

zu den in den Molekülen dieser Alkohole vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden. Die Aryle sind in den vorerwähnten Alkoholen nicht unmittelbar mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome verkettet, sondern durch den die beiden Aryle bindenden, tertiären Carbinolrest davon getrennt. Schiebt sich nun zwischen diesen und die beiden Arylreste je eine Methylengruppe ein, wie dies bei den Dibenzylderivaten der Fall ist, so macht sich sofort der Einfluß der größeren räumlichen Entfernung der Aryle von den asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch eine sehr starke Verminderung der optischen Aktivität bemerkbar, die beim Dibenzylsorbit auf Null, beim Dibenzyl-dulcit fast auf Null und beim Dibenzyl-arabit auf nahezu ein Drittel von der des Diphenylderivates sinkt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 167. A. Skita<sup>1)</sup> und W. Brunner: Über die Hydrierung heterocyclischer Stoffe. (Katalytische Hydrierungen. XII.)

(Eingegangen am 30. Juni 1916.)

In einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> ist ein Verfahren mitgeteilt worden, mit dessen Hilfe es gelingt, im Pyridin und Chinolin den heterocyclischen bzw. aromatisch-heterocyclischen Kern mit der erforderlichen Menge Wasserstoff bei Gegenwart kolloidaler Platinlösungen abzusättigen.

Bei der Verallgemeinerung dieser Methode stößt man bereits bei den Homologen des Pyridins auf Schwierigkeiten, so daß es notwendig war, das Verfahren bei den einzelnen Verbindungen entsprechend abzuändern.

Am zweckmäßigsten erwiesen sich die von uns bereits mehrfach verwandten kolloidalen Platinlösungen, welche aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Imphen mit kolloidaler Platinlösung hergestellt waren<sup>3)</sup>. Bei der Hydrierung aromatischer Alkohole, Aldehyde usw. war es gleichgültig, ob bei der Herstellung der kolloidalen Platinlösung die zu hydrierende Substanz bereits zugegen war oder erst nach der Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben wurde. Bei den aromatischen Aminen hingegen konnte ein Unterschied bemerkt werden<sup>4)</sup>. Bei den vorliegenden Hydrierungen ist man gezwungen,

<sup>1)</sup> Zurzeit im k. u. k. österr.-ungar. Heere.

<sup>2)</sup> B. 45, 3589 [1912].    <sup>3)</sup> B. 48, 1685 [1915].    <sup>4)</sup> Ebenda.

die kolloidale Lösung kurz vorher durch Reduktion des Platinchlorids zu bereiten und dann erst die in Eisessig gelöste Substanz hinzuzufügen, da sonst das in Eisessig unlösliche Platinchloriddoppelsalz ausfällt, was die Reduktion unliebsam verzögert. Der Zusatz von Eisessig war bei allen Reduktionen mit Ausnahme der des Pyridins erforderlich. Hierbei war hingegen in salzsaurer Lösung eine rasche Reduktion mit bester Ausbeute verbunden. Während bei Zimmertemperatur und einer Reduktionsdauer von 1 Stunde fast quantitativ Piperidin erhalten wurde, konnte bei längerer Reduktionsdauer besonders bei etwas höherer Temperatur (50°) eine fast vollkommene Aufspaltung in Ammoniak und Pentan beobachtet werden. Sehr wesentlich ist, wie bei allen katalytischen Reduktionsmethoden, die Reinheit der zur Verwendung kommenden Substanz<sup>1)</sup>. Eine Reinigung über das mehrfach umkrystallisierte Pikrat hatte bei der Reduktion aller Pyridin-Homologen den besten Erfolg.

Die Reduktion von  $\alpha$ -Picolin zu Pipecolin gelingt ungefähr 4-mal schwerer als die des Pyridins. Es waren infolgedessen die Aussichten, Lutidin unter denselben Bedingungen zu hydrieren, gering. Um bei Lutidin eine rasche Aufnahme des Wasserstoffs zu erzielen, wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet<sup>2)</sup>. Auf diese Weise wurde in der gleichen Zeit und in guter Ausbeute auch das 2.4.5-Kopellidin erhalten.

Der Vorteil der Erwärmung ist jedoch nicht nur die kürzere Reduktionsdauer, sondern auch erhöhte Löslichkeit der Substanzen in der warmen Essigsäure. Die Reduktion von Pyridin- bzw. Chinolincarbonsäuren wäre praktisch unmöglich, da diese Verbindungen in Essigsäure in der Kälte nur in sehr geringen Mengen löslich sind. Jedoch gelingt es bei einer Temperatur von etwa 50° bereits, genügend in Lösung zu bringen. So erfolgte die Hydrierung von  $\alpha, \gamma$ -Phenylchinolincarbonsäure (Atophan) leicht, und man konnte wie bei der Reduktion des Chinolins ein Tetra- und ein Dekahydroprodukt isolieren<sup>3)</sup>. Der beim Dekahydro-atophan hydrierte Benzolkern ist der des Chinolinringes.

Die Schwierigkeit der katalytischen Reduktion wächst wie beim Benzol so auch beim Pyridin und Chinolinkern mit der steigenden Anzahl der Substituenten. Während Pyridin sich leicht hydrieren läßt, ist dies bei Picolin nicht mehr so leicht der Fall, und diese Schwierigkeit wurde beim Lutidin und Kollidin in noch größerem Maße festgestellt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chinolin.

<sup>1)</sup> Vorliegende Versuche waren mit Pyridin, Marke »Kahlbaum«, ausgeführt.

<sup>2)</sup> B. 48, 1685 [1915].

<sup>3)</sup> B. 45, 3593 [1912].

Infolgedessen war anzunehmen, daß noch kompliziertere Chinolin-abkömmlinge, wie wir sie z. B. in den Chinaalkaloiden vor uns haben, der katalytischen Reduktion nur unter besonderen Umständen zugänglich sind. Diese Annahme ist auch richtig. Versuche, Chinin katalytisch zu reduzieren, führten zu Dihydrochinin<sup>1)</sup>. Eine Hydrierung des Chinolinkerns wurde hierbei bei den damaligen Versuchsbedingungen bekanntlich nicht erreicht.

Versuche, Chinin zu reduzieren, wurden mehrfach unternommen. Während Schützenberger<sup>2)</sup> durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure eine Base  $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$  erhielt, gelang es tetrahydrierte Chinaalkaloide mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zu erhalten<sup>3)</sup>. Eine Aufhebung der olefinischen Doppelbindung findet nicht statt. Die erhaltenen Substanzen sind Öle, die Nitrosoprodukte krystallisieren.

Unterwirft man nun Chinin oder Dihydrochinin der katalytischen Reduktion bei genügenden Mengen kolloiden Platins und bei höherer als Zimmertemperatur, so erfolgt eine Aufnahme bis zu 6 Mol. Bei Zimmertemperatur ist auch eine Aufnahme vorhanden, jedoch verläuft die Hydrierung ungefähr 10-mal langsamer.

Die Verwendung von Dihydrochinin zur Hydrierung bedeutet insofern einen Vorteil, da bei Verwendung von Chinin nach der Absorption von 1 Mol. des öfteren eine leichte Ausflockung des Platins eintrat. Diese wurde nach der Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff so erheblich, daß die Totalreduktion litt. Man kann sich davor erstens durch Verwendung von Dihydrochinin und weiter durch die Anwendung größerer Mengen Gummi schützen. Ob bei einer Absorption von 3 Mol. die Ausflockung durch ein entgegengesetztes Kolloid — dies wäre möglicherweise das Dodekahydro-cinchonidin — hervorgerufen ist, ist denkbar<sup>4)</sup>. Für die Verwendung von Dihydrochinin spricht auch der Umstand, daß schon mehrfach beobachtet wurde, daß die Aktivität des Katalysators leidet, wenn die Reduktion nach einander an verschiedenen Punkten des Moleküls stattfand.

Die erhaltenen Produkte sind verschiedener Art. Bricht man bei einer Absorption von 3 Mol. ab, erhält man eine schön krystallisierte Verbindung vom Schmp.  $206^{\circ}$  (korr.). Die nach einer Absorption von 6 Mol. isolierte Verbindung ist amorph. Wie durch Elementaranalyse ermittelt wurde, kommt der ersteren Verbindung die Formel  $C_{19}H_{28}N_2O$ , der letzteren die Formel  $C_{19}H_{34}N_2O$  zu. Daß diese Verbindungen Abkömmlinge des Cinchonidins sind, ist sicher anzu-

<sup>1)</sup> B. 44, 2862 [1911]; 45, 3588 [1912].      <sup>2)</sup> A. 108, 397 [1858].

<sup>3)</sup> B. 28, 1425 [1895]; 28, 1638 [1895]; B. 29, 801 [1896].

<sup>4)</sup> B. 37, 1095 [1904].

nehmen, da keine Aufspaltung der Methoxylgruppe in Methan erfolgt und die Substanz keinerlei saure Eigenschaften besitzt.

Die unter Ausnahme von 3 Mol. Wasserstoff aus Dihydrochinin entstandene Base ist identisch mit einer aus Dihydrocinchonidin unter Aufnahme von 2 Mol. entstandenen. Es gelingt also, Chinin (Dihydro-) und Cinchonidin durch katalytische Reduktion in ein und dasselbe Derivat, nämlich in ein Hexahydro-cinchonidin überzuführen.

Bei der Reduktion des Chinidins bzw. Cinchonins liegen die Verhältnisse analog. Es gelang auch hier, aus beiden Verbindungen ein Hexahydro-cinchonin von der Formel  $C_{19}H_{28}N_2O$  zu erhalten.

Die bei der Hydrierung des Dihydrochinidins erhaltene amorphe Verbindung scheint nach den Analysenzahlen aus dem Dihydrochinidin durch Reduktion der sekundären Alkohlgruppe und Tetrahydrierung des Chinolinkerns entstanden zu sein. Eine Abspaltung der Methoxylgruppe erfolgte in diesem Falle nicht.

### Experimenteller Teil.

#### Reduktion der Pyridinbasen.

Pyridin<sup>1)</sup>. 3 g Pyridin (Spezialmarke »Kahlbaum«), 0.7 g Gummi arabicum wurden in 86 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Diese Lösung nahm bei Gegenwart von 0.26 g kolloidem Platin bei einem Überdruck von 2.5 Atm. bei Zimmer-temperatur in 50 Minuten 3 l auf. Berechnete Menge 2.85 l bei 24°.

Aus der durch Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung wurde durch Wasserdampf-Destillation und Ausäthern des ausgesalzenen Destillats durch vorsichtiges Verdampfen des getrockneten Äthers eine geringe Menge vom Sdp. 38° (Pentan) erhalten. Die Hauptfraktion, Sdp. 106° (2.4 g), ist Piperidin. Chlorhydrat aus Alkohol, Schmp. 244–245° (korr.). Auf gleiche Weise lassen sich größere Mengen Pyridin hydrieren; es ist jedoch hierbei zu beachten, daß eine lange Reduktionsdauer, insbesondere eine Temperaturerhöhung auf 50°, die Ausbeute an Piperidin bis auf 10% herunterdrückt.

$\alpha$ -Picolin. Wie beim Pyridin, ist auch beim Picolin die Reinheit des verwendeten Präparats für die Länge der Reduktionsdauer maßgebend. Während käufliches  $\alpha$ -Picolin eine Reduktionszeit von 6 Stunden beansprucht, verläuft die Hydrierung von Picolin, welches über das Pikrat gereinigt war, in 3 Stunden, wenn man die unten angegebenen Mischungsverhältnisse einhält.

10 g käufliches  $\alpha$ -Picolin wurden in eine heiße Lösung von 25 g Pikrinsäure in 750 ccm Wasser eingegossen. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden nach dem Absaugen aus 900 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene reine Picolinpikrat lieferte, mit 50-proz

<sup>1)</sup> B. 45, 3592 [1912].

Natronlauge zerlegt, nach 2-maliger Wasserdampf-Destillation durch Ausäthern des Destillats 5–6 g reines  $\alpha$ -Picolin vom Sdp. 130°.

Reduziert man 5 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 6 ccm 10-proz. Gummi arabicum-Lösung bei Gegenwart von 4 ccm Impflösung und 35 ccm Wasser durch Schütteln mit Wasserstoff, so erhält man eine kolloidale Platinlösung, welche nach Zusatz von 3 g Picolin, gelöst in 50 ccm Eisessig, bei 3 Atm. Überdruck bei 25° in 3½ Stunden die theoretische Menge von 2.4 l absorbiert. Daraus wurden auf gleiche Weise, wie beim Pyridin beschrieben, 1.8 g  $\alpha$ -Pipicolin vom Sdp. 117–118° isoliert. Das salzsaure Salz, hergestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung, schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 198–199° (korr.).

$\alpha,\gamma$ -Lutidin. Wie bereits beim Picolin zu sehen ist, nimmt die Reduktionsdauer durch den Eintritt der Methylgruppe erheblich zu. Tatsächlich verläuft die Hydrierung von Lutidin äusserst langsam. Nach 9 Stunden ist ungefähr die theoretische Menge absorbiert. Reduziert man jedoch bei 45°, so verläuft die Reduktion leicht und mit guter Ausbeute.

3 g über das Pikrat gereinigtes  $\alpha,\gamma$ -Lutidin wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 6 ccm 10-proz. Gummilösung, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 1¾ Stdn. war bei 45° die theoretische Menge 2.1 l aufgenommen. Ausbeute: 2.4 g  $\alpha,\gamma$ -Lupetidin vom Sdp. 140–142°. Das salzsaure Salz schmilzt bei 237° (korr.).

2.4.5-Kollidin. Unter gleichen Bedingungen ließ sich auch 2.4.5-Kollidin in gleicher Zeit hydrieren. Ein solcher Versuch lieferte 2.7 g 2.4.5-Kopellidin vom Sdp. 151–153°. Salzsaures Salz: Schmp. 287° (korr.). Platinchloriddoppelsalz  $C_8H_{17}N, H_2PtCl_6$ , aus verdünntem Alkohol orangegelbe Nadeln. Schmp. 248–249° (korr.).

3.634 mg Sbst.: 1.083 mg Platin.

Ber. Pt 29.98. Gef. Pt 29.80.

Reduktion der  $\alpha,\gamma$ -Phenyl-chinolin-carbonsäure (Atophan).

Tetrahydro-atophan. 5 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Atophan wurden in 210 ccm Eisessig gelöst und zu einer Lösung von 5 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 28 ccm 10-proz. Gummi arabicum-Lösung, 17 ccm Impflösung und 90 ccm Wasser hinzugegeben. Bei 1 Atm. Überdruck nahm die kolloidale Lösung bei 59° in 40 Min. 1.24 l auf. Da diese Aufnahme 2 Mol. entspricht (1.15 l + 0.05 l, welche zur Reduktion des Platinchlorids erforderlich sind), wurde abgebrochen.

Diese Lösung wurde mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf in die heiße Flüssigkeit 2 Min. Wasserdampf geleitet wurde. Hierauf fiel das Platin aus und konnte abfiltriert werden. Durch Eindampfen im Vakuum erhielt man das salzsaure Salz des Tetrahydro-atophans vom Schmp.

235°. Es löst sich leicht in schwach salzsaurem Wasser. Durch Neutralisieren der konzentrierten wäßrigen Lösung dieses Salzes erhält man, wenn die Lösung lauwarm war, die Carbonsäure in leicht absaugbarer Form. Sie ist leicht löslich in Alkali, Säuren und Alkohol und hat einen Schmelzpunkt von 218°.

5.640 mg Subst.: 15.717 mg CO<sub>2</sub>, 5.880 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253). Ber. C 75.89, H 5.96.

Gef. » 76.00, » 5.88.

Dekahydro-atophan. 5 g Atophan, gelöst in 210 ccm Eisessig, wurden zu 28 ccm Gummilösung (10%), 17 ccm Impflösung, 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 85 ccm Wasser hinzugegeben. Diese Lösung nahm bei 52° und 3 Atm. Überdruck in 50 Min. 5 Mol. Wasserstoff auf (2.97 l).

Auf gleiche Weise wie beim Tetrahydroprodukt wurde das salzsaure Dekahydroatophan isoliert, welches jedoch nicht krystallisiert. Aus der konzentrierten lauwarmen Lösung des salzsauren Salzes erhält man durch Neutralisieren die freie Säure. Sie stellt, falls die Lösung des salzsauren Salzes mit Tierkohle entfärbt war, ein weißes Pulver dar, welches bei 330° unter Gasentwicklung schmilzt. Dekahydroatophan löst sich leicht in Alkali und Säuren, schwer in Alkohol.

4.365 mg Subst.: 11.875 mg CO<sub>2</sub>, 8.050 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (259). Ber. C 74.14, H 8.17.

Gef. » 74.20, » 8.05.

### Hydrierung der Chinabasen.

Zur Herstellung des Hexahydrocinchonidins kann sowohl das Chinin wie auch Dihydrochinin angewandt werden. Die Verwendung von Dihydrochinin erweist sich jedoch als vorteilhafter, weshalb die hier angegebenen Versuche mit reinem, aus thiophenfreiem Benzol umkrystallisiertem Dihydrochinin ausgeführt wurden.

Hexahydrocinchonidin aus Dihydro-chinin. 2.16 g Dihydrochinin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 23 ccm Platinchlorwasserstoffsäure, 4 ccm Impflösung, 6 ccm 10-proz. Gummi arabicum-Lösung und 28 ccm Eisessig hinzugegeben. Diese Lösung nahm bei 3 Atm. und 45° in 1 Stunde 3 Mol. auf, wonach der Versuch abgebrochen wurde. Das Platin wurde mit Salzsäure und Wasserdampf ausgefällt. Durch Eindampfen im Vakuum und Alkalischemachen mit Natronlauge erhält man einen weißen festen Körper, der aus Benzol schön krystallisiert und bei 206° (korr.) schmilzt. In Äther ist die Verbindung fast unlöslich.

Das salzsaure Salz erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther als farblose Nadeln.

Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 281—282° unter Zersetzung.

6.090 mg Sbst.: 16.934 mg CO<sub>2</sub>, 5.230 mg H<sub>2</sub>O. — 4.817 mg Sbst.: 0.410 ccm N (23°, 733 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.

Gef. » 75.83, » 9.61, » 9.51.

1.4998 g Sbst. in 25 ccm Alkohol gelöst drehten bei einer Rohrlänge von 1.982 dm 9.6° nach links. Temperatur 17°.

$$[\alpha]_D^{17} = -81^\circ (-80.66^\circ).$$

Im 1-dm-Rohr beträgt die Ablenkung die Hälfte.

Dodekahydro-cinchonidin. 3.26 g Dihydrochinin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 12 ccm 20-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 4 ccm Impflösung, 3.6 g Gummi arabicum in 19 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig hinzugegossen. Bei 48° und 3 Atm. Überdruck nahm die schön kolloide Lösung in 4 Stunden genau 6 Mol. auf (1.44 l bei 20°). Eine weitere Absorption erfolgte nicht.

Das salzsaure Salz der hydrierten Base, welches nicht krystallisiert, wurde, wie dies beim Hexahydrocinchonin angegeben ist, durch Ausfällen des Platins und Eindampfen im Vakuum gewonnen.

Durch Alkalischemachen mit Natronlauge und Ausäthern erhält man die freie Base. Das hierbei ungelöst gebliebene Hexahydrocinchonidin wird abfiltriert. Durch Abdampfen des Äthers erhält man eine klebrige, durchsichtige Masse. Zur Reinigung wurde in die gut getrocknete Ätherlösung unter möglichstem Ausschluß von Wasser Salzsäuregas eingeleitet. Man erhält so ein weißes, salzsaures Salz von krystallinischer Struktur, welches an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfließt. Wiederum durch Natronlauge erhält man durch Ausäthern die gereinigte Base nach Verdampfen des Äthers als glasigen Rückstand, der im Vakuumexsiccator sich aufbläht und fest wird. Die gut getrocknete Base schmilzt bei 104°. Sie zieht Feuchtigkeit an und ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln leicht löslich. An der Luft und bei längerem Liegen färbt sie sich braun. Wie aus den Analysen hervorgeht, handelt es sich um ein Dodekahydrocinchonidin.

3.336 mg Sbst.: 9.140 mg CO<sub>2</sub>, 3.310 mg H<sub>2</sub>O. — 2.662 mg Sbst.: 0.212 ccm N (21°, 730 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O (306.29). Ber. C 74.46, H 11.18, N 9.14.

Gef. » 74.72, » 11.07, » 8.88.

1.8772 g der Base in 50 ccm Alkohol gelöst drehten bei einer Rohrlänge von 0.992 dm 1.9° nach links. Temperatur 17°.

$$[\alpha]_D^{17} = -51^\circ.$$

Hexahydro-cinchonidin aus Dihydro-cinchonidin. 2.69 g reines Dihydrocinchonidin vom Schmp.  $230^{\circ}$  wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 2.4 g Platinchlorid, 3.6 g Gummi arabicum, 31 ccm Wasser, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Eisessig hinzugefügt. Die kolloidale Lösung nahm bei  $53^{\circ}$  und 3 Atm. in 1 Stunde 0.72 l = 3 Mol. auf. In den weiteren 2 Stunden nur 0.2 l. Die Isolierung der Substanz geschah wie bei der Chininhydrierung. Die Hauptmenge, weiße Blättchen aus Benzol vom Schmp.  $206^{\circ}$  (korr.), war identisch mit dem bereits beschriebenen Hexahydrocinchonidin. Die Mutterlaugen lieferten beim Eindunsten geringe Mengen eines glasigen Produktes, welches nicht weiter untersucht wurde.

6.338 mg Subst.: 17.610 mg  $\text{CO}_2$ , 5.395 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.410 mg Subst.: 0.387 ccm N ( $20^{\circ}$ , 709 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$  (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.

Gef. » 75.70, » 9.53, » 9.54.

1.2004 g Subst., gelöst in 25 ccm Alkohol, drehten bei  $17^{\circ}$  in einem 1.982 mm langen Rohr  $7.8^{\circ}$  nach links.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -82^{\circ} (-81.88^{\circ}).$$

Hexahydro-cinchonin aus Cinchonin. Auf gleiche Weise wie aus Cinchonidin ein Hexahydrocinchonidin, gelang es auch, aus dem Cinchonin Hexahydrocinchonin zu erhalten. In der Reduktionszeit war kein Unterschied zu bemerken.

2.94 g Cinchonin vom Schmp.  $255.5^{\circ}$ , gelöst in 20 ccm Eisessig, wurden zu einer vorher reduzierten Lösung von 2.4 g Platinchlorid, 3.6 g Gummi in 31 ccm Wasser, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Eisessig hinzugegeben. Die  $50^{\circ}$  warme Lösung nahm bei 3 Atm. Überdruck in 1 Stunde  $3\frac{1}{2}$  Mol. (0.82 l bei  $20^{\circ}$ ) auf. In den darauffolgenden  $4\frac{1}{2}$  Stunden konnte keine weitere Absorption erzielt werden. Die Isolierung des entstandenen Produktes geschah wie bei der Hydrierung des Cinchonidins. Aus Benzol wurde die reine Base in Form feiner Nadeln erhalten (1.6 g). Schmp.  $241^{\circ}$  (korr.). Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte kaum, in der Wärme besser. In Äther sind sie unlöslich. Die Mutterlauge liefert eine geringe Menge eines nicht untersuchten glasigen Rückstandes. Das salzsaure Salz schmilzt bei  $308^{\circ}$  (korr.).

4.800 mg Subst.: 13.415 mg  $\text{CO}_2$ , 4.095 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.680 mg Subst.: 0.387 ccm N ( $20^{\circ}$ , 742 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$  (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.

Gef. » 76.22, » 9.55, » 9.40.

0.6280 g Subst., in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, drehen bei  $20^{\circ}$  und 2 dm Rohrlänge  $8.55^{\circ}$  nach rechts.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +170.19^{\circ}.$$



Hexahydro-cinchonin aus Dihydro-chinidin. Während bei der Hydrierung von Dihydrochinin in 6 Stunden eine Totalreduktion erreicht wurde, gelang es bei Dihydrochinidin, in 6 Stunden nur eine Aufnahme von nicht ganz 4 Mol. zu erreichen.

3.26 g Dihydrochinidin (wasserfrei) wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 2.4 g Platinchlorwasserstoffsäure, 3.6 g Gummi in 31 ccm Wasser, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Eisessig hinzugefügt. Die kolloidale Lösung nahm bei 42° und 3 Atm. Überdruck in 6 Stdn. 20 Min. 0.94 l auf.

Nachdem das Platin mit konzentrierter Salzsäure durch Wasserdampf gefällt und abfiltriert war, wurde im Vakuum stark eingeengt, wobei sich die Lösung schwach gelb färbte. Hierauf erhält man mit starker Natronlauge einen festen Niederschlag, der nach dem Trocknen mit wenig Äther digeriert wurde. Der zurückbleibende Teil schmilzt bei 222°. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Benzol erhält man feine weiße Nadeln, welche bei 241° (korr.) schmelzen und mit dem aus Cinchonin dargestellten Hexahydrocinchonin identisch sind.

4.170 mg Sbst.: 11.585 mg CO<sub>2</sub>, 3.425 mg H<sub>2</sub>O. — 3.410 mg Sbst.: 0.284 ccm N (20°, 740 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.

Gef. » 75.77, » 9.19, » 9.95.

4.4459 g Sbst., in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, drehten bei 20° und 2 dm Rohrlänge 6.03° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +169.04^\circ.$$

Der im Äther leicht lösliche Teil liefert einen amorphen Körper, dessen salzsaures Salz unter dem Mikroskop deutlich krystallisiert erscheint. An der Luft zerfließt es rasch zu einer klebrigen Masse. Die freie Base läßt sich nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure zerreiben und stellt so ein schwach rötliches Pulver dar, welches bei 83° schmilzt.

Im Vakuum bei 130° verliert die Substanz 1 Mol. Wasser.

4.140 mg Sbst.: 11.000 mg CO<sub>2</sub>, 3.521 mg H<sub>2</sub>O. — 5.603 mg Sbst.: 0.421 ccm N (20°, 730 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O. Ber. C 72.3, H 9.6, N 8.4.

Gef. » 72.46, » 9.51, » 8.41.