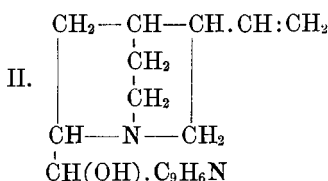
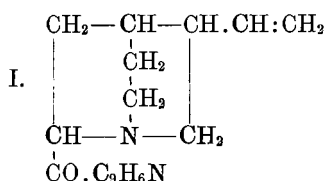


520. Paul Rabe: Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. VII. Mitteilung: Über ein neues Oxydationsprodukt des Cinchonins¹⁾.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Cinchonin entstehen nach den Untersuchungen von Koenigs und von Skraup unter Spaltung des Moleküles Cinchoninsäure und Merochinen. In der vorliegenden Mitteilung wird gezeigt²⁾, daß sich unter bestimmten Bedingungen ein Zwischenprodukt fassen läßt. Dasselbe enthält lediglich zwei Wasserstoffatome weniger als das Mutteralkaloid und stellt nach den im experimentellen Teile beschriebenen Versuchen höchst wahrscheinlich ein Keton der Formel I dar. Sollte sich diese Ver-



mutung bestätigen, so wäre damit endgültig bewiesen, daß im Cinchonin ein sekundärer Alkohol entsprechend der früher³⁾ aufgestellten Formel II vorliegt.

Experimenteller Teil,

mitbearbeitet von E. Ackermann und Dr. W. Schneider.

Base $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ON}_2$.

Zur Darstellung der neuen Verbindung wird Cinchonin mit Chromsäure entweder in Eisessig oder in starker Schwefelsäure behandelt. Nach vielen mühsamen Versuchen halten wir die zweite Vorschrift für die beste Methode zur Bereitung größerer Mengen des Oxydationsproduktes.

¹⁾ In Zukunft sollen die aus dem hiesigen Institute hervorgehenden Publikationen über die Chinaalkaloide fortlaufend numeriert werden. Die früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **37**, 1674 [1904], **38**, 2770 [1905], Ann. d. Chem. **350**, 180 [1906], diese Berichte **40**, 2013, 2016, 3280 [1907].

²⁾ Man vergleiche die Notiz in diesen Berichten **40**, 3281 Fußnote 3 [1907]. Hier muß es am Schluß statt: »aus dem Cinchonin« »aus dem Cinchotenin« heißen.

³⁾ Rabe, diese Berichte **40**, 2013 und 3280 [1907]. Man vergleiche außerdem diese Berichte **40**, 3281, Fußnote 1 [1907].

Versuch 1. Oxydation in Eisessig. In eine Auflösung von 100 g reinem Cinchonin¹⁾ in 830 g Eisessig wurden unter Verwendung eines Tropftrichters und eines Rührwerkes 70 g Chromsäure, gelöst in 50 g Wasser und 70 g Eisessig, bei ca. 50–60° eingetragen. Nach etwa 3 Stunden war die Reaktion vollendet. Nunmehr wurde die Reaktionsflüssigkeit nach dem Abkühlen in überschüssige verdünnte Natronlauge unter Zusatz von Eis allmählich eingetragen und ohne das ausgeschiedene Basengemisch von der alkalischen Chromlösung zu trennen wiederholt mit Äther durchgeschüttelt. Die abgehobenen ätherischen Lösungen wurden nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat möglichst vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde nach mehrstündigem Stehen mit absolutem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung wieder eingedampft. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operationen gelingt es, das in Äther schwer lösliche unveränderte Ausgangsmaterial zu entfernen. Das so gewonnene Oxydationsprodukt wurde zur Abtrennung von noch nicht näher untersuchten Nebenprodukten mit Ligroin (Sdp. 60–80°) ausgekocht. Die beim Einengen abgeschiedenen Krystalle wurden schließlich zweimal aus 50-volumprozentigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 4–5 g analysenreiner Substanz.

Versuch 2. Oxydation in starker Schwefelsäure. In eine Auflösung von 50 g reinem Cinchonin in 800 g 33-prozentiger Schwefelsäure läßt man, unter Benutzung eines Rührwerkes 20 g Chromsäure gelöst in 80 ccm Wasser in der Weise eintropfen, daß sich die Reaktionstemperatur bei 30–35° hält. Nach etwa 2 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Nachdem die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Zugabe von 650 g krystallisierter Soda abgestumpft und in Form des ausgeschiedenen Natriumsulfates entfernt ist, wird die noch schwach schwefelsaure Lösung in 330 ccm 25-prozentiger Natronlauge eingetragen. Die weitere Aufarbeitung geschieht in der oben angegebenen Weise, nur ist es nicht nötig, mit Ligroin auszukochen. Ausbeute ca. 3 g analysenreiner Substanz.

Um sicher zu entscheiden, daß die neue Verbindung sich durch einen Mindergehalt an zwei Wasserstoffatomen von Cinchonin unterscheidet, wurden vier Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen ausgeführt. Dieselben stimmen im Mittel ausgezeichnet auf die berechnete Formel. Es sei noch bemerkt, daß die lufttrockene Substanz beim Erhitzen auf 80° nicht an Gewicht verliert.

0.2533 g Sbst.: 0.7301 g CO₂, 0.1622 g H₂O. — 0.2503 g Sbst.: 0.7174 g CO₂, 0.1528 g H₂O. — 0.2610 g Sbst.: 0.7500 g CO₂, 0.1516 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 0.5455 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.2054 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°,

¹⁾ Auch zurückgewonnenes Cinchonin liefert, in gleicher Weise behandelt, dieselbe Menge der neuen Verbindung. Ihre Bildung kann daher nicht auf irgend eine noch unbekannte Verunreinigung des käuflichen cinchotin-freien Cinchonins zurückgeführt werden. Es wurde auch durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß Eisessig allein unter den angewandten Reaktionsbedingungen Cinchonin nicht zu verändern vermag.

746.5 mm). — 0.4434 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 13.25 g Äthylalkohol eine Siedepunktserhöhung von 0.124°.

$C_{19}H_{20}ON_2$. Ber. C 78.08, H 6.85, N 9.59, M 292.
 Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$. » » 77.55, » 7.48, » 9.52, » 294.
 Gef. C 78.00, 78.18, 78.37, 77.81, Mittel 78.09.
 » H 7.11, 6.83, 6.50, 6.93, » 6.84.
 » N 9.67.
 » M 375.

Die Base $C_{19}H_{20}ON_2$ ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Man krystallisiert sie aus Äther oder besser noch aus 50-volumprozentigem Alkohol um. Dabei scheidet sie sich in gut ausgebildeten Prismen von schwach gelblicher Farbe ab. Schmp. 126—127°. Sie ist optisch-aktiv und zwar rechtsdrehend; in Äthylalkohol wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = +68.8^\circ$ ($c = 3.3110$).

Die Verbindung Schmp. 126—127° ist eine starke Base, die Lackmus bläut. Andererseits löste sie sich auffallenderweise, wenn auch in geringer Menge, in wäßrigen Alkalien, wobei die Lösung sich schwach goldgelb färbt. Solche Lösungen werden durch Kohlensäure wieder entfärbt, und nach einiger Zeit fällt die Base unverändert aus. Auch durch Ausschütteln mit Äther läßt sich die Base den Auflösungen in Alkali leicht entziehen.

Die Verbindung $C_{19}H_{20}ON_2$ ist gegenüber Brom und gegenüber Permanganat noch empfindlicher als das Cinchonin.

Das neutrale Chlorhydrat ist spielend löslich in Wasser. Es wurde mit benzolischer Salzsäure in Form weißer Nadelchen vom Schmp. 245—247° gewonnen.

0.1996 g Subst.: 0.0864 g AgCl.

$C_{19}H_{20}ON_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 10.81. Gef. Cl 10.71.

Das Dijodhydrat ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser. Aus sehr konzentrierten Lösungen scheidet es sich ölig ab. Von seiner weiteren Untersuchung wurde Abstand genommen.

Das Monojodmethylat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base und Jodmethyl (1 Mol.: 1 Mol.) in fast farblosen, sehr kleinen Krystallen aus und läßt sich aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisieren. Schmp. 232—233°.

0.1963 g Subst.: 0.1066 g AgJ.

$C_{19}H_{20}ON_2 \cdot CH_3J$. Ber. J 29.26. Gef. J 29.35.

Abbau der Base $C_{19}H_{20}ON_2$.

3.1 g der Verbindung $C_{19}H_{20}ON_2$ wurden mit 1.5 g Chromsäure nach den Angaben von Skraup¹⁾ oxydiert. Aus der Oxydations-

¹⁾ Ann. d. Chem. **201**, 301 [1880].

flüssigkeit ließen sich 1.1 g Cinchoninsäure (Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz 235°) und 0.35 g Merochinen in Form des salzsauren Merochinenäthylesters, Schmp. 165°, isolieren.

Verhalten gegen Hydroxylaminchlorhydrat.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat setzt sich die neue Base nur langsam um. Da eine geeignete Trennungsmethode des gebildeten Oxims vom unveränderten Ausgangsmaterial bisher nicht aufzufinden war — die Trennung auf chemischen Wege stößt auf Schwierigkeiten, da beide Verbindungen sich in Alkali lösen und der alkalischen Lösung durch Äther wieder entzogen werden — so mußten wir uns bisher mit der Analyse eines Gemisches begnügen.

0.6 g Base und 0.3 g Hydroxylaminchlorhydrat blieben in methylalkoholischer Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wurde noch 5 Stunden gekocht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit verdünnter Sodalösung behandelt und die ausgeschiedene harzige Masse mit Äther gesammelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein Öl, daß beim Erhitzen auf ca. 80° glasig erstarrte.

0.2065 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 751 mm). Gef. N 12.30, während sich für das Oxim $C_{19}H_{31}ON_3$ 13.68 % N und für unveränderte Base $C_{19}N_2ON_2$ 9.59 % berechnen.

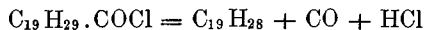
Die Untersuchung der neuen Base wird fortgesetzt.

521. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

[Mitteilung aus dem Organischen Labor. der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Vor einiger Zeit sprach ich an dieser Stelle¹⁾ die Vermutung aus, daß der bei der Vakuumdestillation von »Abietinsäurechlorid« $C_{20}H_{29}OCl$ entstehende Kohlenwasserstoff »Abietin« $C_{19}H_{28}$, dessen Bildung sich durch folgende Gleichung erklären läßt:



identisch sein dürfte mit einem von Krämer und Spilker²⁾ aus Harzöl isolierten Produkt. Für die Zusammensetzung desselben nahmen diese Forscher ursprünglich $C_{42}H_{62}$ an, welche Formel sie später mit

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3046 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 2953 [1899].