

Es war also der dem nicht krystallisirenden Sulfamid zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff das von Jacobsen dargestellte Aethylorthoxyloyl $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{C_2H_5}$. Nach dessen Angabe schmilzt das Sulfamid in reinem Zustande bei 126° , scheidet sich aber aus Weingeist zunächst ölig ab.

Das Aethylorthoxyloyl muss also, da vom Metaxyloyl ausgegangen wurde, seine Entstehung der umlagernden Wirkung des Aluminiumchlorids verdanken.

226. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Ueber Halogenderivate der China-Alkaloide.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. April.)

Frühere Versuche von Zorn, Skraup, Hesse, sowie von uns haben das allgemeine Resultat ergeben, dass die China-Alkaloide sich mit Halogenwasserstoffsäuren stärkster Concentration vereinigen zu zweifach sauren Salzen halogenhaltiger Basen, welche sich von den ursprünglichen Alkaloiden durch den Mehrgehalt der Elemente von einem Molekül Halogenwasserstoff unterscheiden. So giebt z. B. Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, mit stärkster Bromwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur das zweifach bromwasserstoffsäure Salz des Hydrobromcinchonins, $C_{19}H_{23}BrN_2O, 2HBr$. Ferner hatten wir gezeigt, dass Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, sowie die beiden »Anhydrobasen« des Cinchonins und Chinins, das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ und das Chinin $C_{20}H_{23}N_2O$, bei geeigneter Behandlung mit Brom zweisäurige, farblose Basen, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, resp. $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ und $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$ liefern, welche zwei Atome Brom an Kohlenstoff gebunden enthalten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali gaben diese »Dibromide« zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und gingen in halogenfreie, wasserstoffärmere »Dehydrobasen« über.

In neuester Zeit sind nun von verschiedenen Seiten Arbeiten über Additionsproducte von Chinabasen mit Halogenwasserstoffsäuren publicirt oder angekündigt worden. Es dürfte daher den in dieser Richtung arbeitenden Fachgenossen die Mittheilung einiger Ergänzungen und Nachträge zu unseren früheren Abhandlungen¹⁾ über Additionsproducte von China-Alkaloiden nicht unwillkommen sein.

¹⁾ Comstock und Koenigs, diese Berichte XIX, 2853 und XX, 2510.

Cinchonindibromide, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

Wie schon früher berichtet wurde, scheinen beim Bromiren des Cinchonins in einem Gemisch von Sprit und Chloroform zwei isomere Dibromide zu entstehen, welche beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff dasselbe Dehydrocinchonin, $C_{19}H_{20}N_2O$, liefern. Die beiden Dibromide zeigen verschiedene Löslichkeit der Salze, namentlich aber unterscheiden sie sich von einander dadurch, dass das eine (α) ein Molekül Krystallwasser enthält, während die β -Verbindung unter denselben Bedingungen immer wasserfrei krystallisiert.

Herrn D. Muthmann verdanken wir die folgenden Angaben über die krystallographischen Verhältnisse dieser beiden Basen.

»Das α -Cinchonindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$) krystallisiert in schönen rhombischen Pyramiden, an denen manchmal die Basis auftritt. Die Krystalle zeigen ziemlich starke Doppelbrechung. Auslöschung parallel und senkrecht zu den Basiskanten.«

» β -Cinchonindibromid ($C_{19}H_{22}Br_2N_2O$) bildet lanzettförmige Blättchen, die sich oft zu sternförmigen Gruppen vereinigen. Doppelbrechung schwach, Auslöschungsrichtung parallel und senkrecht zur Längsrichtung.«

Um zu sehen, ob die beiden Cinchonindibromide fähig sind, noch 1 Molekül Bromwasserstoff zu addiren, ob also das Cinchonin zwei doppelte (resp. eine dreifache) Bindungen enthält, wurden je 2 Gramm der α - und der β -Verbindung in 20 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) gelöst, die Lösung bei -17° mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 6 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. In einem zweiten Versuch wurden die ebenso hergestellten Lösungen der beiden Cinchonindibromide in stärkster Bromwasserstoffsäure 8 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. In keinem Falle hatte die Bildung einer Base $C_{19}H_{23}Br_3N_2O$ stattgefunden. Es liessen sich durch Fällen der stark verdünnten sauren Lösungen mit Ammoniak unter sorgfältiger Kühlung und Umkrystallisiren der Niederschläge aus einem Gemisch von Chloroform und Sprit lediglich Basen erhalten, welche bei 100° getrocknet, sehr annähernd den Brom-Gehalt von Cinchonindibromid (ber. 35.24 pCt. Br.) besaßen. Die α -Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff behandelt, enthielt 34.89 pCt. Brom, die mit Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzte α -Base 34.72 pCt. Brom. In der β -Verbindung, welche denselben Bedingungen ausgesetzt worden war, wurden 34.96 pCt. resp. 35.01 pCt. Brom gefunden.

Die beiden Cinchonindibromide vermögen also selbst bei 100° kein Molekül Bromwasserstoff mehr an Kohlenstoff zu addiren.

Durchaus ähnlich verhalten sich nach den früheren Angaben von Zorn¹⁾, Hesse²⁾, Skraup³⁾ und Julius⁴⁾ die Additionsproducte, welche beim Erhitzen der China-Alkaloide mit stärkster Salzsäure auf 140 — 150° oder mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure auf 100° entstehen. Trotz der erhöhten Temperatur, welche bei der Darstellung dieser Verbindungen in Anwendung kam, konnte in keinem Falle die Bildung einer Base beobachtet werden, welche mehr als ein Atom Halogen enthalten hätte. Um so auffallender sind die Resultate, welche neuerdings Skraup⁵⁾ und seine Mitarbeiter Schubert und Pum durch Behandlung einiger China-Alkaloide mit stärkster Jodwasserstoffsäure erhalten haben. Danach sollen Cinchonin und Chinidin — und etwas weniger leicht auch das Chinin — in Basen übergehen, welche die Elemente von zwei Molekülen Jodwasserstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten. Zu einem völlig abweichenden Resultat sind Lippmann und Fleissner⁶⁾ beim Cinchonin gelangt, welches nach den Angaben dieser Forscher nur ein Molekül Jodwasserstoff an Kohlenstoff anzulagern vermag.

Auf Grund seiner umfassenden Versuche über die Additions- und Oxydationsproducte der China-Alkaloide kommt Skraup zu der Schlussfolgerung, dass die von mir früher gemachte Annahme eines hydrirten Chinolinrestes in diesen Pflanzenbasen wenig Wahrscheinlichkeit habe.

Ich möchte mir daher erlauben, an dieser Stelle eine Modification meiner früheren Ansicht über die Constitution der sog. »zweiten Reste« in den Chinabasen einzuschalten, eine Modification, welche unseren heutigen erweiterten Kenntnissen vielleicht besser entsprechen dürfte als die frühere Annahme. Unter den zweiten Resten versteht man bekanntlich die Atomcomplexe $(C_{10}H_{16}NO)'$, welche im Cinchonin und Cinchonidin mit dem Chinolinrest $(C_9H_6N)'$, im Chinin und Chinidin mit dem *p*-Methoxychinolinrest $(CH_3O.C_9H_5N)'$ verbunden sind. Aus diesen Atomgruppen entsteht unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Schmelzen der China-Alkaloide mit Alkalien β -Aethylpyridin; dieselbe Base erhielt Skraup auch durch Destillation von Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$, mit Zinkstaub. Das Cincholoipon entdeckte Skraup unter den Producten, welche bei Oxydation der Chinabasen

¹⁾ Zorn, Journ. für prakt. Chem. (N. F.), Bd. VIII, 279.

²⁾ Hesse, Ann. Chem. Pharm. 174, 340 und 205, 314.

³⁾ Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 324.

⁴⁾ P. Julius, Wiener Monatsh. VI, 750.

⁵⁾ Skraup, Wiener Monatsh. XII, 431. — Pum, ib. XII, 582. — Schubert und Skraup, ib. XII, 667.

⁶⁾ Wiener Monatsh. XII, 661.

mit Chromsäure neben der Carbonsäure des Chinolins, resp. *p*-Methoxychinolins entstehen. Dieselben Reste ($C_{10}H_{16}NO$) können andererseits aber auch, nachdem sie durch successive Behandlung mit Phosphor-pentachlorid und mit alkoholischem Kali die Elemente von einem Molekül Wasser verloren haben, durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in ein Benzolderivat ($C_{10}H_{12}.OH$) übergehen, wie die Bildung und die Eigenschaften des Apocinchens und Apochinens beweisen. Auf Grund dieser beiden total verschiedenen Spaltungen hatte ich angenommen, dass in den beiden wahrscheinlich unter einander isomeren Atomcomplexen ($C_{10}H_{16}NO$), welche im Chinin und im Cinchonin vorhanden sind, sowohl ein Pyridin- wie ein Benzolrest enthalten sei. Die einzige früher bekannte Combination dieser beiden Reste, welche die disponible Zahl von 10 Kohlenstoff-Atomen nicht überschreitet, war das Chinolin. Die grosse Zahl der vorhandenen Wasserstoff-Atome führte dann ohne Weiteres zur Annahme eines sowohl im Benzol- wie im Pyridinkern hydrirten Chinolins, womit auch die geringere Beständigkeit der zweiten Reste der Chinabasen übereinstimmte. Schwer zu deuten blieb aber auch dann noch die Abspaltung von Ammoniak, welche in so auffallend leichter Weise durch Kochen der Anhydrobasen Cinchen und Chinen mit Bromwasserstoff erfolgt, während das Piperidin, sowie die bisher bekannten Hydrochinoline ihren Stickstoff viel fester gebunden enthalten. Seitdem wir nun durch Merling's¹⁾ schöne Arbeiten im Tropin und Ecgonin eine neue und weniger beständige Combinationsform eines hydrirten Pyridin-Ringes mit einem hydrirten Benzolrest kennen gelernt haben, scheint es mir sehr wohl möglich, dass den zweiten Resten ($C_{10}H_{16}NO$) in den China-Alkaloïden ein ähnlich constituirtes gemischtes und hydrirtes Ringsystem zu Grunde liegt wie dem Tropin und Ecgonin. Dasselbe unterscheidet sich von den bisher bekannten hydrirten Chinolinen wesentlich durch die geringere Festigkeit des Benzol- und Pyridin-ringes. Je nach den Bedingungen wird bekanntlich beim Tropin und Ecgonin das eine Mal der Hydrobenzol-, das andere Mal der Hydro-pyridin-Ring gesprengt. Ersteres findet z. B. statt bei der Oxydation des Tropins und Ecgonins mit schwefelsaurer Chromsäure-Lösung unter Bildung der Tropinsäure, $C_8H_{13}NO_4$, welche Merling als eine Dicarbonsäure des am Stickstoff methylirten Piperidins, $C_5H_{10}N(CH_3)$, auffasst. Genau unter denselben Bedingungen liefern nun nach Skraup's²⁾ schönen Untersuchungen die China-Alkaloïde neben andern Oxydationsproducten die Cincholoiponsäure. Dieselbe ist nicht nur isomer mit der Tropinsäure, sondern sie würde nach Skraup auch eine ähnliche Constitution besitzen, da sie als eine Dicarbon-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3108.

²⁾ Wiener Monatsh. IX, 783; X, 39 und 220.

säure eines Homologen des Piperidins, des Pipekolins, $\text{CH}_3 \text{C}_5 \text{H}_9 \text{NH}$, angesprochen wird.

Andererseits haben Einhorn¹⁾ und Eichengrün das durch Abspaltung von Wasser aus dem Ecgonin entstehende Anhydroecgonin mit auffallender Leichtigkeit unter Sprengung des Hydropyridinringes in Methylamin und eine stickstofffreie aromatische Verbindung, den Dihydrobenzaldehyd, spalten können, indem sie Dibromanhydroecgonin mit Sodalösung erwärmten. Eine ähnlich glatte Spaltung: Loslösung von Ammoniak und Bildung einer aromatischen Verbindung findet nun auch statt, wenn man die dem Anhydroecgonin entsprechenden Anhydrobasen der China-Alkaloide mit Bromwasserstoffsäure kocht. — Weitere Anhaltspunkte zur Prüfung und näheren Präcisirung der vorstehend skizzirten Hypothese über die Constitution der Chinabasen hoffe ich durch das Studium der Spaltung²⁾ des Cinchens und Chinens durch verdünnte Essigsäure, sowie durch den weiteren Abbau des Apocinchens zu erhalten, womit ich zur Zeit beschäftigt bin.

Die Einwirkung von Chlor auf Cinchonin ist schon 1849 von Laurent³⁾ studirt worden. Er leitete Chlor durch eine warme concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin und erhielt so ein Dichlorcinchonin, welches aus Alkohol krystallisirte und schwer lösliche zweifach saure Salze mit Salzsäure und Salpetersäure bildete. Dieselben Eigenschaften besitzt die Base, welche wir beim Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Cinchonin in Salzsäure unter Abkühlen erhielten. Dieselbe wird am besten durch Ueberführung in das schwer lösliche saure salpetersaure Salz gereinigt. Die Base scheidet sich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in farblosen Krystallen ab. Sie besitzt, ebenso wie viele Halogenderivate der Cbinabasen, keinen scharfen Schmelzpunkt, da beim Erhitzen allmählich Zersetzung stattfindet. Erwärmt man die Base langsam im Capillar-Röhrchen, so schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung bei 202--204°, bei raschem Erhitzen schmilzt sie erst bei 220 oder gar erst bei 230°. Die aus Alkohol umkrystallisirte, bei 110° getrocknete Base enthielt 19.24 pCt. Chlor (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ 19.45 pCt.). Beim Kochen mit äthylalkoholischem Kali spaltet sie nur sehr langsam und unvollständig Salzsäure ab, rascher dagegen, wenn man statt Aethyl-, Amylalkohol verwendet. Dabei wurde eine aus Alkohol krystallisirte Base erhalten, welche nur mehr Spuren von Chlor enthielt, bei 203—205° schmolz, und welche also wahrscheinlich Dehydro-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2870.

²⁾ Koenigs, diese Berichte XXIII, 2669.

³⁾ Laurent, Ann. Chem. Pharm. 69, 9.

cinchonin war. Indessen müssen wir es einstweilen noch dahingestellt lassen, ob die durch Behandlung von Cinchonin mit Chlor entstehende Base ein Dichlor-Substitutions- oder Additionsproduct ist. Aehnliches gilt von dem

Dehydrocinchonindibromid, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ (oder $C_{19}H_{18}Br_2N_2O?$)

Das Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_2O$ hatten wir durch Kochen der Cinchonindibromide mit alkoholischem Kali erhalten. Zur Darstellung des Dibromids lösten wir das salzsaure Salz des Dehydrocinchonins in etwa der fünfzehnfachen Menge einer Mischung von 3 Theilen Chloroform und 1 Theil Sprit und fügten dazu unter Abkühlen auf 0° allmählich die äquimoleculare Menge Brom, in ca. 8 Theilen Chloroform gelöst, hinzu. Nachdem die Mischung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade abdestillirt.

Der Rückstand, aus welchem sich salzsaures Salz zum Theil ausgeschieden hatte, wurde in Wasser gelöst und die Base in der Kälte durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie fällt in festem amorphen Zustande aus. Zur Reinigung wird sie in überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und heiss mit einer Lösung von Natriumacetat versetzt. Sowie die überschüssige Bromwasserstoffsäure an Natrium gebunden ist, scheidet sich das neutrale bromwasserstoffsäure Salz der neuen Base in krystallisirtem Zustand aus. Dasselbe ist in verdünnter Essigsäure schwer löslich. Um es vollständig von dem Dehydrocinchonin zu befreien, welches letztere für sich allein unter diesen Umständen zwar keinen Niederschlag giebt, indessen doch anfangs zum Theil von dem Dibromid mitgerissen zu werden scheint, wird das Salz wiederholt in derselben Weise durch Lösen in überschüssiger Bromwasserstoffsäure und Abstumpfen mit essigsaurem Natron gereinigt, bis eine Probe der aus dem Salz in Freiheit gesetzten und aus Alkohol umkrystallisirten Base bei $172-173^\circ$ schmilzt. Die so gereinigte Base enthielt nach dem Trocknen bei 110° 35.12 pCt. Brom. Die Formel des Dibromids $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ verlangt 35.39 pCt. Brom.

Die Base löst sich leicht in heissem Alkohol, aus welchem sie in kleinen durchsichtigen Prismen krystallisirt. Auch durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser kann die Base krystallisirt erhalten werden. Sie löst sich leicht in Methylalkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether und in Ligroin. Das zur Reinigung benutzte bromwasserstoffsäure Salz wird von Wasser nur wenig, sehr leicht aber von überschüssiger Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Aus heisser gesättigter wässriger Lösung krystallisirt es in Rosetten von kleinen compacten Tafeln, welche wasserfrei sind und 44.81 pCt. Brom enthielten. Die Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, H Br verlangt 45.03 pCt.

Brom. Auffallender Weise scheidet sich auch aus der concentrirten Lösung in überschüssiger Bromwasserstoffsäure dasselbe einfach saure, wasserfreie Salz aus; dasselbe enthielt 44.76 pCt. Brom.

Der Versuch, aus der bromhaltigen Base durch Kochen mit alkoholischem Kali eine wasserstoffärmere halogenfreie Base darzustellen, führte zu keinem befriedigenden Resultat. Es schied sich zwar allmählich Bromkalium ab, indessen nur sehr langsam und gleichzeitig schien tiefergehende Zersetzung zu erfolgen. Rascher scheidet sich das Bromkalium ab beim Kochen mit amyalkoholischem Kali, dabei bildet sich ein phenolartiges Harz, aus welchem wir nichts Krystallisirendes gewinnen konnten.

Cinchoninchlorid, $C_{19}H_{21}N_2Cl$.

Diese Verbindung hat der Eine von uns schon vor längerer Zeit durch vorsichtiges Erwärmen von getrocknetem salzsaurem Cinchonin mit einem Gemisch von Fünffachchlorphosphor und Phosphoroxychlorid erhalten. Wie wir ebenfalls schon früher ¹⁾ andeuteten, haben wir nachher bei der Darstellung des Cinchoninchlorids ebenso wie bei der des Chininchlorids mit gutem Erfolg statt des Phosphoroxychlorids das Chloroform als Lösungsmittel angewandt. Da das Cinchoninchlorid der Ausgangspunkt zur Darstellung des Cinchens und Apocinchens ist, so wollen wir die früher nur flüchtig angedeutete Vorschrift derselben etwas ausführlicher mittheilen, nach welcher Hr. Bernhart mehrere Kilo dieser Verbindung gewonnen hat.

100 g bei 110° getrocknetes salzsaures Cinchonin werden in 1200 g warmem Chloroform gelöst, welches vorher mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die abgekühlte Lösung wird auf 134 g fein zerriebenes und mit Chloroform überschichtetes Phosphorpentachlorid gegossen und dann noch etwa 1 bis 1½ Stunden im Wasserbad erwärmt, so dass das Chloroform in gelindem Sieden bleibt. Wenn eine Probe des Gemisches, mit Wasser versetzt, nach Verdunsten des Chloroforms auf Zugabe von Ammoniak sich beim Schütteln mit Aether klar löst und gelöst bleibt, so wird die ganze Menge unter guter Kühlung mit Wasser versetzt, das Chloroform abgehoben und aus der sauren wässrigen Lösung durch Ammoniak die Base gefällt, welche dann mit Wasser ausgewaschen und aus getrockneter ätherischer Lösung leicht krystallisirt erhalten wird.

Im Cinchoninchlorid ist das Chlor ziemlich fest gebunden. Durch Kochen mit alkoholischem Kali konnten wir ja allerdings Salzsäure abspalten und wir gelangten so ja zu dem chlor- und sauerstofffreien Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. Auch beim Stehen der weingeistigen Lösung des Chlorids mit zweiprocentigem Natriumamalgam hatte sich schon bei

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2379 (Fussnote).

gewöhnlicher Temperatur nach einem Tage reichlich Chlornatrium gebildet. Die Lösung hatte sich gelb gefärbt und enthielt eine secundäre Base, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit erwärmt, gelbe Flocken ausschied. Da Chinolin von Natriumamalgam und Weingeist ebenfalls leicht angegriffen und in ein amorphes Reductionsproduct übergeführt wird, welches den Charakter einer schwachen secundären Base besitzt, so haben wir die aus dem Cinchoninchlorid — wahrscheinlich ebenfalls durch Reduction des Chinolinrestes — entstehende Base nicht weiter untersucht.

Nach eintägigem Erwärmen mit Silbernitrat hatte das Cinchoninchlorid in stark verdünnter salpetersaurer Lösung nur wenig Chlorsilber ausgeschieden; leichter erfolgt die Bildung des letzteren, wenn man das Chlorid mit essigsäurem Silber und Essigsäure erwärmt; indessen war die Base auch nach zweitägigem Erwärmen noch immer stark chlorhaltig. Noch schwieriger scheint Cyankalium sowie Cyansilber auf die kochende weingeistige Lösung einzuwirken. Durch Kochen von Cinchoninchlorid mit einem Gemisch von concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor, wodurch Chinolin nicht verändert wird, erhielten wir eine jodhaltige Base von wenig angenehmen Eigenschaften, welche weniger stark basischen Charakter besass als das Ausgangsmaterial. Lässt man Cinchoninchlorid mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr erst einen Tag stehn, wobei Addition von Jodwasserstoff stattfindet, und erhitzt man dann mehrere Stunden auf 240—250°, so erhält man halogenfreie wasserstoffreichere Basen, welche unter denselben Bedingungen auch aus dem Hydrobromcinchoninchlorid entstehen.

Hydrobromcinchoninchlorid, $C_{19}H_{22}BrN_2Cl$.

Dasselbe bildet sich, wenn man Cinchoninchlorid in der 9fachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) löst, die Lösung mit gasförmigem Bromwasserstoff bei — 17° sättigt und dieselbe dann mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Die Base wird durch Ueberführung in das schön krystallisirte Nitrat gereinigt, welches in kalter verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1.38 und 3 Vol. Wasser) schwer löslich ist. Aus diesem Salz wurde die Base durch Soda in Freiheit gesetzt und zuerst aus Weingeist und dann aus Aether umkrystallisirt. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, welche nach mehrtägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entweichen. Sie verloren bis zu constantem Gewicht getrocknet 8.09 pCt., während sich 8.38 Procent für 2 Moleküle Wasser berechnen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{22}BrClN_2$
C	57.75	57.94 pCt.
H	6.01	5.6 >

Schon beim Erhitzen auf 100° erleidet die Base theilweise Zersetzung unter Bildung eines in Wasser löslichen Salzes.

In der Mutterlauge des salpetersauren Hydrobromcinchoninchlorids ist noch ein leichter lösliches Salz, vielleicht ein Isomeres, enthalten, welches wir nicht weiter verfolgt haben.

Die Halogene lassen sich aus dem Hydrobromcinchoninchlorid durch Natriumamalgam in weingeistiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollständig eliminiren; selbst nach mehrtägiger Einwirkung war die Base noch stark halogenhaltig.

Reduction des Hydrobromcinchoninchlorids.

Je 2 g krystallisirtes Hydrobromcinchoninchlorid wurden im Einschmelzrohr mit 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) 9—10 Stunden lang auf $240\text{--}250^{\circ}$ erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entwich unter ziemlich beträchtlichem Druck ein brennbares Gas. In der tiefroth-gefärbten Flüssigkeit war sehr viel braunrothes Harz ausgeschieden, wahrscheinlich aus Perjodiden bestehend, welches in Alkohol gelöst und dann allmählich in wässrige Bisulfidlösung und überschüssige Salzsäure eingegossen wurde. Nach Fortjagen des Alkohols wurde die saure wässrige Lösung mit Natronlauge übersättigt — durch Ammoniak werden die Basen nur sehr unvollständig gefällt — und die ausgeschiedenen Basen dann in Aether aufgenommen, dem Aether durch verdünnte Schwefelsäure wieder entzogen, nochmals mit Natronlauge gefällt und mit Aether extrahirt und die beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden ölig-harzigen Basen mit Wasserdampf behandelt, um eine geringe Menge einer flüchtigen Base zu entfernen. Der Destillationsrückstand wurde darauf in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Chlorcadmium versetzt. Es entstand dabei gewöhnlich zunächst eine ölige Fällung, welche sich aber nach einigem Stehen in Krystalle verwandelte. Dieses Doppelsalz wurde durch Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure gereinigt. Wir erhielten etwa 5 g reines Cadmiumsalz aus 26 g Hydrobromcinchoninchlorid. Dasselbe scheidet sich in derben, schwach gelblichen Krystallen aus; es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches noch nicht bei 100° , wohl aber gegen 140° entweicht. Bei $140\text{--}150^{\circ}$ schmilzt es zu einem gelben Oel, welches beim Erkalten zu einem hygroscopischen Harz erstarrt.

Die Analysen stimmen am besten zur Formel: $C_{19}H_{28}N_2, 2HCl, CdCl_2$.

Das bei 100° getrocknete Salz erlitt beim Erhitzen auf 140° einen Gewichtsverlust von 3.48 pCt. (berechnet für 1 Mol. Wasser 3.23 pCt.).

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2, 2HCl, CdCl_2 + H_2O$
C	41.04	40.86 pCt.
H	5.98	5.76 „

Das bei 140° getrocknete Salz wurde ebenfalls analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2, 2HCl, CdCl_2$
C	42.39	42.22 pCt.
H	5.99	5.55 „
Cl	26.03	26.30 „

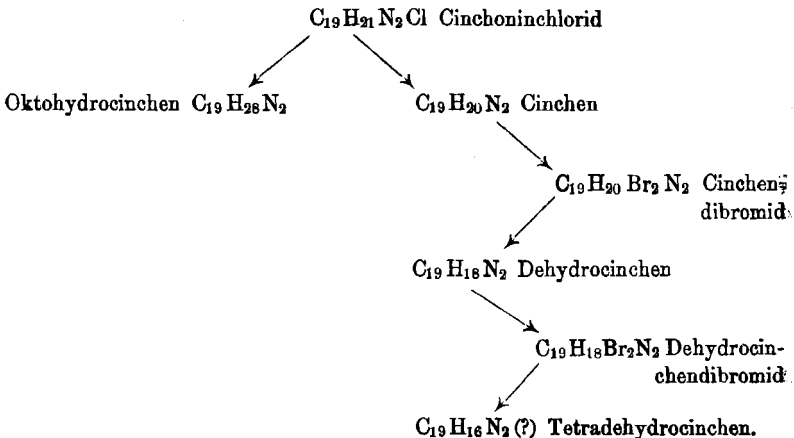
Aus diesem reinen Cadmiumsalz stellten wir die Platindoppelverbindung dar, indem wir zunächst in verdünnter Salzsäure lösten, das Cadmium durch Schwefelwasserstoff ausfällten, die Base der alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen und die heisse, verdünnte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzten. Das ausgeschiedene, gelbrothe, krystallinische Salz wurde, bei 130° getrocknet, der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2, 2HCl, PtCl_4$
Pt	27.98	27.94 pCt.

Bisher haben wir die freie Base $C_{19}H_{28}N_2$, welche man als ein Oktohydrocinchen bezeichnen könnte, und deren weiteres Studium wir uns vorbehalten möchten, noch nicht in krystallisirtem Zustande, sondern nur in Form eines dickflüssigen Oels erhalten können. Jedenfalls bedarf diese Formel noch weiterer Controle.

Die Verbindung besitzt stärker basische Eigenschaften, als das Cinchen; abweichend von diesem wird sie aus ätherischer Lösung durch feuchte Kohlensäure als Carbonat gefällt, dagegen aus ihren sauren Lösungen durch Ammoniak nur unvollständig ausgeschieden. Sie scheint durch Säure-Radicale vertretbaren Wasserstoff zu enthalten. Von schwefelsaurer Chromsäure wird sie weit schwerer angegriffen, als wie das Cinchonin oder Cinchen. Dieselbe Base scheint auch direct aus Cinchoninchlorid durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf $240-250^{\circ}$ zu entstehen; das auf solche Weise dargestellte und gereinigte Reductionsproduct hatte selbst nach zwanzigtägigem Stehen mit stärkster Bromwasserstoffsäure keine bromhaltige Base gebildet.

Aus dem Cinchoninchlorid haben wir folgende Basen dargestellt:



In dieser Tabelle sollen die Pfeile die genetischen Beziehungen der einzelnen Glieder zu einander andeuten. Das Dehydrocinchendibromid sowie die daraus durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehende Base, welche wir übrigens noch nicht rein erhalten haben, sind bisher noch nicht von uns beschrieben worden.

Dehydrocinchendibromid, $C_{19}H_{18}Br_2N_2$.

Aus dem Cinchen hatten wir früher durch Addition von 2 Atomen Brom und darauf folgende Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff das um 2 Wasserstoff-Atome ärmere Dehydrocinchen erhalten. Diese Base addirt nun noch mit derselben Leichtigkeit Bromwasserstoff und Brom an Kohlenstoff wie das Cinchen und das Cinchonin. Schon nach zweitägigem Stehen einer Probe analysenreinen Dehydrocinchens mit stärkster Bromwasserstoffsäure hatte sich eine stark bromhaltige Base gebildet, die wahrscheinlich Hydrobromdehydrocinchen war.

Zur Darstellung des Dibromids wurden 5 g krystallisiertes Dehydrocinchen in 50 ccm Chloroform gelöst und zu der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung allmählich eine zehnvolumprocentige Lösung von Brom in Chloroform unter Abkühlen langsam hinzuge tropft. Anfangs erfolgt sofort Entfärbung. Nachdem etwa 13 ccm der Bromlösung hinzugesetzt waren, schied sich eine geringe Menge gelber Flocken eines Perbromids aus, welche auch beim Umschütteln nicht mehr verschwanden. Die Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure und Natriumbisulfit geschüttelt, die wässrige saure Flüssigkeit vom Chloroform getrennt, welches nur eine kleine Menge eines rothen Harzes zurückhält, und dann mit Soda gefällt. Der Niederschlag wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gut ausgewaschen. Die Base erwies sich als stark bromhaltig. Zur Reinigung wurde dieselbe in das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz übergeführt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, bedeutend schwerer dagegen in überschüssiger, salzsaurer Chlorzinklösung. Aus einer solchen fällt es leicht harzig aus, krystallisirt aber nach längerem Stehen in kugelförmig angeordneten weissen Nadelchen. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich. Aus dem krystallisirten Chlorzinkdoppelsalz machten wir die Base durch überschüssige kalte Natronlauge wieder frei und führten dieselbe dann in die Platindoppelverbindung über, welche aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Die bei 130 — 140° getrocknete Verbindung, welche erst über 280° schmilzt, gab bei der Analyse Zahlen, welche nahezu auf die berechnete Zusammensetzung stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{18}Br_2N_2, H_2PtCl_6$
C	27.59	27.04 pCt.
H	2.98	2.37 »
Pt	22.64	23.04 »

Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali giebt das Dehydrocinchendibromid sein Brom ab unter Bildung einer noch nicht genauer untersuchten bromfreien Base, die vielleicht ein Tetradehydrocinchen, $C_{19}H_{16}N_2$, ist. Dieselbe unterscheidet sich vom Dehydrocinchen und vom Cinchen dadurch, dass sie kein schwer lösliches saures Tartrat bildet. Mit alkoholischer Pikrinsäure giebt sie einen schwer löslichen harzigen Niederschlag, welcher aus 50procentigem Sprit zu krystallisiren scheint. Platinchlorid erzeugt in einer alkoholischen, salzsauren Lösung der Base eine Fällung, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet.

Chinindibromid, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$.

Man löst 30 g reines salzsaures Chinin im 240 g Chloroform und fügt soviel Alkohol hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Zu dieser wird tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 13 g Brom in 100 ccm Chloroform bei 0° hinzugesetzt. Sollte sich etwas Perbromid ausscheiden, so giebt man noch etwas Alkohol zu. Man schüttelt nun die Chloroformlösung mit Wasser aus, hebt ab und erwärmt die wässrige Lösung, bis der Chloroformgeruch verschwunden ist. Nach dem Erkalten versetzt man dieselbe mit überschüssigem Ammoniak. Die Base scheidet sich als gefärbte harzige Masse aus. Zur Reinigung eignet sich auch hier wieder das schön krystallisirte Nitrat. Man löst die harzige Base in Alkohol und versetzt die kalte Lösung mit Salpetersäure. Das Nitrat scheidet sich in glänzenden, gelblich gefärbten Kryställchen aus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt, die Ausscheidung erfolgt noch vollständiger durch Zusatz von überschüssiger Salpetersäure. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich. Die Abscheidung der freien Base darf man nicht in der Wärme vornehmen, weil sie sonst harzig fällt. In der Kälte wird sie in Form eines voluminösen weissen Niederschlags erhalten, der beim Stehen dichter wird, ohne indessen krystallinisch zu werden. In Benzol ist die Base ziemlich leicht löslich und sie krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallbenzol, welches bei längerem Liegen an der Luft langsam entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 + C_6H_6$
Br	28.54	28.47 pCt.

Versetzt man eine Lösung der Base in Alkohol mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich beim Stehen das saure Salz in weissen Krystallen aus. Beim Erwärmen concentrirter Lösungen tritt leicht Verharzung ein.

Die lufttrockenen Krystalle des zweifach bromwasserstoffsäuren Chinindibromids enthalten 2 Moleküle Wasser, welches sie bei 110° verlieren. Der Gewichtsverlust betrug 4.78 pCt. (ber. 5.28 pCt. H_2O). Auch bei längerem Liegen an der Luft verliert das Salz zum Theil

sein Krystallwasser. In dem bei 110° getrockneten Salz wurden 49.40 pCt. Brom gefunden, während die Formel $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2, 2HBr$ 49.53 pCt. verlangt.

Es gelang uns nicht, aus dem Chinindibromid das Dehydrochinin zu erhalten, da die Base beim Kochen mit alkoholischem Kali verschmierte. Das dem Chinindibromid analog constituirte Hydrochlor- und Hydrobromchinin, $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$ und $C_{20}H_{25}BrN_2O_2$, ist schon früher von uns beschrieben worden.

Herr Karl Bernhart hat uns bei Ausführung vorstehender Versuche mit grosser Ausdauer und Gewandtheit unterstützt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

227. Friedrich Bölsing und Julius Tafel: Zur Kenntniss der Säurehydrazide II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. April.)

Vor kurzer Zeit hat der Eine von uns über eine eigenthümliche Umwandlung der Acetyl- und Benzoylderivate des Phenylhydrazins berichtet, welche diese bei der Einwirkung von Kupferacetat erleiden und durch welche dieselben in Derivate des Diphenylhydrazins verwandelt werden¹⁾. Wir haben nun die Reaction sowohl auf eine Reihe anderer Säuren als auf einige weitere Hydrazine auszudehnen versucht, um die Grenzen ihrer Gültigkeit annähernd zu bestimmen. Wir fanden den gleichen Verlauf der Reaction bei den Phenylhydraziden der Isobuttersäure, Phenylelessigsäure, Zimmtsäure und endlich der Oxalestersäure, ebenso bei den Acetylderivaten des Paratolylhydrazins und Parabromphenylhydrazins. Dagegen verläuft die Einwirkung von Kupferacetat anders beim Acetyl- α -Naphthylhydrazin.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 413. Unsere jetzt vorliegenden, in der ersten Mittheilung angekündigten Untersuchungen wurden im Wintersemester ausgeführt. Ihre Veröffentlichung ist durch Erkrankung des einen von uns verzögert worden. Inzwischen haben Gattermann, Johnson und Hölzle (diese Berichte XXV, 1075) über Versuche berichtet, nach welchen die Anwendung von ammoniakalischer Kupferlösung zu analogen Resultaten führt, wie die des Acetats.