

**400. W. Koenigs und Max Höppner: Ueber einige Derivate
der China-Alkaloïde.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Academie der Wissenschaften
zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1898.)

Im Folgenden erlauben wir uns kurz zu berichten über Methylierungsproducte von Desoxycinchonidin¹⁾ und Desoxycinchonin²⁾, ferner über das Verhalten der Jodwasserstoff-Additionsproducte von Cinchoninchlorid und Cinchonin und über Sulfoderivate des Cinchens.

**Methylierungsproducte von Desoxycinchonidin und
Desoxycinchonin.**

1 g Desoxycinchonidin in 2.4 ccm Methylalkohol, mit 0.5 g Jodmethyl im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, scheidet innerhalb 24 Stunden schön krystallisiertes, farbloses Jodmethyлат aus, welches durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde. Dasselbe enthielt 30.26 pCt. (berechnet für $C_{19}H_{22}N_2 \cdot CH_3J$ 30.24 pCt. Jod).

Das Jodmethyлат schmilzt unter Bräunung bei 167—168°. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und in Chloroform, ziemlich schwer in Methylalkohol.

Dasselbe lagert sich unter dem Einfluss von Alkalien in ähnlicher Weise um, wie Claus³⁾ dies bei verschiedenen Halogenalkylaten von Chinabasen beobachtet hat.

Man braucht zu diesem Zweck nur die stark verdünnte Lösung des Jod- (oder Chlor-)Methylats in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen und dieselbe dann bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang sich selbst zu überlassen. Die anfangs klare, alkalische Lösung trübt sich bald und scheidet allmählich eine weisse, weiche, manchmal auch krystallinische Masse aus, welche, durch nochmaliges Lösen in stark verdünnter Säure und Fällen mit Natronlauge gereinigt, sich in Aether löst und beim Verdunsten desselben in schönen, farblosen, federfahnartig gruppierten Nadeln krystallisiert. Diese Base stellt das Methyldesoxycinchonidin dar.

$C_{20}H_{24}N_2$. Ber. C 82.19, H 8.22, N 9.59.

Gef. » 82.06, » 8.47, » 9.73.

Das Methyldesoxycinchonidin ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 64—65° (aus Ligroin krystallisiert). Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin. Eine zehnprocen-

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 29, 373.

²⁾ Koenigs, ib. 28, 3145.

³⁾ Claus, diese Berichte 13, 2184; Claus und Müller, ib. 13, 2290 u. s. w.

tige alkoholische Lösung zeigte schwache Rechtsdrehung. Die verdünnt schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Sublimat fällt aus der salzsäuren Lösung ein zunächst öliges oder harziges, beim Reiben aber fest werdendes Doppelsalz, welches aus 50-prozentigem Alkohol in feinen Nadelchen krystallisiert. Die salzsäure Cadmium- und Zink-Doppelverbindung krystallisiren ebenfalls und scheinen leichter löslich zu sein, als die entsprechenden Salze des Desoxycinchonidins. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der beißen, verdünnten, salzsäuren Lösung der Base in schönen, rothgelben Kryställchen ab. Dasselbe wird über 200° schwarz, ohne zu schmelzen. Das im Vacuum-Exsiccator getrocknete Salz enthielt kein Krystallwasser und hinterliess beim Glühen 27.70 Platin (berechnet 27.67 pCt. Pt für $C_{20}H_{24}N_2 \cdot H_2PtCl_6$).

Das Methyldesoxycinchonidin spaltet beim Erhitzen mit 20-prozentiger wässriger Phosphorsäurelösung im Rohr Lepidin ab. Nach anhaltendem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure konnte die Bildung einer dem Apocineben ähnlichen Base nicht beobachtet werden.

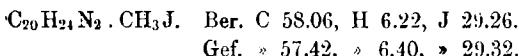
Bei Oxydation des Methyldesoxycinchonidins in eiskalt gehaltener, verdünnt schwefelsaurer Lösung mit 4-prozentigem Permanganat bildete sich Cinchoninsäure und *N*-Methyl-Cincholoiponsäure. Die erstere wurde durch das charakteristische Kupfersalz und durch ihren Schmelzpunkt identifiziert, die letztere durch Esterifizierung und Ueberführung des Aethylesters in das Jodmethylat, dessen Schmelzpunkt bei 174° gefunden wurde. Skraup¹⁾ giebt 176° als Schmelzpunkt des Jodmethylats vom *N*-Methylcincholoiponsäurediäthylester an. Unser Präparat enthielt 31.45 pCt. Jod (berechnet für $C_8H_11N(CH_3)O_4(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J$ 31.86 pCt. Jod).

Aus dem analogen Verhalten des Methyldesoxycinchonidins und des Cinchens gegen Phosphorsäure bei höherer Temperatur darf man vielleicht schliessen, dass die durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat der Desoxybase entstandene Kohlenstoff-Doppelbindung sich an derselben Stelle befindet wie im Cinchen, also in der Mitte des Moleküls zwischen dem Methyl-Kohlenstoffatom des Lepidins und dem benachbarten Kohlenstoff des »zweiten Restes«. Die Erwartung, bei Oxydation des Methyldesoxycinchonidins Cinchoninsäure (resp. γ -Homocinchoninsäure) einerseits und *N*-Methyl-Löiponsäure andererseits entstehen zu sehen, hat sich also nicht erfüllt.

Zu weiterer Methylierung des Methyldesoxycinchonidins wurden 2 Theile dieser Base in 4 Theilen Methylalkohol gelöst und mit 1 Theil Jodmethyl versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich bei gewöhnlicher Temperatur büschelförmig angeordnete Prismen des Jodmethy-

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 17, 390.

lats aus, welche einen starken Stich in's Blaugrüne zeigten. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Methylalkohol oder Wasser wird dasselbe rein weiss erhalten. Das Jodmethylat enthält kein Krystallwasser. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich gegen 251° unter starkem Aufblähen, nachdem es sich schon vorher dunkel gefärbt hat.



Die wässrige Lösung des Jodmethylats von Methyldesoxycinchonidin blieb selbst beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge klar. Ob nicht durch energisches Erhitzen mit concentrirtem Alkali ebenso eine Dimethylbase entsteht, wie Freund und Rosenstein¹⁾ dies unter ähnlichen Bedingungen beim Jodmethylat des Methylcinchonins beobachteten, haben wir nicht weiter untersucht. Den genannten Forschern ist ja bekanntlich die Abspaltung des Stickstoffs aus der zweiten Hälfte des Cinchonin-Moleküls durch erschöpfende Methylirung gelungen. Indessen geht diese Reaction in wenig glatter Weise vor sich, während die Elimination des betreffenden Stickstoff-Atoms in Form von Ammoniak sehr viel leichter erfolgt aus dem Cinchen und Chinen beim Uebergang in Apocinchonin resp. Apochinen durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Das Jodmethylat des Desoxycinchonins scheidet sich in viereckigen, dicken Tafeln aus, wenn man eine Lösung von Desoxycinchonin in der doppelten Menge Methylalkohol mit der halben Gewichtsmenge Jodmethyl versetzt und das Gemisch im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt diese farblose Verbindung bei 176° zu einer gelben Flüssigkeit. Das Jodmethylat war wasserfrei und enthielt 29.99 pCt. Jod (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ 30.24 pCt. Jod).

Die stark verdünnte, wässrige Lösung des Jodmethylats, mit Natronlauge versetzt und unter Luftabschluss einige Tage sich selbst überlassen, schied prismatische, in Aether leicht lösliche Krystalle aus. Nach dem Unikristallisiren aus Ligroin schmolz die Methylbase fast gleichzeitig mit Methyldesoxycinchonidin bei 64°. Ebenso wie diese letztere Verbindung zeigt auch das Methyldesoxycinchonin blaue Fluorescenz in verdünnt schwefelsaurer Lösung. Ferner stimmt auch das in büschelförmig gruppierten Prismen krystallisierte Jodmethylat des Methyldesoxycinchonins in seinen Eigenschaften und seinem Zersetzungspunkt 251° überein mit dem entsprechenden Cinchonidinderivat.

Man darf daher das Methyldesoxycinchonin und Methyldesoxycinchonidin als identisch betrachten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 280.

Anhangsweise sei hier noch eine kurze Bemerkung eingeschaltet über die physiologische Wirkung der Desoxybasen der China-Alkaloide, welche Hr. Prof. Dr. H. Tappeiner im hiesigen pharmakologischen Institut geprüft hat. Gegen Frösche, Mäuse, Meerschweinchen erwiesen sich die Desoxybasen des Chinins, Conchinins, Cinchonidins und Cinchonins etwa zehnmal so stark giftig als wie die zugehörigen Muttersubstanzen. Auch Infusorien (z. B. Paramaecium caudatum) gegenüber verhalten sich die Desoxyverbindungen bedeutend giftiger.

Ferner mögen hier Oxydationsversuche kurze Erwähnung finden, welche wir mit dem Cinchomin angestellt haben. Dieses Alkaloïd wird bekanntlich durch Erwärmen mit verdünnter schwefelsaurer Chromsäurelösung gespalten in Cinchoninsäure und in Merochininen resp. dessen weiteres Oxydationsprodukt, die Cincholoiponsäure. Wir haben uns nun vergebens bemüht, durch Einwirkung von weniger Chromsäure, — der nur einem Molekül Sauerstoff entsprechenden Menge — in der Kälte sowohl in verdünnt schwefelsaurer als auch in essigsaurer Lösung ein etwa als Zwischenprodukt auftretendes Keton zu fassen, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthalten sollte, als das Cinchonin, und welches zu dieser Base in ähnlicher Beziehung stände wie das Tropinon von Willstätter, Ciamieian und Silber zum Tropin. Wir konnten hierbei immer nur die Bildung von Cinchoninsäure constatiren, während eine entsprechende Menge Cinchonin unverändert wieder gewonnen werden konnte. Dieses Resultat spricht ausser anderen Argumenten ebenfalls dafür, dass das Cinchonin eine tertiäre und nicht etwa eine secundäre Alkoholgruppe enthält.

Jodwasserstoff-Additionsprodukte des Cinchoninchlorids und des Cinchonins.

In den Chloriden der China-Alkaloide wird das Chlor sehr leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht bei Einwirkung von Eisenfeile und verdünnter Säure in der Kälte, und man erhält so die Desoxybasen. Wenn sich das Jod in den Jodwasserstoff-Additionsprodukten der China-Alkaloide in ähnlich glatter Weise — ohne gleichzeitige Reduction des Chinolinkerns — durch Wasserstoff vertreten liess, so durfte man hoffen, dass man zu den Dihydrobasen gelangen würde, welche jene Pflanzenbasen in den Chinarinden gewöhnlich begleiten. Wir haben die verschiedensten Reductionsmittel angewandt, indessen blieben diese Versuche bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass das Jodwasserstoff-Additionsproduct des Cinchoninchlorids, welches durch mehrtägiges Stehen dieses Chlorids mit 18—20 Gemischtheilen rauchender Jodwasserstoffsäure und nachheriges Fällen der verdünnten Lösung mit Ammoniak als weisse, amorphe Masse gewonnen wurde, beim Aufbewahren in einem verschlossenen Pulverglase sich unter Erweichen

und Entwicklung intensiven Formaldehyd-Geruchs in ein braunes Harz verwandelt hatte. Als Hydrojodecinchoninchlorid mit dem gleichen Gewicht krystallisirter Phosphorsäure und dem 3-fachen Volum Wasser unter Ersatz des übergehenden Wassers destillirt wurde, schieden sich in dem farblosen Destillat, welches mit dem dreifachen Volum concentrirter Salzsäure versetzt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff erwärmt wurde, feine weisse Krystallnadeln aus, welche, aus heissem Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Trithioformaldehyds (216—217°) zeigten. Es wird also beim Kochen des Hydrojodecinchoninchlorids mit wässriger Phosphorsäurelösung Formaldehyd abgespalten; das Destillat reducirt in der That ammoniakalische Silberlösung.

Eine ähnliche Beobachtung hat bereits Skraup¹⁾ beim Jodwasserstoff-Additionsproduct des Chinins gemacht. Dasselbe spaltet beim Kochen mit Wasser und Silbersulfat Jodwasserstoff ab und bildet eine geringe Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen, neutralen Verbindung, welche Silberlösung reducirt und in welcher Skraup Formaldehyd vermutet. In der That konnte Skraup unter den jodfreien Basen, welche sich bei dieser Reaction bilden, ausser regenerirtem Chinin und einem Isomeren desselben, dem »Pseudochinin«, eine Base $C_{19}H_{24}N_2O_2$ auffinden, das sogenannte Nichin, welches merkwürdiger Weise 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält, als das Chinin, und welches aus dem Hydrojodechinin durch Abspaltung von Jodwasserstoff und Formaldehyd entstanden zu sein scheint.

Die Bildung von Formaldehyd beim Kochen der phosphorsauren Lösung von Hydrojodecinchoninchlorid deutet darauf hin, dass auch in diesem Falle wahrscheinlich eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Base entstanden ist. Indessen gelang es uns nicht, dieselbe zu isoliren. Als wir dem Destillationsrückstand nach Zusatz von überschüssigem Alkali die organischen, noch halogenhaltigen Basen durch Aether entzogen und den Aether-Rückstand mit alkoholischem Kali kochten, konnten wir nur eine geringe Menge Cinchen nachweisen, welches wahrscheinlich aus regenerirtem Cinchonidinchlorid entstanden war.

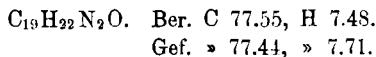
Einem vorläufigen Versuch zu Folge, addirt Cinchonidinchlorid ebenfalls leicht Jodwasserstoff unter Bildung eines schön krystallisierten Jodhydrats. Das freie Hydrojodecinchonidinchlorid zersetzt sich beim Aufbewahren ebenfalls unter Entwicklung von Formaldehyd-Geruch.

Denselben Geruch nahmen wir auch wahr beim Kochen des salzauren Hydrojodecinchonins mit Wasser. Wir lösten Hydrojodecinchonin, welches durch Umkrystallisiren des schwer löslichen, salzauren Salzes gereinigt und dann in Freiheit gesetzt war, in dem

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 14, 428.

gleichen Gewicht krystallisirter Phosphorsäure und drei Theilen Wasser und unterwarfen diese Lösung einer langsamem dreistündigen Destillation unter Ersatz des übergehenden Wassers. Im Destillat fanden sich nur Spuren von Formaldehyd. Es hatte Abspaltung von Jodwasserstoff stattgefunden unter Bildung beträchtlicher Mengen einer halogenfreien Base, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Allocinchonin von Lippmann und Fleissner einerseits und mit dem Apoisocinchonin von O. Hesse andererseits hatte. Daneben liess sich eine geringe Menge — etwa ein Prozent — β -Isocinchonin (Schmp. 124—125°) nachweisen, dessen krystallisiertes Chlorzink-doppelsalz bei 260—262° schmolz.

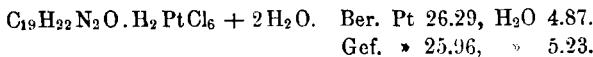
Das Hauptproduct wurde in der Weise gereinigt, dass die mit Wasser verdünnte, phosphorsaure Lösung kalt mit Soda übersättigt und die meist schon krystallinisch ausgeschiedenen und ausgewaschenen Basen in absolutem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und in die neutralen Sulfate übergeführt wurden. Dabei schied sich in grosser Menge ein schwer lösliches Salz aus, welches aus heissem Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisierte. Nach nochmaligem Umkristallisiren dieses Sulfats aus Wasser wurde die Base mit Soda gefällt und zuerst aus Alkohol und dann aus Xyloöl umkristallisiert. Sie schmolz dann bei 213—214°; eine Probe späterer Darstellung schmolz nicht ganz scharf bei 216°. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser; zur Analyse wurde dieselbe im Toluolbade getrocknet.



Die Base ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

Frisch gefällt, löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge in Aether, von welchem sie in krystallisirtem Zustande nur sehr schwer aufgenommen wird. In Benzol und Ligroin ist sie ebenfalls sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol. Eine zwei- bis dreiprozentige alkoholische Lösung der Base zeigte starke Rechtsdrehung. Das einfach jodwasserstoffsäure Salz wurde in schwachgelben kugeligen Krystall-Aggregaten erhalten. Durch überschüssige verdünnte Jodwasserstoffsäure fallen aus der wässrigen Lösung dieses Salzes gelbe Krystalle aus.

Das gelbe, krystallinische Platindoppelsalz enthielt lufttrocken 5.23 pCt. Wasser, welche im Toluolbad entwichen.



Lippmann und Fleissner¹⁾ erhitzten Hydrojodecinchonindijodhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{JN}_2\text{O} \cdot 2\text{HJ}$, mit Wasser im Einschmelzrohr auf 150—160° und erhielten so unter Abspaltung von Jodwasserstoff Cinchonin,

¹⁾ Wiener Monatshefte 14, 371; vergl. dagegen Pum, ibid. 14, 446.

Isocinchonin und ein bei $214-216^{\circ}$ schmelzendes Isomeres des Cinchonins, welches zuerst Pseudocinchonin, später¹⁾ aber Allocinchonin genannt wurde. Die letztere Verbindung stimmt nur im Schmelzpunkt, in der Schwerlöslichkeit des neutralen Sulfats und des Bijodhydrats mit unserer Base überein. Einige kleine Differenzen machen allerdings noch einen genauen Vergleich wünschenwerth. Das Platin-doppelsalz des Allocinchonins soll wasserfrei krystallisiren, während das unsrige 2 Moleküle Krystallwasser enthielt und in dieser Beziehung mit dem Apoisocinchonin von Hesse²⁾ (Schmp. 216°) übereinstimmte. Das neutrale Nitrat unserer Base wollte nicht krystallisiren, während das des Apocinchonins gut krystallisiren soll. Uebrigens sind der Beschreibung nach Allocinchonin und Apoisocinchonin einander so ähnlich, dass die Identität dieser beiden Basen nicht unwahrscheinlich ist.

Sulfoderivate des Cinchens.

Bei mehrstündigem Erwärmen von Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$, mit 8–9 Theilen concentrirter Schwefelsäure bilden sich vorwiegend Sulfosäuren, daneben aber, in einer Ausbeute von 15–20 pCt., eine in Alkalien unlösliche krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_2SO_3$, welche wir als »Sulfocinchonin« bezeichnen wollen. Dieser Base ist dann meistens noch Dihydrocinchen³⁾ beigemengt, welches sich schon in dem der Sulfurirung unterworfenen Cinchen als Beimengung findet, wenn dasselbe aus käuflichem, mit Dihydrocinchonin (Cinchotin) verunreinigtem Cinchonin dargestellt wurde.

Man erwärmt 5 g krystallisiertes Cinchen mit 25 ccm reiner Schwefelsäure 4–5 Stunden im Wasserbad, wobei etwas schweflige Säure auftritt, giesst dann die erkaltete Lösung in Eiswasser, stumpft unter Kühlen mit Natronlauge ab und übersättigt schliesslich mit Soda. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Dihydrocinchen und nur eine geringe Menge Sulfocinchonin aufnimmt, während die Hauptmenge der letzteren Verbindung ungelöst zurückbleibt. Man saugt das Sulfocinchonin auf dem Filter ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet dasselbe auf porösem Thonteller. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe mit kaltem Essigester verrieben, welcher Sulfocinchonin kaum, wohl aber etwa noch beigemengtes Dihydrocinchen und sonstige Verunreinigungen aufnimmt; dann wird scharf abgesaugt, in wenig Chloroform gelöst und das Sulfoderivat durch reinen Aether vorsichtig ausgefällt. Man erhält so das Sulfocinchonin in schönen, farb-

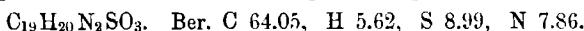
¹⁾ Lippmann und Fleissner, diese Berichte 26, 2005.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 99.

³⁾ Königs und Hoerlin, diese Berichte 27, 2290.

losen, concentrisch angeordneten Nadeln. Aus heissem Alkohol oder Holzgeist scheidet es sich beim Erkalten in farblosen Prismen aus. Man darf das Sulfocinchonin aber nicht lange mit Alkohol kochen, weil es dadurch eine Umwandlung erfährt.

Zur Analyse wurde die Base, die übrigens wasserfrei ist, bei 100° getrocknet. Die Verbrennungen wurden mittelst Bleichromat, die Schwefelbestimmungen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ausgeführt; nur die Bestimmung No. 4 geschah nach Carius.



Gef. C I.	64.30,	II.	64.56,	III.	64.36,	IV.	64.07.
H	» 6.13,	»	5.77,	»	5.87,	»	5.86.
S	» 8.92,	»	9.36,	»	—	»	8.52.
N	» —	»	—	»	—	»	7.93.

Die zu Analyse I und II angewandten Substanzen waren durch zweimaliges Umkristallisiren aus Alkohol, die Präparate III und IV durch Fällen der Chloroform-Lösung mittels Aether gereinigt worden. Es wurden dazu Präparate verschiedener Darstellungen angewandt; die drei ersten Analysen sind von Hrn. Karl Bernhart, die letzte ist von Hrn. Hoeppner ausgeführt worden.

Die anfangs farblosen Krystalle von Sulfocinchonin färben sich am Licht bald gelb. Erhitzt man die farblose krystallisierte Base im Schmelzpunktsröhrchen, so färbt sich dieselbe gegen 150° gelb und bei ca. 200° intensiv zinnoberrot; bei stärkerem Erhitzen tritt dann Dunkelfärbung, Verkohlung und bei ca. 280° vollständige Zersetzung ein. Dieser Farbenwechsel und namentlich die intensive Rothfärbung vor dem Verkohlen tritt auch beim Erhitzen auf dem Platinblech ein und ist für das Sulfocinchonin charakteristisch. Dasselbe ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich. Chloroform, heißes Benzol und heißer Alkohol nehmen die Base leicht auf, während sie in kaltem Essigester und in Aether sehr schwer löslich ist.

Erwärmte man das Sulfocinchonin einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad, so ist dasselbe vollständig löslich geworden in Alkalien. Das Baryumsalz der hierbei gebildeten Sulfosäure ist in Wasser sowohl wie auch in Alkohol leicht löslich und zeigt, auf dem Platinblech erhitzt, die für das Sulfocinchonin charakteristische Rothfärbung vor dem Verkohlen. Aus dem Baryumsalz dieser noch nicht genauer untersuchten Sulfosäure lässt sich durch Ausfällen des Baryums durch verdünnte Schwefelsäure und Zusatz von Cadmiumchlorid und Salzsäure ein gut krystallisiertes, weißes Cadmiumdoppel-salz gewinnen, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Dieselbe Sulfosäure scheint auch in der alkalischen Lösung enthalten zu sein, welche bei der Darstellung des Sulfocinchons von dieser Base abfiltrirt wurde. Ferner entsteht dieselbe auch bei mehrstündigem Kochen von

Sulfocinchonin mit 20 Theilen Alkohol und scheidet sich beim Einengen der alkalischen Lösung als gelbes Krystallmehl aus, welches sich in Alkalien und in Wasser leicht löst. Auffallender Weise ist diese Sulfosäure, welche als Cinchensulfosäure bezeichnet werden soll, isomer mit Sulfocinchonin, während man hätte erwarten sollen, dass dieselbe durch Aufspaltung unter Aufnahme von einem Molekül Wasser aus dieser Base entstanden sei und die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2SO_4$ besitze. Zur Analyse wurde die Sulfosäure im Toluolbad getrocknet.

$C_{19}H_{20}N_2SO_3$. Ber. C 64.05, H 5.62.

Gef. » 64.09, » 6.05.

Die Cinchensulfosäure löst sich in Wasser mit gelber Farbe und schwach saurer Reaction. Diese Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge, Ammoniak und Mineralsäuren farblos, von verdünnter Essigsäure wird sie dagegen nicht entfärbt. Auf dem Platinblech erhitzt, färbt sie sich roth und verkohlt dann. In nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung ruft Cadmiumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag hervor. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Durch Chromsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung wird das Sulfocinchonin oxydiert zu Cinchoninsäure und einer Sulfosäure, deren Baryumsalz in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch achtständiges Erhitzen mit 25-prozentiger Phosphorsäure im Rohr auf $170 - 180^\circ$ wird das Sulfocinchonin gespalten in Lepidin und in eine Sulfosäure, die noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Bildung von Apocinchonin konnte nach achtständigem Kochen von Sulfocinchonin mit concentrirter Bromwasserstoffsaure nicht constatirt werden. Der Sulforest SO_3 muss außerhalb des Chinolinrestes an Kohlenstoff der so genannten zweiten Hälfte des Cinchonin-Moleküls gebunden sein, wie die Bildung von Cinchoninsäure und von Lepidin, sowie die Beständigkeit gegen Mineralsäuren beim Erhitzen beweisen.

Das Dihydrocinchonin, welches dem angewandten Cinchonin beigemengt war und bei der Behandlung mit Schwefelsäure unangegriffen blieb, liess sich durch Ausschütteln der alkalischen Fällung mit Aether und Ueberführung in das schwer lösliche saure Tartrat leicht vom Sulfocinchonin trennen. Die freie Base wurde dann noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Dieselbe erwies sich als schwefelfrei und besass die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt (143°) und die sonstigen Eigenschaften des Dihydrocinchonins.

$C_{19}H_{22}N_2$. Ber. C 82.01, H 7.91.

Gef. » 81.74, » 8.06.

Der Schmelzpunkt des krystallisierten Pikrats stimmte ebenfalls nahezu überein mit dem des Dihydrocinchonins.

Das Dihydrocinchonin, dessen Menge bis zu etwa 10 pCt. des angewandten Cinchons betrug, scheint also von concentrirter Schwefel-

säure schwieriger angegriffen zu werden, als das Cinchen. Hieraus und aus dem ganzen Verhalten des Sulfocinchens darf man vielleicht schliessen, dass der Sulforest SO_3 sich an die Vinylgruppe der zweiten Hälfte des Cinchens anlagert, an deren Stelle sich im Dihydrocinchen Aethyl befindet.

¹⁾ Bekanntlich vermag sich schweflige Säure an ungesättigte Basen zu addiren. So erhielt Gabriel¹⁾ z. B. aus dem Vinylamin das Taurin. Wir haben nun einige vorläufige Versuche angestellt über die Anlagerung von schwefliger Säure an Chinin, Cinchonin, Cinchen und Merochinen, welche man ja alle ebenfalls als ungesättigte Basen auffassen muss. Bei 20-stündigem Erhitzen dieser Basen mit bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger Säure im Einschmelzrohr im Wasserbad, hatten sich beträchtliche Mengen in Soda löslicher organischer Verbindungen, also offenbar Sulfosäuren, gebildet. Beim Chinin haben wir die Bildung einer solchen auch nach dreiwöchentlichem Stehen mit der 15—20-fachen Menge bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger Säure constatirt. Von den lockeren Additionsproducten der Chinolinbasen mit Bisulfiten, welche Brunck und Graebe²⁾ beim Chinolin und Alizarinblau dargestellt haben, unterscheiden sich diese Sulfosäuren der China-Alkaloide und ihrer Derivate durch ihre bedeutend grössere Beständigkeit, indem dieselben weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch mit überschüssiger Sodalösung in ihre Componenten gespalten werden konnten. Wir beabsichtigen, diese Additionsproducte von schwefliger Säure an China-Alkaloide weiter zu untersuchen.

401. Wilhelm Koenigs: Ueber Derivate des Lepidins.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 1. October.)

Ausgehend vom Lepidin und von der γ -Hemonicotsäure habe ich versucht, zur γ -Chinolyllessigsäure und zur γ -Homocinchomeron-säure zu gelangen, welch' letztere höchst wahrscheinlich der Cincholoiponsäure von Skraup zu Grunde liegt. Wenn dieses Ziel auch noch nicht erreicht ist, so möchte ich mir doch erlauben, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich gelegentlich dieser Versuche gemacht habe, und welche vielleicht einiges Interesse verdienen.

Der α -Chinolylaldehyd und die α -Chinolyllessigsäure sind von v. Miller und Spady³⁾, resp. von Einhorn und Sherman⁴⁾ dar-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2667.

²⁾ Diese Berichte 15, 1783.

³⁾ Diese Berichte 18, 3404.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 39.