit Wasser unter Druck zum Gegenstand hatten, zeigten, dass hierbei Cinchonin, welches an seiner Schwerlöslichkeit in Aether und seinem Schmelzpunkt erkannt wurde, regenerirt wird. Ob die in der ätherischen Mutterlauge enthaltene Base identisch ist mit König's Isocinchonin, ebenso das Verhalten von Cinchonin gegen Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur unter Druck soll weiteren Versuchen vorbehalten werden.