

Da beim Behandeln des Reductionsproductes mit Essigsäureanhydrid nicht alle vorhandenen Hydroxylgruppen verestert worden waren, wurde jenes Product bei einem weiteren Versuch mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sodann das Anhydrid durch Abdestilliren aus dem Oelbade möglichst entfernt war, wurde der Rückstand mit warmem absoluten Alkohol behandelt und das Ganze nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Die hierdurch abgeschiedene, dicke, ölige Substanz löste sich zum Theil in Aether unter Hinterlassung eines in Aether sehr schwer löslichen, farblosen Rückstandes. Nach genügender Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz dieser Körper bei 235—238°. Er ist im Gegensatz zu jenem bei 153° schmelzenden vollständig farblos. Leider konnte er wegen Mangels an Material nicht der Analyse unterworfen werden. Er leitet sich aber jedenfalls nicht von dem Dihydrodihydrochinon ab, dessen Acetyl derivat jener bei 153° schmelzende Körper darstellt, denn er bildet sieb nicht, wenn dieser Körper mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhitzt wird. Es entsteht hierbei in der Hauptsache ein Product, das in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, beim Verdunsten der Lösungsmittel ölig hinterbleibt und später glasig erstarrt.

Die Bedeutung dieser Thatsache für die Beurtheilung der Constitution des Didurochinons ist oben erörtert.

#### 408. W. Koenigs und August Husmann: Notiz über die Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Die von verschiedenen Forschern geäusserte Ansicht, dass Chinin mit Conchinin, Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer seien, hat durch die kürzlich mitgetheilte Untersuchung über die Desoxybasen<sup>1)</sup> der China-Alkaloide sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Bisher ist aber meines Wissens die Umwandlung eines der genannten Alkaloide in sein Stereoisomeres nicht gelungen. Die entgegengesetzte Angabe in Beilstein's vortrefflichem Handbuch (2. Auflage, S. 504) über die Entstehung von Chinin aus Conchinin beruht offenbar auf einem Druckfehler, einer Verwechslung von Chinin mit Chinicin. Das Cinchonin ist — namentlich durch Behandlung mit

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 29, 374.

Säuren — in verschiedene Isomere, nicht aber in Cinchonidin übergeführt worden.

Ich hatte mit Hrn. Bernhart Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf die China-Alkaloide begonnen und habe diese Versuche nun in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Husmann fortgesetzt. In der That gelang es uns, aus sorgfältig gereinigtem Cinchonin durch längeres Kochen mit amyalkoholischem Kali etwa 5 pCt. reines Cinchonidin zu gewinnen.

4 g Cinchonin wurden mit 2 g Kali und 120 ccm reinem Amylalkohol 15—16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurden der amyalkoholischen Lösung mittels überschüssiger verdünnter Salzsäure die Basen entzogen, welche durch Soda in Freiheit gesetzt und in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisierte etwa 1 g unverändertes Cinchonin (Schmp. 253°) aus. Die Mutterlauge wurde nach Verjagen des Alkohols in das neutrale salzaure Salz übergeführt und die auf etwa 150 ccm verdünnte wässrige Lösung desselben mit 5 g Seignettesalz versetzt. Das ausgefallene krystallisierte Tartrat wurde durch Natroulauge zerlegt und das Alkaloid aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Wir erhielten 0.2 g reine Base von dem Schmp. 201° und der Zusammensetzung des Cinchonidins. Die im Toluolbad getrocknete Substanz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{22}N_2O$ .

Procente: C 77.55, H 7.48.

Gef. » » 77.48, » 7.75.

Die einprocentige Lösung der Base in Sprit lenkte die Polarisationsebene nach links ab und zwar fast ebenso weit wie eine ebenso hergestellte Lösung von Ciuchonidin unter denselben Bedingungen.

In Zusammensetzung, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften stimmt die Base also überein mit dem Cinchonidin. Ob nicht etwa das dem Cinchonidin so außerordentlich ähnliche Homocinchonidin, welches aber 5° höher schmelzen soll, vorliegt, hoffen wir durch Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe endgültig entscheiden zu können.

Selbstverständlich haben wir das zu unsern Versuchen dienende Cinchonin sorgfältig auf einen Gehalt an Cinchonidin geprüft, wir haben indessen vor der Behandlung mit amyalkoholischem Kali keins darin auffinden können. Zum Ueberfluss hatten wir dann noch das Cinchonin zwei Mal aus viel kochendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Ferner konnten wir dieselbe Ausbeute (5 pCt.) an Cinchonidin auch wieder erhalten, als wir das richtig schmelzende Cinchonin benutzten, welches nach einmaligem und nach zweimaligem Kochen mit amyalkoholischem Kali wiedergewonnen worden war.

Ein beträchtlicher Theil des Cinchonins geht bei dieser Behandlung in Basen über, die in Aether leicht löslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich identisch mit den Verbindungen, die entstehen, wenn man 0.5 g Cinchonin mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 15 ccm Amylalkohol 8 Stunden am Rückflusskühler kocht. Die in letzterem Fall entstehenden Basen geben ein gut krystallisirendes salzaures Chlorzinkdoppelsalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 207° schmilzt. Dieselbe Verbindung scheint auch zu entstehen, wenn man Cinchonidin in derselben Weise mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol kocht und die ätherlöslichen Basen in salzaurer Lösung mit Chlorzink versetzt. Das so gewonnene, aus Alkohol umkrystallisierte Zinkdoppelsalz schmolz bei 206°.

Wir hoffen demnächst Weiteres über die Umwandlungsproducte der Chinabasen durch Alkalien mittheilen zu können.

#### 409. W. Koenigs und Fritz Wolff: Ueber Reductionsproducte der Cinchomeronsäure und Apophyllensäure.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie schon kurz berichtet<sup>1)</sup>, haben wir die Cinchomeronsäure mittels Natrium und Alkohol zu einer Hexahydrosäure reducirt. Im Folgenden erlauben wir aus diese vorläufigen Angaben zu ergänzen. Ferner haben wir die Apophyllensäure, welche Vongerichten und Roser als das Metbylbetain der Cinchomeronsäure erkannt haben, durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in die *n*-Methylhexahydro-cinchomeronsäure übergeführt.

Da die Cinchomeronsäure resp. deren Natriumsalz in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist und daher nur schwer angegriffen wird, so gingen wir zur Darstellung der Hexahydrosäure nicht mehr wie früher von der Cinchomeronsäure selbst, sondern von ihrem Monoäthylester aus, der sich nach der Vorschrift von Strache<sup>2)</sup> leicht durch Kochen von Cinchomeronsäureanhydrid mit absolutem Alkohol gewinnen lässt. 1 Theil dieses Aethers wurde in 100 Theilen sorgfältig getrockneten Alkohols gelöst, diese Lösung zu 10 Theilen Natrium hinzugegeben und schliesslich noch bis zur vollständigen Lösung des Natriums auf 140° im Oelbad erwärmt. Das Reactionsproduct wurde unter Kühlung mit concentrirter Salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3148.

<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. 11, 135.