

1. γ -Chinolyl-ketone sind zuerst von mir gemeinsam mit Peyer und Kunkler hergestellt worden¹⁾ und erst später von Rabe und Pasternack²⁾.

2. Die Bromierung der γ -Chinolyl-ketone habe ich schon vor 4 Jahren beschrieben³⁾. P. Rabe und Mitarbeiter wiederholen in der zitierten Mitteilung S. 146 und 150 genau die von mir gemachten Angaben.

3. Die Darstellung der Aminoketone durch Kondensation der Bromketone mit sekundären Aminen habe ich ebenfalls damals veröffentlicht⁴⁾. P. Rabe kopiert — S. 151 — die von mir daselbst gemachten Beobachtungen.

4. Schließlich habe ich die Reduktion der Aminoketone mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz ebenfalls gezeigt⁵⁾. Auch hier — S. 151/52 — bringen Rabe und Mitarbeiter nichts Neues.

Im übrigen freue ich mich, daß Hr. Paul Rabe die Darstellung einiger weiterer Homologen dieses Gebietes — von denen ich im Sommer 1914 an der schweizerischen Landesausstellung in Bern bereits eine ganze Reihe zeigen konnte — für so wichtig erachtet, daß er ihr seine wertvolle Zeit widmet.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

103. Adolf Kaufmann und Paul Haensler: Zur Kenntnis der China-Ketone.

(Eingegangen am 27. März 1917.)

Gemeinsam mit Max Huber hat der eine von uns vor einiger Zeit⁶⁾ mitteilen können, daß vermittels sehr glatt verlaufender Reaktionen eine Rückverwandlung des Cinchoticins über das Bromcinchoticin und Cinchotinon in **Cinchotin** und das raumisomere **Cinchotidin** möglich ist⁷⁾.

¹⁾ B. 45, 3090 [1912] D. R.-P. Nr. 276656; s. auch B. 46, 57 [1913]. D. R.-P. 268931.

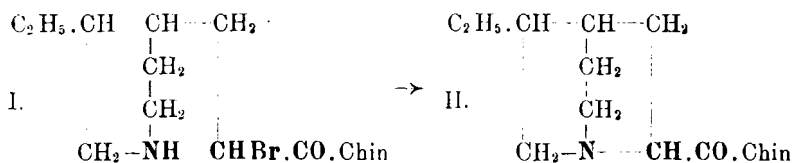
²⁾ B. 46, 1026 [1913]. ³⁾ B. 46, 1832/33 [1913].

⁴⁾ B. 46, 1833/34 [1913]. D. R.-P. 268931.

⁵⁾ B. 46, 1835/37 [1913]. D. R.-P. 283512.

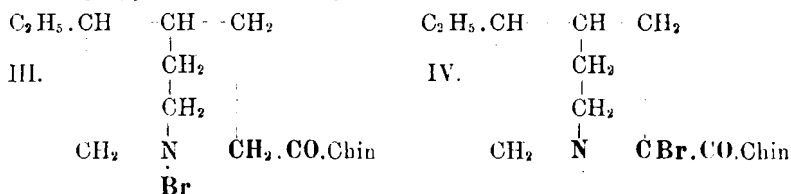
⁶⁾ B. 46, 2913 [1913]. ⁷⁾ Zur Nomenklatur s. B. 49, 2303 [1916].

Wir haben diese Arbeit fortgesetzt, infolge äußerer Umstände jedoch seit längerer Zeit wieder unterbrechen müssen¹⁾. In Ergänzung früherer Angaben wird im experimentellen Teil gezeigt, daß der intramolekulare Ringschluß durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Brom-cinchoticin schon durch bloßes Ausfällen der Salzlösungen mit Soda bewerkstelligt werden kann. Die Neigung zur Bildung des bicyclischen Chinuclidin-Ringes ist so groß, daß die bromierte Base I überhaupt nicht isoliert werden konnte.



In der ersten Mitteilung wurde nachgewiesen, daß das Cinchoticin in Bromwasserstoffsäure leicht monobromiert wird. Wir haben dabei angenommen, daß die Bromierung analog wie bei den γ -Chinolylketonen²⁾ verlaufe und ein Wasserstoffatom der der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppe substituiert werde. Nach der Darstellungsweise hätte man aber auch ein Brom-imin der Formel III erwarten können, und es bliebe deshalb die Konstitution des Körpers noch sicher festzustellen.

Inzwischen hat sich ergeben, daß auch das Cinchotinin II sich bromieren läßt, offenbar so, daß das labile Wasserstoffatom der Methingruppe, die dem Carbonyl benachbart ist, durch Brom ersetzt wird.



Beim Erhitzen in saurer Lösung verliert das Brom-cinchotinin IV leicht Brom und verwandelt sich in das Cinchotinin zurück. In Alkohol ist es beständig und gut krystallisierbar. Das Studium des interessanten Produktes gedenken wir später fortzusetzen.

Experimentelles.

Cinchotinin (Formel II).

Bei der Bromierung des Cinchoticins in Bromwasserstoffsäure bildet sich zuerst ein Perbromid, das sich langsam beim

¹⁾ Siehe P. Haensler, thèse Genève 1913/14. ²⁾ B. 46, 1831 [1913].

Schütteln, schneller beim Erwärmen in das Monobromsubstitutionsprodukt verwandelt. Es gelang nicht, aus dem Dibromhydrat, dessen Isolierung wir früher beschrieben haben, die freie bromierte Base abzuscheiden; wohl aber erhält man bei Addition der genau berechneten Menge Natriumbicarbonat zur wäßrigen Salzlösung einen krystallinischen, weißen Niederschlag, der sich als das Monobromhydrat des Brom-cinchoticins erwies. Aus Alkohol umkrystallisiert gewinnt man feine weiße Nadelchen. In Wasser sind sie schwerer löslich als das diacide Salz. Sie schmelzen bei 194—195°.

0.1195 g Sbst.: 0.2206 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 0.1246 g AgBr. — 0.1344 g Sbst.: 7.6 ccm N (17.5°, 707 mm).

C₁₉H₂₃ON₂Br, HBr. Ber. C 50.0, H 6.1, Br 35.0.
Gef. » 50.3, » 5.4, » 35.0.

Versetzt man eine Lösung eines der beiden Salze in 20 Thn. Wasser mit überschüssiger Sodalösung und schüttelt dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Äther aus, so erhält man nach seinem Verdunsten das Cinchotinon (Formel II) in theoretischer Menge nahezu rein. Ein Erwärmen der alkalischen Lösung oder Erhitzen mit Natriumalkoholat in Alkohol ist nicht nur überflüssig, sondern direkt schädlich, indem das Keton viel unreiner und dunkler ausgeschieden wird.

Das Cinchotinon bildet mit der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure ein Monojodhydrat, das aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln anschießt und bei 196° schmilzt.

0.1735 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1241 g Sbst.: 0.6941 g AgJ.

C₁₉H₂₃N₂OJ. Ber. C 54.0, H 5.5, J 30.1.
Gef. » 54.2, » 5.8, » 30.2.

Das Salz gibt beim Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° ein Iso-jodmethylat-jodhydrat. Aus heißem Wasser gelbrote Blättchen oder Nadeln, die beim Erhitzen sich rot färben und bei 214—215° schmelzen.

0.1267 g Sbst.: 0.1961 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1523 g Sbst.: 0.1624 g AgJ.

C₂₀H₂₆N₂OJ₂. Ber. C 42.5, H 4.7, J 45.0.
Gef. » 42.2, » 5.2, » 44.9.

Brom-cinchotinon.

In einer heißen, bromwasserstoffsäuren Lösung des Cinchotinons (5 : 1) wird gasförmiges Brom (1 Mol.) alsbald absorbiert. Beim Erkalten scheidet sich ein harzförmiger roter Körper aus, der sich beim Erwärmen wieder löst. Beim Konzentrieren der Lösung beobachtet man eine Ausscheidung von Brom. Durch Soda läßt sich ein Brom-

produkt ausfällen, das durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Glatt erfolgt die Bromierung in Chloroformlösung.

5 g des Ketons werden in 50 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise mit 2.7 g Brom in 20 ccm Chloroform versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein. Das Chloroform wird verdampft und der salzige Rückstand in Soda aufgeschwemmt und mit Äther die Base aufgenommen. Sie erscheint daraus in festen Krusten, aus Alkohol in hübschen gelblichen Nadeln vom Schmp. 161—162°.

8.53 mg Sbst.: 19.095 mg CO₂, 4.305 mg H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 0.0750 g AgBr.

C₁₉H₂₁ON₂Br. Ber. C 60.9, H 5.9, Br 21.4.

Gef. » 61.0, » 5.7, » 21.7.

Die Ausbeute ist sehr gut. Brom-cinchotinon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

104. Friedrich L. Hahn: Über ein Fällungsreagens auf salpetrige Säure¹⁾.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität, Institut des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. April 1917.)

Bei der Guaninsynthese nach W. Traube²⁾ wird als Zwischenprodukt aus einem Salz des 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidins und Natriumnitrit in geringem Überschuß das 2.4-Diamino-5-nitroso-6-oxy-pyrimidin dargestellt. Es ist mir dabei aufgefallen, daß die Ausbeute stets die theoretische ist und die Mutterlauge völlig farblos abläuft, obwohl die Verbindung selbst eine kräftige Erdbeerfarbe zeigt. Dies ließ auf eine äußerst geringe Löslichkeit der Verbindung schließen.

¹⁾ Die Beobachtungen, die zu dieser Arbeit führten, wurden schon anfangs 1913 im I. Chemischen Institut der Universität Berlin gemacht und konnten aus äußeren Gründen nicht weiter verfolgt werden. Da die Untersuchung jetzt voraussichtlich wieder längere Zeit nicht wird fortgeführt werden können, veröffentlichte ich die bisher gewonnenen Ergebnisse, obwohl sie noch lückenhaft sind. Es würde mich freuen, wenn einer der Fachgenossen die Versuche fortsetzen wollte.

²⁾ B. 46, 3889 [1913]; 33, 1371 [1900].