

Verbindungen. Hingegen werden die Hydrazin-Derivate der Acyl-anthraniile erst beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder nach längerem Stehen mit rauchender Salzsäure unter Bildung von Acyl-anthraniilsäure gespalten; ferner werden sie mit Alkali unter verschiedenen Bedingungen in Lösung gebracht und beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden entsprechend dem Lacton-Charakter der Substanzen. Dann gibt das analoge 2-Phenyl-2-hydrazino-4-benzal-5-keto-[tetrahydro-oxazol] ein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (also keine Spaltung), welches unverändert umkristallisiert werden kann. Schließlich liefert das Derivat des Benzoyl-anthraniils mit salpetriger Säure ein gut krystallisiertes, leicht umlösbares Azid.

Die Unterschiede im Verhalten der Acyl-anthraniil-Additionsprodukte gegenüber den Hydrazin-Additionsprodukten der Lactone sind demnach sehr groß; aus diesem Grunde ist die Arbeit von Blaise und Luttringer von mir für die Konstitution der Acyl-anthraniile nicht weiter in Betracht gezogen werden.

**86. G. Giemsa und J. Halberkann: Über China-Alkaloide,  
III. Mitteilung: Nitro- und Amino-sulfonsäuren, Nitro- und  
Amino-basen einiger hydrierter China-Alkaloide.**

(Eingegangen am 5. März 1920.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Überführung von Cuprein und seinem Hydroprodukt über Azoverbindungen in Amino-5-cuprein bzw. Amino-5-[hydro-cuprein] und deren Alkyläther beschrieben und kurz darauf hingewiesen, daß diese Äther identisch sind mit den durch Reduktion der Nitroverbindungen des Hydrochinins und des Äthyl-[hydro-cupreins] herstellbaren Aminokörpern<sup>2)</sup>.

Anfangs, als wir uns bei der Bereitung von Amino- aus Nitrohydrochinin an die in der zitierten Patentschrift als Beispiel erwähnte Reduktionsmethode (Zinncchlorür und Salzsäure) hielten, hatte es den Anschein, als wenn in der so erhaltenen Aminobase ein anderes Produkt vorlag, denn die über die Azoverbindung gewonnene zeigte den Schmp. 217—218°, während erstere auch trotz wiederholten Umkristallisierens nicht höher als wie in der Patentschrift angegeben (208—212°) schmolz. Erst als die Reduktion in alkalischer Lösung in Anlehnung an das schonende Verfahren von Claisen, Shadwell und Thompson<sup>3)</sup> vorgenommen wurde, glückte es, ein Produkt vom

<sup>1)</sup> B. 52, 906 [1919]. <sup>2)</sup> D. R.-P. 283532, Kl. 12 p, u. eigene Versuche.

<sup>3)</sup> B. 12, 353 und 1946 [1879].

Schmp. 218° und allen sonstigen Eigenschaften der über die Azo-verbindung erhaltenen Aminobase zu erzielen.

Dieselbe Übereinstimmung zeigte das über die Azo- wie Nitroverbindung dargestellte Amino-[äthyl-hydrocuprein] (Schmp. 212°), und sie darf ohne weiteres auch für die höhermolekularen Äther angenommen werden, desgleichen für das Amino-phenol selbst, von dessen Herstellung aus Nitro-hydrocuprein wir mit Rücksicht auf die sehr mühsame Reingewinnung des zu erwartenden Produktes Abstand nahmen.

Neben diesen zu Vergleichszwecken bereiteten Mononitro-Derivaten und ihren Reduktionsprodukten wurde mit Erfolg versucht, auch solche der nicht substituierten Hydro-alkaloide, des Hydro-cinchonins und Hydro-cinchonidins, zu erhalten.

Gelegentlich der Darstellung dieser Nitrokörper, von denen bisher nur Nitro-hydrochinin von anderer Seite<sup>1)</sup> näher beschrieben worden ist, zeigte es sich, daß sich alle bisher von uns nach dieser Richtung hin untersuchten Hydro-alkaloide bei besonders geleiteter Nitrierung — durch konz. Schwefelsäure und berechnete Mengen Salpetersäure (1.40) oder Nitrat — in Nitro-sulfonsäuren überführen lassen, die sich ausnahmslos durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen, sich mit 25-proz. Salzsäure in der Wärme glatt verseifen lassen und für die Darstellung reiner Nitro-basen besonders geeignet sind. Unentbehrlich waren sie für die Gewinnung der entsprechenden, bisher noch nicht beschriebenen Amino-sulfonsäuren, denn nach unseren Versuchen ließen sich wohl die Nitro-basen durch Auflösen in Schwefelsäure (1.84) und mehrstündigem Stehenlassen der Lösung leicht in Nitro-sulfonsäuren überführen, analoge mit einer Aminobase (Amino-hydrochinin) angestellte Versuche verliefen dagegen völlig resultatlos. Selbst nach 48-stündigem Stehenlassen der vor Feuchtigkeit geschützten Lösung, vorsichtigster Verdünnung mit Wasser und Übersättigung mit Ammoniak unter Eiskühlung ging kaum etwas in Lösung; vielmehr fiel die unveränderte Base wieder aus, und die angewandte Menge konnte durch Ausschütteln mit Äther fast quantitativ wiedergewonnen werden.

Während die in erwähnter Weise vorgenommene Nitrierung des Hydro-cupreins und seiner Alkyläther infolge Phenol-Charakters dieser Verbindungen bei Hinzufügen der berechneten Menge Nitrat selbst unter Eiskühlung sehr schnell vonstatten ging, erforderte die des Hydro-cinchonins und Hydro-cinchonidins mehrstündigtes Erhitzen auf 50—70° und sie verlief glatter, wenn mehr Nitrat (2 Mol.) angewandt wurde. Die Sulfonierung als solche war in der Regel als maximal anzusehen, wenn die Alkaloide nach völliger Auflösung im Nitrierge-

---

<sup>1)</sup> I. c.

misch bzw. in der konz. Schwefelsäure noch 3 Stdn. deren Einwirkung bei Eisschrank-Temperatur ausgesetzt wurden. Längeres Stehenlassen führte nicht zu nennenswerten Mehrausbeuten.

Die gebildeten Nitro-sulfonsäuren schieden sich beim Neutralisieren der vorher mit Wasser verdünnten Nitriergemische, die des Hydrocinchonidins zum Teil auch schon ohne solches ab und wurden durch Umkristallisieren leicht rein gewonnen. In der Regel blieb ein meist nur geringer Anteil des Alkaloides unsulfonierte und wurde durch Übersättigen der von der Sulfonsäure abfiltrierten Flüssigkeit mit Ammoniak oder Soda als Nitro-base gefällt. In solchen Fällen indessen, in denen zu befürchten war, daß sich beim Neutralisieren zugleich mit der Sulfonsäure schwerlösliche Sulfate nicht sulfonierter Verbindung mit ausschieden, war es zweckmäßiger, das verdünnte Reaktionsgemisch in überschüssigem Ammoniak gut zu verrühren, die ausgefällte Base abzufiltrieren und die Sulfonsäure nachträglich durch Neutralisieren mit Schwefelsäure zur Abscheidung zu bringen.

Die Nitro-sulfonsäuren der Hydro-cupreinäther sind intensiv gelb gefärbte Substanzen, die durch starke Lichtempfindlichkeit auffallen. Nitro-hydrochinin- und Nitro-[äthyl-hydrocuprein]-sulfonsäure färben sich, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, namentlich in feuchtem Zustande oberflächlich bald grün, später braun. Etwas weniger empfindlich ist Nitro-hydrocuprein-sulfonsäure, gar nicht dagegen Nitro-hydrocinchonin- und Nitro-hydrocinchonidin-sulfonsäure. Die Lichtempfindlichkeit der Nitro-sulfonsäuren ist somit an das Phenol-Hydroxyl gebunden und erfährt eine Verstärkung, wenn dessen Wasserstoff durch Alkyl ersetzt ist.

Die Fähigkeit der Hydrocuprein-äther und deren Sulfonsäuren, in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure zu fluorescieren, geht durch Einführung der Nitrogruppe vollständig verloren, eine Eigenschaft, die vorteilhaft als Indicator für Beendigung der Nitrierung benutzt werden kann. Auch die Fähigkeit dieser Äther, mit Bromwasser und Ammoniak Grünfärbung zu geben, zeigen die Nitrokörper nicht. Lösungen von Nitro-hydrocuprein-sulfonsäure färben sich hierbei bräunlichgelb.

Die reinen krystallisierten Nitro-sulfonsäuren sind sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in verdünnten Säuren, leicht dagegen in Alkalien. Während Hydrocinchonin-sulfonsäure nach Hesse<sup>1)</sup> noch einsäurig erscheint und mit Säuren, ebenso wie Hydrochinin-sulfonsäure<sup>2)</sup> gut krystallisierende Salze bildet, ist der Basen-Charakter durch den Eintritt der NO<sub>2</sub>-Gruppe noch weiter zurückgedrängt. Wird Nitro-hydrochinin-sulfonsäure, die Lackmus gegenüber ganz schwach

<sup>1)</sup> A. 300, 42 [1897].    <sup>2)</sup> A. 241, 255 [1887].

sauer reagiert, in Alkohol unter Hinzufügen von 1 Mol. Schwefelsäure in der Wärme in Lösung gebracht und die Flüssigkeit eingeengt, so fällt allmählich die gesamte freie Sulfonsäure wieder aus. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, daß sich die besonders schwer lösliche Hydrocinchonin-sulfonsäure zum Teil aus dem nur mit Wasser verdünnten, aber noch nicht neutralisierten Reaktionsgemisch beim Abkühlen frei abscheidet. Gegen Kaliumpermanganat zeigen die Nitro-sulfonsäuren eine ähnliche Widerstandsfähigkeit wie nicht nitrierte Verbindungen. Von den hergestellten Nitro-säuren hatte nur die des Hydro-cinchonins einen ausgesprochenen Schmelzpunkt, während alle anderen beim Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen, verkohlen.

Die Nitro-basen sind bis auf das dunkelorangefarbene Nitro-hydrocuprein meist nur schwach gelb gefärbte krystallinische Substanzen, die gegen Lackmus alkalisch reagieren und in bezug auf Fluorescenz, Thalleiochin-Reaktion und Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat ihren Sulfonsäuren gleichen. Im Wasser sind sie fast unlöslich. Umkristallisiert wurden sie in der Regel aus heißen Gemischen von Alkohol oder Methylalkohol und Wasser, bisweilen nach vorheriger Reinigung durch Äther oder Chloroform, von dem sie mehr oder weniger leicht aufgenommen werden. Mit Mineralsäuren, in denen sie leicht löslich sind, konnten bei einem mit Nitrohydrochinin durchgeföhrten Versuch zwei Reihen von Salzen erhalten werden.

Die Amino-sulfonsäuren wurden ausschließlich durch Reduktion der entsprechenden Nitro-säuren mittels Ferrosulfat und Alkali gewonnen, nachdem weder die Reduktion in sauren Gemischen zum Ziele führte, noch die anfangs erwähnte Behandlung der Amino-basen mit konz. Schwefelsäure. Die frisch bereiteten Basen sind meist farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, krystallinische, gegen Licht ziemlich unempfindliche Körper. In Wasser sind sie so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkalien und verdünnten Säuren. Bei den Sulfonsäuren der Hydrocuprein-äther sind die alkalischen Lösungen gelb, die sauren rot, bei denen des Hydro-cinchonins und Hydro-cinchonidins die alkalischen farblos, die sauren goldgelb.

Mit Bromwasser und Ammoniak gaben sie in interessantem Gegensatz zu den Nitroverbindungen die Thalleiochin-Reaktion, soweit sie die Ausgangsalkaloide zeigen. Aufallenderweise gibt auch Amino-hydrocinchonin-sulfonsäure und die stereoisomere Säure diese Reaktion, wenn auch erst nach einigem Stehen und nur schwach.

Die Amino-basen wurden teils direkt durch Reduktion der entsprechenden Nitro-basen, teils durch Verseifung der Amino-sulfonsäuren

dargestellt. Als Stellung der Nitro- bzw. Aminogruppe in den entsprechenden Sulfonsäuren und Basen der Hydrocuprein-äther kommt, nachdem die von uns früher und heut beschriebene Darstellungs-methode der Amino-basen zu denselben Produkten führte, nur, wie seinerzeit erörtert, die 5-Stellung in Betracht. Über deren Stellung in den analogen Derivaten des Hydro-cinchonins und Hydro-cinchonidins sollen weitere Untersuchungen, mit denen wir beschäftigt sind, Aufklärung bringen.

Der Einfluß, den die Nitro-, Amino- und Sulfonsäuregruppe auf die optische Drehung ausübt, ist aus den nachstehend zusammengestellten Ergebnissen zweier mit Hydro-chinin und dessen entsprechenden Derivaten durchgeführter Versuche ersichtlich. Bei der ersten Versuchsreihe diente absoluter Alkohol als Lösungsmittel, bei der zweiten zur Erzielung von zum Teile stärkeren Konzentrationen ein Gemisch aus 90 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm 10-proz. wäßrigem Ammoniak. In der ersten Reihe können die für Hydrochinin- und Nitro-hydrochinin-sulfonsäure gefundenen Werte wegen der nur sehr geringen Löslichkeit der Körper nur als annähernde angesehen werden, in der zweiten scheiterte die Bestimmung beim Nitro-hydrochinin an der starken Rotstichtigkeit der ammoniakalischen Lösung. Eine Veränderung der Körper durch den NH<sub>3</sub>-Gehalt der Lösungen, die sich u. a. vermutlich auch in einer allmählichen Verschiebung der Drehung bemerkbar gemacht hätte, konnte nicht beobachtet werden, denn die Lösungen gaben, ebenso wie die der ersten Reihe, nach 18-stündigem Stehen dieselben Werte wie anfangs.

1.  $\alpha_D^{20}$ , Lösung in absolutem Alkohol.

Hydro-chinin (c = 1.0036)	— 144.0°	Hydrochinin-sulfonsäure (c = 0.2108)	— 92.5°
Nitro-hydrochinin (c = 0.606)	— 238.4°	Nitro-hydrochinin-sulfonsäure (c = 0.0232)	— 172.4°
Amino-hydrochinin (c = 1.2018)	— 19.99°	Amino-hydrochinin-sulfonsäure (c = 0.6100)	+ 18.85°

2.  $\alpha_D^{20}$ , Lösung in ammoniak-haltigem Alkohol.

Hydro-chinin (c = 1.0124)	— 170.2°	Hydrochinin-sulfonsäure (c = 1.0012)	— 101.9°
Nitro-hydrochinin	—	Nitro-hydrochinin-sulfonsäure (c = 1.0144)	— 186.7°
Amino-hydrochinin (c = 1.0080)	— 15.4°	Amino-hydrochinin-sulfonsäure (c = 1.0120)	+ 15.8°

Nach unseren Untersuchungen hat somit der Eintritt der Nitro-gruppe eine Verstärkung der Linksdrehung, die der Aminogruppe eine Verschiebung nach rechts zur Folge. Letztere wird durch den

Eintritt der Sulfonsäuregruppe sowohl beim Hydro-chinin wie bei seinem Nitro- und Aminoproduct noch weiterhin verstärkt, so daß die Amino-hydrochinin-sulfonsäure schließlich rechts dreht.

### Versuche.

#### Nitro-5-hydrocuprein-sulfonsäure.

In 200 g Schwefelsäure (1.84) wurden nach und nach 18.05 g wasserfreies Hydrocuprein-Sulfat unter Eiskühlung und Turbinieren gelöst und dann in gleicher Weise noch 6.06 g (theor. 5.05 g) Kaliumnitrat. Darauf wurde drei Stunden in der Kälte stehen gelassen, mit 1 kg Eiswasser vermischt und unter weiterer Kühlung mit 25-proz. Ammoniak allmählich bis zum Kongopunkt neutralisiert, wobei die Nitro-sulfonsäure in gelben Flocken ausfiel. Nach 18ständigem Stehen im Eisschrank war sie krystallinisch geworden und bildete mikroskopische, übereinander geschichtete Blättchen. Nach Abnutschen wurden durch Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade mit Hilfe der Windfege noch weitere Mengen gleichen Aussehens gewonnen. Die vereinigten Produkte wurden nach kurzem Waschen mit Eiswasser getrocknet, dann im Kolben mit wenig absolutem Alkohol die darin leicht löslichen Verunreinigungen fortgenommen, und die zurückbleibende Säure aus heißem, 50-proz. Alkohol zweimal umkrystallisiert, wobei sie sich in goldgelben, derben, stark lichtbrechenden Prismen abschied. Nach Abnutschen und Waschen mit Eiswasser wurden sie an der Luft getrocknet. Sie enthält kein Krystallwasser, ist wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Methylalkohol, etwas löslicher in der Wärme oder, in heißen, wäßrigen Gemischen dieser Alkohole, leicht löslich — mit rötlichgelber Farbe — in fixen und kohlensauren Alkalien, weniger leicht mit goldgelber in verdünnten Säuren. In verdünnter Salzsäure gibt sie keine Schwefelsäure-Reaktion, dagegen sehr bald, wenn sie mit 25-proz. Salzsäure gekocht wird. Im Röhrchen erhitzt, wird sie bei ca. 205° dunkler, fängt bei 245° an zusammenzuschrumpfen und verkohlt schließlich, höher erhitzt, ohne deutlich zu schmelzen. Sie färbt sich, in zerriebenem Zustand der Sonne ausgesetzt, allmählich grün. Eine schwache, mit Hilfe einiger Tropfen Salzsäure hergestellte wäßrige Lösung wird durch Bromwasser entfärbt und färbt sich auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks bräunlichgelb.

0.2609 g Sbst.: 0.1420 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1446 g Sbst.: 11.4 ccm N (20° 770 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (437.3). Ber. S 7.33, N 9.60.

Gef. » 7.47, » 9.30.

### Nitro-5-hydrochinin-sulfonsäure.

In 1000 g Schwefelsäure (1.84) wurde wie vorher 100 g wasserfreie Hydrochinin-Base gelöst und nachher soviel Salpetersäure (1.40) tropfenweise hinzugemischt, bis eine kleine, stark mit Wasser verdünnte Probe keine Spur von Fluoreszenz mehr zeigte (Verbrauch 33 g, ber. für 1 Mol. 29.7 g). Nach 3 Stunden langem Stehen im Eisschrank wurde die Lösung mit 5 Tln. Wasser verdünnt und mit Ammoniak kongo-neutralisiert, wobei sich die Sulfonsäure in schweren, gelben, mikroskopischen Nadeln abschied. Sie wurde abgesaugt, mit Eiswasser schwefelsäure-frei gewaschen und getrocknet. Ausbeute 92% der Theorie. Durch einmaliges Umkristallisieren aus siedendem, verdünntem Alkohol wurde sie völlig rein erhalten. Gelbe Nadeln ohne Krystallwasser; Säuren und Alkalien lösen mit gelblicher Farbe, Lösungsverhältnisse sonst ähnlich wie bei der Nitro-hydrocuprein-sulfonsäure. Noch empfindlicher gegen Licht als diese. Sie bräunt sich beim Erhitzen bei ca. 250° und verkohlt, höher erhitzt, ohne zu schmelzen.

0.2500 g Sbst.: 0.1331 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (451.4). Ber. S 7.10. Gef. S 7.31.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 0.0232$ ) = — 172.4°; in einem Gemisch von 90 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm 10-proz. wäßrigem Ammoniak ( $c = 1.0144$ ) = — 186.7°.

### Nitro-5-[äthyl-hydrocuprein]-sulfonsäure.

Wurde mit 34 g wasserfreiem Äthyl-hydrocuprein, 340 g konz. Schwefelsäure, wie die Methylverbindung bereitet, nur daß anstatt Salpetersäure Kaliumnitrat angewandt wurde, bis Fluoreszenzprobe negativ ausfiel (Verbrauch 10.42 g KNO<sub>3</sub>, berechnet für 1 Mol. 10.12 g). Die Nitro-sulfonsäure schied sich beim Neutralisieren in gelben, mikroskopischen Krystallen ab, die nach Abnutschen, Waschen mit Eiswasser und Umkristallisieren aus 50-proz. Methylalkohol rein in derben, gelben, prismatischen Nadeln erhalten wurden. Die Substanz enthält kein Krystallwasser, fängt bei ca. 270° an, sich zu bräunen und verkohlt, stärker erhitzt, allmählich, ohne zu schmelzen. Sie verhält sich Lösungsmitteln gegenüber ähnlich wie die Nitro-hydrochinin-sulfonsäure, zeigt auch annähernd gleiche Lichtempfindlichkeit wie diese.

0.2601 g Sbst.: 0.1314 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (465.4). Ber. S 6.89. Gef. S 6.93.

### Nitro-hydrocinchoniu-sulfonsäure.

In 170 g konz. Schwefelsäure wurden nacheinander 14.8 g Hydrocinchonin und 10.12 g (2 Mol.) Kaliumnitrat gelöst und die Lösung

gegen Eintritt von Feuchtigkeit geschützt, 5 Stunden auf 70° erhitzt, wobei Geruch nach nitrosen Gasen auftrat, ohne daß sich Gasblasen entwickelten. Nach 42-stündigem Belassen im Eisschrank wurde mit 950 g kaltem Wasser verdünnt und allmählich unter Kühlung in überschüssiges 10-proz. Ammoniak hineingerührt, und so der nicht sulfonierte Teil der Nitroverbindung zur Abscheidung gebracht. Nach kurzen Erwärmen des Gemisches auf 35° und kräftigem Umschütteln wurde abgenutscht und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei die Nitro-sulfonsäure in schönen, gelben, mikroskopischen Nadeln ausfiel. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank wurde sie abgesaugt, mit Eiswasser schwefelsäure- und nitritfrei gewaschen, getrocknet und aus siedendem, verd. Alkohol umkristallisiert. Aus 80-proz. Alkohol schied sie sich bei schnellem Abkühlen in gelblichen, mikroskopischen Plättchen aus, bei langsamem in Würfeln und prismatischen Säulen, in beiden Fällen mit 1 Mol. Krystallwasser, aus 35-proz. Alkohol in makroskopischen, dünnen, rechtwinkligen Platten, 2 Mol. Wasser enthaltend. Alle drei Kristallisationen schmolzen entwässert bei 236° unter Schwarzfärbung.

In Bezug auf Löslichkeit in verschiedenen Medien verhält sich die Verbindung ähnlich wie die beiden zuletzt beschriebenen Nitro-sulfonsäuren.

0.2014 g Sbst.: 0.1105 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S (421.20). Ber. S 7.59. Gef. S 7.53.

I. (aus 80-proz. Alkohol):

0.2439 g Sbst.: Verlust (110°) = 0.0096 g.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S + H<sub>2</sub>O (439.20). Ber. H<sub>2</sub>O 4.10. Gef. H<sub>2</sub>O 3.93.

II. (aus 35-proz. Alkohol):

0.2171 g Sbst.: Verlust (110°) = 0.0157 g.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O (457.20). Ber. H<sub>2</sub>O 7.87. Gef. H<sub>2</sub>O 7.23.

### Nitro-hydrocinchonidin-sulfonsäure.

In 300 g Schwefelsäure (1.84) wurden nacheinander 29.60 g Hydro-cinchonidin und 25.52 g Kaliumnitrat gelöst und die Lösung im Kolben 5 Stunden lang auf 68° erwärmt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde sie mit 1700 g Eiswasser vermischt und die Flüssigkeit in überschüssiges 5-proz. Ammoniak — anfangs unter Kühlung — hineingerührt, wobei sich der nichtsulfonierte Anteil in gelblichen Flocken abschied. Zur Reinigung wurde die Nitro-base mit Äther ausgeschüttelt und fiel beim Abdestillieren der mit Wasser gewaschenen, getrockneten Aussüge in kleinen, kaum gefärbten Schüppchen aus. Die wäßrige Flüssigkeit, in der sich bald nach dem Ausäthern die freie Sulfonsäure infolge Dissoziation ihres Ammoniumsalzes, u. z. in mikro-

skopischen, viereckigen, schwach gelblichen Plättchen abzuscheiden begann, wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei sich der Niederschlag schnell vermehrte. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde er abfiltriert und aus 50-proz. siedendem Alkohol umkrystallisiert: Schwach gelbliche, viereckige Plättchen, krystallwasserfrei, in den meisten indifferenten Lösungsmitteln schwerer löslich als die Nitro-hydrocinchonin-sulfonsäure, in Säuren schwer, in Laugen leicht löslich. Im Gegensatz zur stereoisomeren Säure zeigte sie keinen ausgesprochenen Schmelzpunkt, sondern verfärbte sich bei etwa 270° und verkohlte, höher erhitzt, bei ca. 280—285°.

0.3908 g Sbst.: 0.2133 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S (421.20). Ber. S 7.59. Gef. S 7.50.

Die Sulfonsäure konnte auch erhalten werden, wenn man das Nitriergemisch nach Erwärmern einige Stunden kalt stellte, dann mit 2 Tln. Wasser vermischt und über Nacht im Eisschrank stehen ließ. Sie schied sich dann, wenn auch mit geringer Ausbeute, krystallinisch in freier Form ab und wurde durch einmaliges Umlösen rein erhalten.

#### Nitro-hydrocuprein.

14 g Nitro-hydrocuprein-sulfonsäure wurden in der 15-fachen Menge Salzsäure (1.126) gelöst und die Lösung durch Eintauchen des Kolbens in siedendes Wasser 1/2 Stde. erhitzt<sup>1)</sup>). Nach Verdünnen mit gleichen Teilen Wasser wurde unter Kühlung allmählich solange mit Natronlauge versetzt, bis der schließlich auftretende Niederschlag wieder vollkommen in Lösung ging. Dann wurde die Nitro-base durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt, in das sie leicht mit dunkelweinroter Farbe überging. Nachdem die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert, der Rest der freien Verdunstung überlassen worden war, hinterblieb die Base als rotbrauner, krystallinischer Rückstand, der sich leicht pulverisieren ließ. Durch Reinigen aus 50-proz. Alkohol wurde sie rein in schönen, derben, rötlichen Krystallen erhalten, die zerrieben ein orangefarbenes Pulver lieferten. Im Röhrchen erhitzt, färbte sie sich bei ca. 180° dunkler und schmolz bei 192° unter Zersetzung. Sie war krystallwasserfrei, leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, weniger leicht in Chloroform, wenig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther und Äther, leicht löslich in verdünnten Säuren (gelb) und in fixen Alkalien (orange). Aus letzteren wird die Base durch Kohlensäure gelblich gefällt.

<sup>1)</sup> In analoger Weise wurden die Nitro-sulfonsäuren verseift, die bei der Darstellung der 4 nachstehend beschriebenen Nitro-basen Verwendung fanden.

0.1076 g Sbst.: 0.2504 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — 0.1527 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (357.31). Ber. C 63.83, H 6.48, N 11.76.  
Gef. » 63.54, » 6.97, » 11.64.

### Nitro-5-hydrochinin.

15 g Nitro-hydrochinin-sulfonsäure wurden verseift, darauf wurde die Lösung mit gleichen Teilen Wasser vermischt und allmählich in überschüssige 5-proz., mit Eisstücken versetzte Natronlauge hineingeführt. Die mit schwach gelblicher Farbe mikrokristallinisch ausschließende Nitro-Base wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit kaltem Wasser salz- und schwefelsäurefrei gewaschen, getrocknet und in heißem Methylalkohol gelöst. Nach Hinzumischen von etwa gleichen Teilen heißem Wasser schied sie sich sehr bald in makroskopischen, fast farblosen, kurz nach Entstehung lebhaft irisierenden Platten ab. Sie wurde abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Schwach gelbliche wasserfreie Krystalle von alkalischer Reaktion gegen Lackmus, schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Methyl-, etwas weniger in heißem Äthylalkohol, schwer löslich in fixen oder kohlensauren Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, mit diesen zwei Reihen von Salzen bildend. Schmilzt bei 210—212°, schwarzbraun.

0.1141 g Sbst.: 0.2720 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1454 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 778 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (371.3). Ber. C 64.66, H 6.79, N 11.32.  
Gef. » 65.04, » 7.04, » 11.73.

$\alpha_D^{20}$  { in absolut. Alkohol (c = 0.606) = — 238.4°  
 $\alpha_D^{20}$  { in Chloroform (c = 0.2511) = — 436.1°.

### Monosulfat.

5 g Nitro-Base wurden in 120 g heißem Alkohol gelöst, 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 g heißes Wasser hinzugemischt und mit der Säure schließlich lackmus-neutralisiert, wobei 13.5 ccm ( $\frac{1}{2}$  Mol.) verbraucht wurden. Nach Einengen der gelben Lösung schied sich das Sulfat in derben Krystallen aus, beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in schönen goldgelben Prismen mit meist abgeflachten Kanten und keilförmig zugespitzten Enden.

Die  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf Ton an der Luft getrockneten, dann zerriebenen Krystalle wurden bis zur Gewichtskonstanz über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

0.7199 g Sbst.: Verlust über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> innerhalb 6 Tagen 0.1735 g.  
(C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15 H<sub>2</sub>O (1110.9). Ber. H<sub>2</sub>O 24.54. Gef. H<sub>2</sub>O 24.10.  
0.2960 g exsiccatortr. Sbst.: 0.0814 g BaSO<sub>4</sub>.  
(C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (840.7). Ber. S 3.84. Gef. S 3.78.

Das Disulfat hinterblieb beim Einengen einer wie beim Monosulfat, jedoch mit 1 Mol. Schwefelsäure bereiteten Lösung als gelblicher, amorpher, nach dem Trocknen über Schwefelsäure leicht pulverisierbarer Rückstand, der in Wasser und Alkohol leicht löslich war und aus keinem der versuchten Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnte.

Zur Reinigung wurde er in absolutem Alkohol gelöst, in die mehrfache Menge getrockneten Äthers gegossen und der hierbei hellgelb und amorph ausfallende Niederschlag mit Äther durch Dekantieren mehrmals gewaschen, dann schnell auf Ton gebracht, an der Luft getrocknet und als gelbliches Pulver erhalten.

0.2050 g Sbst.: Verlust (110°) 0.0172 g.

$C_{20}H_{25}N_3O_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$  (505.4). Ber.  $H_2O$  7.12. Gef.  $H_2O$  8.39.

0.1878 g Sbst.: 0.0955 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{25}N_3O_4 \cdot H_2SO_4$  (469.4). Ber. S 6.83. Gef. S 6.98.

#### Nitro-5-[äthyl-hydrocuprein].

25 g Nitro-5-[äthyl-hydrocuprein]-sulfosäure wurden hydrolysiert. Beim Einröhren der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in überschüssiges 5-proz. Ammoniak fiel die Nitro-Base in Flocken aus und wurde sehr bald krystallinisch (Nadeln). Sie wurde abgesaugt, mit Eiswasser schwefel- und salzsäurefrei gewaschen und aus heißem ca. 50-proz. Methylalkohol umkrystallisiert, aus dem sie in fast farblosen, anfänglich stark irisierenden Plättchen erhalten wurde. Die so gereinigte Base enthielt kein Krystallwasser und schmolz, über Schwefelsäure getrocknet, bei 221—223° unter Schwarzfärbung. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther, etwas leichter in Äther, noch mehr in Chloroform, heißem Benzol, Alkohol und Methylalkohol. Schwer löslich in fixen und kohlensauren Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, mit diesen z. T. krystallinische Salze bildend.

0.1040 g Sbst.: 0.2466 g  $CO_2$ , 0.0629 g  $H_2O$ . — 0.1514 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{21}H_{27}N_3O_4$  (385.4). Ber. C 65.42, H 7.06, N 10.91.

Gef. » 64.69, » 6.78, » 11.52.

$\alpha^{20}_D$  in absol. Alkohol ( $c = 0.6028$ ) = — 250.4°

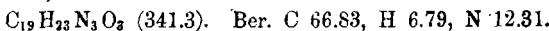
$\alpha^{20}_D$  in Chloroform ( $c = 0.6056$ ) = + 222.1°.

#### Nitro-hydrocinchonin.

15 g Nitro-hydrocinchonin-sulfosäure wurden verseift. Die beim Einröhren der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in 5-proz. Ammoniak ausfallende Base wurde mit vielem Äther ausgeschüttelt. Beim Einengen der getrockneten Auszüge schied sie sich in gelben, mikroskopischen Nadeln ab. Vom geringen Ätherrest abgenutscht, gewaschen

und getrocknet erwies sie sich als krystallwasserfrei und rein und schmolz bei 234—235° unter Braufärbung. Durch Umlösen aus 50-proz. Alkohol wurde sie in schönen, derben, hellgelben Tafeln erhalten, die ebenfalls wasserfrei waren und denselben Schmelzpunkt zeigten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, weniger in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht und farblos löslich in verdünnten Säuren, aus denen sie durch überschüssiges Alkali gefällt wird.

0.1163 g Sbst.: 0.2871 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1504 g Sbst.: 16.1 ccm N (25°, 773 mm).



Gef. » 67.35, » 6.73, » 12.76.

<sup>20</sup> } in absol. Alkohol (c = 0.3156) = + 163.2°

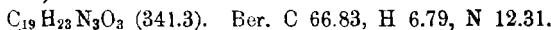
<sup>“D</sup> } in Chloroform (c = 0.6088) = + 161.8°.

Die bei der Bereitung der Nitro-hydrocinchonin-sulfonsäure als Nebenprodukt gewonnene Base zeigte nach Reinigung durch Ausäthern und zweimaliges Umkrystallisieren des so erhaltenen Produktes aus 50-proz. Alkohol die gleichen Eigenschaften.

#### Nitro-hydrocinchonidin.

15 g Nitro-hydrocinchonidin-sulfonsäure wurden hydrolysiert, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Flüssigkeit in 10-proz. Ammoniak hineingerührt, und die ausgefällte Base in Äther aufgenommen. Aus den getrockneten gelblichen Auszügen fiel sie beim Einengen in schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Nach Abfiltrieren vom Ätherrest, Nachwaschen mit kaltem Äther und Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schmolz sie bei 148° unter Schwarzfärbung. Durch Reinigung aus 35-proz. Alkohol, aus dem sie in mikroskopischen Schüppchen krystallisierte, wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Getrocknet bildet sie ein gelbliches Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, im Gegensatz zu der isomeren Verbindung auch in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Leicht löslich mit gelblicher Farbe in Säuren, aus denen sie durch überschüssiges Alkali gefällt wird.

0.1180 g Sbst.: 0.2902 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — 0.1637 g Sbst.: 17.5 ccm N (17°, 766 mm).



Gef. » 67.09, « 6.74, » 12.41.

<sup>20</sup> } in absol. Alkohol (c = 0.6060) = — 65.2°

<sup>“D</sup> } in Chloroform (c = 0.6292) = — 60.4°.

Gleiche Eigenschaften zeigte die als Nebenprodukt bei Bereitung der entsprechenden Sulfonsäure gewonnene Base nach entsprechen-

der Reinigung aus Äther und wiederholtem Umkristallisieren aus 35-proz. Alkohol.

### Amino-5-hydrochinin-sulfonsäure.

22.6 g Nitro-hydrochinin-sulfonsäure wurden in einer Lösung von 92 g krystallisiertem Eisensulfat (Theorie + 10 %) in 300 g Wasser suspendiert und soviel einer 12-proz. 50° warmen Lösung von Bariumhydrat in 50-proz. Methylalkohol unter Schütteln hinzugefügt, bis das Gemisch eben alkalisch reagierte. Darauf wurden noch weitere 120 g der Barytlösung hinzugemischt und zwei Stunden geschüttelt. Es wurde vom rostbraunen Niederschlag abgesaugt, dieser mit heißem Methylalkohol gewaschen und Filtrat + Waschflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei die Aminoverbindung selbst als Indicator — Umschlag nach Rot — dienen kann. Nach Abfiltrieren vom Bariumsulfat und Verdampfen des gelblichen Filtrates im Vakuum bei 50° blieb die Amino-sulfonsäure in derben, gelblichen Krystallen zurück und wurde durch Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol rein gewonnen. Gelbliche Nadeln, krystallwasserfrei, wenig löslich in kaltem, mehr in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, weit weniger in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther; mit gelber Farbe löslich in Alkalien, mit roter in Säuren. Wird in der Hitze durch 25-proz. Salzsäure schnell zu Amino-hydrochinin verseift. Fängt bei ca. 218° an, sich dunkler zu verfärbten und schmilzt bei ca. 227° undeutlich unter Schwarzfärbung.

Aus 25-proz. Methyl- oder Äthylalkohol umgelöst, schied sich die Sulfonsäure in derben, äußerlich granatfarbenen, auf dem Bruch gelblichen Prismen mit gewölbten Flächen ab und enthielt dann 3 Mol. Krystallwasser.

I. (aus 25-prozentigem Äthylalkohol) 0.5013 g Sbst.: Verlust bei 125° 0.0505 g. — II. (aus 25-prozentigem Methylalkohol) 0.4875 g Sbst.: Verlust bei 125° 0.0538 g.

$C_{20}H_{27}N_3O_5S + 3H_2O$  (475.5). Ber. H<sub>2</sub>O 11.35. Gef. H<sub>2</sub>O I. 10.30, II. 11.04.

I. 0.4508 g bei 125° getr. Sbst.: 0.2480 g BaSO<sub>4</sub>. II. 0.4237 g bei 125° getr. Sbst.: 0.2402 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{20}H_{27}N_3O_5S$  (421.5). Ber. S 7.60. Gef. S I. 7.56, II. 7.79.

$\alpha_D^{20}$  in absolut. Alkohol ( $c = 0.6100$ ) = + 18.85°; in einem Gemisch von 90 ccm absolut. Alkohol und 10 ccm wäßrigem Ammoniak ( $c = 1.0120$ ) = + 15.8°.

Monosulfat: 4.21 g Amino-hydrochinin-sulfonsäure wurden in 80 ccm heißem 96-proz. Alkohol, dem 10 ccm (1/2 Mol.) n/1-Schwefelsäure hinzugefügt waren, gelöst. Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis auf einen kleinen Rest verdampft und nach Erkalten sich selbst überlassen war, hinterblieb das Sulfat in langen, derben, strahlenförmig gruppierten rotbraunen Nadeln.

0.3017 g lufttr. Sbst.: Verlust bei 110° 0.0194 g.  
 $(C_{20}H_{27}N_3O_5S)_2, H_2SO_4 + 3H_2O$  (994.9). Ber. H<sub>2</sub>O 5.43. Gef. H<sub>2</sub>O 6.43.

Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig absolutem Alkohol gelöst und in die mehrfache Menge Äther gegossen, wobei sich das Sulfat gelbrot, amorph abschied. Nach wiederholten, durch Dekantieren bewerkstelligtem, Auswaschen mit Äther wurde schnell auf Ton abgepreßt, an der Luft getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz in den Exsiccator gebracht. Bei 110° nahm die Substanz nicht mehr ab.

0.1486 g Sbst.: Verlust über Schwefelsäure innerhalb zweier Tage 0.0038 g.  
 $(C_{20}H_{27}N_3O_5S)_2, H_2SO_4 + H_2O$  (958.9). Ber. H<sub>2</sub>O 1.88. Gef. H<sub>2</sub>O 2.55.  
0.1446 g Sbst.: 0.1078 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $(C_{20}H_{27}N_3O_5S)_2, H_2SO_4$  (940.9). Ber. S 10.22. Gef. S 10.22.

#### Amino-5-[äthyl-hydrocuprein]-sulfonsäure:

Bei diesem Versuch wurde ein rein wäßriges Reduktionsgemisch angewandt, das auch bei den übrigen Nitro-sulfonsäuren bequem zum Ziele führen dürfte: Zu einer Lösung von 23.3 g Nitro-[äthyl-hydrocuprein]-sulfonsäure in 1357 g wäßriger 10-proz. Bariumhydrat-Lösung wurden 92 g kryst. Eisensulfat, gelöst in 200 g Wasser, unter Schütteln hinzugemischt, wobei sofort Reduktion eintrat. Nach einstündigem Schütteln wurde abgesaugt, der Filterrückstand mit frisch abgekochtem, lauwarmem Wasser gewaschen und das alkalische Filtrat nebst Waschwasser mit verdünnter Schwefelsäure bis zum eben beginnenden Umschlag nach Rot versetzt. Die sofort in farblosen Nadeln reichlich ausfallende Amino-sulfonsäure und Bariumsulfat wurden nach längerem Kaltstellen des Gemisches abgenutscht und die Sulfonsäure in heißem Alkohol aufgenommen. Nach Versetzen des Filtrates mit dem doppelten Volumen warmen Wassers fiel sie bald in langen flachen, fast farblosen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser rein aus. Beim Trocknen über Schwefelsäure wurde dieses leicht abgegeben und beim Stehen an der Luft innerhalb zweier Stunden wieder vollkommen aufgenommen. Mit der Abgabe und Aufnahme des Wassers war ein eigenartiges Farbenphänomen verbunden. Wurde die frisch bereitete lufttrockne Substanz über Schwefelsäure gebracht, so färbte sie sich nach einigen Stunden intensiv rotbraun und nahm beim Herausnehmen aus dem Exsiccator nach wenigen Minuten die ursprüngliche schwach gelbliche Farbe wieder an. Wurde sie nach Aufnahme des Krystallwassers erneut über Schwefelsäure getrocknet, so blieb sie jedoch völlig unverändert und erlangte erst nach Umkristallisieren wieder die Fähigkeit, sich im Exsiccator zu verfärbten.

Alkalien und Säuren gegenüber verhält sich Substanz ganz ähnlich wie die Amino-hydrochinin-sulfonsäure, ebenso den dort erwähnten

indifferenten Lösungsmitteln gegenüber, nur ist die Löslichkeit im allgemeinen etwas geringer als bei jener.

0.3900 g Sbst.: Verlust über  $H_2SO_4$  0.0163 g.

$C_{21}H_{29}N_3O_5S + H_2O$  (453.5). Ber.  $H_2O$  3.97. Gef.  $H_2O$  4.18.

0.4225 g Sbst.: 0.2282 g  $BaSO_4$

$C_{21}H_{29}N_3O_5S$  (435.5). Ber. S 7.35. Gef. S 7.42.

#### Amino-hydrocinchonin-sulfonsäure.

16.84 g Nitro-hydrocinchonin-sulfonsäure wurden in bei der Amino-hydrochinin-sulfonsäure beschriebenen Weise reduziert. Dann wurde abgesaugt und das hellgelbliche, wieder auf 50° erwärme Filtrat mit verd. Schwefelsäure genau neutralisiert. Auch hierbei kann die Amino-sulfonsäure selbst als Indicator dienen, da der geringste Säureüberschuß einen Umschlag in ein weit intensiveres Gelb hervorruft. Das ausgefällte Bariumsulfat wurde durch Abfiltrieren entfernt und das Filtrat im Vakuum bei 50° bis zur Vertreibung der Hauptmenge des Methylalkohols eingeengt, wobei sich die Amino-sulfonsäure in schönen, fast farblosen, derben Nadeln abschied. Sie wurde nach Abkühlen der Flüssigkeit abfiltriert und aus 50-proz. Alkohol gereinigt, aus dem sie in gleicher Krystallform erhalten wurde. Sie enthielt kein Krystallwasser und schmolz, über Schwefelsäure getrocknet, glatt bei 276° unter Schwarzfärbung. Eine mit Hilfe sehr verd. Salzsäure hergestellte Lösung verfärbte sich auf Zusatz von wenig Bromwasser rötlich und nach Übersättigen mit Ammoniak gelblich, nach einigem Stehen schwach grün.

Unlöslich in Chloroform, Äther, Petroläther, in kaltem, ein wenig löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol oder Methylalkohol oder in heißen wässrigen Gemischen dieser Alkohole, ziemlich leicht und fast farblos löslich in Alkalien, leicht und zwar mit goldgelber Farbe in verd. Säuren, farblos dagegen in Schwefelsäure 1.84. Durch konz. Salzsäure wird sie in der Wärme schnell verseift. Beim Übersättigen der hydrolysierten Lösung mit Alkali wird die Amino-hydrocinchonin-Base weiß gefällt und durch Abfiltrieren und Umkrystallisieren leicht rein gewonnen.

0.1517 g Sbst.: 0.0913 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{25}N_3O_4S$  (391.40). Ber. S 8.19. Gef. S 8.27.

#### Amino-hydrocinchonidin-sulfonsäure.

16.84 g Nitro-hydrocinchonidin-sulfonsäure wurden wie die stereoisomere Säure reduziert. Die vom Eisenniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wurde bei 50° mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, wobei neben Bariumsulfat auch die schwerlösliche Amino-sulfonsäure in fast

farblosen, derben Nadeln reichlich ausfiel. Nach Stehenlassen im Eisschrank wurde abfiltriert, der Rückstand mit siedendem 70-proz. Alkohol behandelt und vom Bariumsulfat im Heißwasser-Trichter abfiltriert. Schon während des Abkühlens schied sich die Amino-hydro-cinchonidin-sulfonsäure in fast farblosen Nadeln völlig rein ab. Abfiltriert und an der Luft getrocknet, hatte sie schwach gelbliches Aussehen. Sie enthielt kein Krystallwasser und schmolz, über Schwefelsäure getrocknet, glatt bei 282° unter Schwarzfärbung. Indifferenten Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien gegenüber verhält sie sich ähnlich wie die stereoisomere Säure, ebenso Bromwasser und Ammoniak gegenüber.

0.1821 g Sbst.: 0.1101 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (391.40). Ber. S 8.19. Gef. S 8.29.

#### Amino-5-hydrochinin.

a) Durch Hydrolyse der Amino-5-hydrochinin-sulfonsäure: 20 g Amino-hydrochinin-sulfonsäure wurden in einem Kolben in 300 g Salzsäure (1.126) gelöst und 1/2 Stunde in siedendem Wasser erhitzt, die Lösung dann mit gleichen Teilen Wasser verdünnt, mit Ammoniak unter Kühlung kongo-neutralisiert, mit überschüssiger Sodalösung versetzt und die gelb ausfallende Base mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die gewaschenen, mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten und filtrierten Auszüge wurden durch Destillieren stark eingeengt, wobei sich die Base in gelben Nadeln absetzte. Gegen Ende wurde sie abfiltriert, mit kaltem Äther gewaschen und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt, der zwischen 216 und 218° lag und sich nach Umlenkristallisieren der Substanz aus verd. Alkohol nicht mehr änderte, war somit der gleiche wie der über Azoverbindung erhaltenen Amino-base<sup>1)</sup>). Da sie dieser auch in Beziehung auf Aussehen und alle übrigen Eigenschaften, einschließlich der optischen Drehung glich, sind beide Verbindungen als identisch zu bezeichnen.

0.1057 g Sbst.: 0.2738 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (341.3). Ber. C 70.33, H 7.97.

Gef. » 70.67, » 8.04.

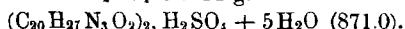
$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol (c = 1.2018) = -19.99°, in Äther (c = 0.1448) = -120.9°.

b) Durch Reduktion der Nitro-base: 1. 20 g Nitro-hydrochinin wurden in 800 g Methylalkohol gelöst und mit 115 g 10-proz. methylalkoholischem Ammoniak versetzt. 2. 103.5 g kryst. Ferrosulfat

<sup>1)</sup> B. 52, 906 [1919].

(Theorie + 15 %) wurden in 375 g Wasser gelöst. Lösung 2 wurde in die auf 50° erwärmte Lösung 1. unter Umrühren hineingegossen und die Mischung unter Schutz gegen Abkühlung 3 Stdn. im Apparat geschüttelt. Darauf wurde vom rotbraunen Eisenniederschlag abge-  
nutzt, der Filterrückstand mit heißem 70-proz. Methylalkohol gewaschen, Filtrat + Waschflüssigkeit mit verd. Schwefelsäure lackmus-neutralisiert und im Vakuum bei 50—60° eingeengt, wobei sich die Aminoverbindung als Sulfat in schönen derben gelbroten Krystallen abschied. Sie wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und enthielt dann 5 Mol. Krystallwasser, die im Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben wurden.

I. 0.3809 g Sbst.: Verlust bei 120° 0.0430 g. — II. 0.6972 g Sbst.: Verlust über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.0714 g.



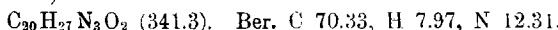
Ber. H<sub>2</sub>O 10.34. Gef. H<sub>2</sub>O I. 11.29, II. 10.24.

0.3387 g Sbst.: 0.1012 g BaSO<sub>4</sub>.



Zur Gewinnung der freien Aminobase wurden 12 g Sulfat in 300 g Wasser gelöst, die Base durch Versetzen mit überschüssiger Sodalösung gefällt, mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge wie vorher beschrieben behandelt. Das so erhaltene Produkt zeigte ohne jede weitere Reinigung den Schmp. 218°.

0.1292 g Sbst.: 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst.: 18.05 ccm N (19°, 769 mm).



Gef. » 70.15, » 7.95, » 12.69.

#### Amino-5-[äthyl-hydrocuprein].

Wurde einerseits durch Hydrolyse der Amino-5[äthyl-hydrocuprein]-sulfonsäure, anderseits durch Reduktion von Nitro-5[äthyl-hydrocuprein] analog den entsprechenden Methylverbindungen hergestellt. In beiden Fällen schied sich die Amino-Base beim Einengen der Äther-Auszüge in gelben Nadeln und Säulen ab und wurde nach einmaligem Reipigen aus 50-proz. Alkohol rein gewonnen. Beim Reduktionsversuch wurde durch Einengen der vom Eiseoxyd abfiltrierten Flüssigkeit im Gegensatz zum Amino-hydrochinin ein krystallinisches Sulfat nicht erhalten. Es hinterblieb ein firnisartiges Produkt, dessen wäßrige Lösung zur Gewinnung der Base mit Soda versetzt und ausgeäthert wurde. Die reifen Produkte hatten dieselbe Krystallformen, Löslichkeitsverhältnisse, denselben Schmelzpunkt und die gleiche optische Drehung wie die über die Azoverbindung erhaltene Base (l. c.). Gleiche Teile Nitro-[äthyl-hydrocuprein] (Schmp. 223°) und Amino-[äthyl-hydrocuprein] (Schmp. 212°) gemischt schmolzen bei

189°, zeigten somit eine erhebliche Depression. Als Pulver wies die Aminobase ein lebhafteres Gelb auf als die Methylverbindung.

0.1189 g Sbst.: 0.3088 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.1626 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 768 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (355.4). Ber. C 70.94, H 8.23, N 11.83.

Gef. • 70.85, • 8.40, • 12.37.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol (c = 1.0008) = — 16.98°, in Äther (c = 0.1716) = — 123.8°.

### Amino-hydrocinchonin

wurde durch Reduktion der Nitroverbindung, wie beim Amino-hydrochinin-Versuch beschrieben, dargestellt: Verwendet wurde das Gemisch einer Lösung von 100 g Ferrosulfat in 370 g Wasser und einer solchen von 18 g Nitro-hydrocinchonin in 700 g Methylalkohol, dem soviel methylalkoholisches Ammoniak zugesetzt war, daß die Mischung eben deutlich alkalisch reagierte. Die durch Filtrieren vom Eisenniederschlag befreite Flüssigkeit, aus dem sich die Aminobase schon beim Abkühlen in zarten Nadeln abzuscheiden begann, wurde im Vakuum stark eingeengt, dann die Base abgesaugt und aus heißem 96-proz. Methylalkohol umkristallisiert. Sie wurde hierbei rein und krystallwasserfrei in schönen, gelblichen, prismatischen Platten gewonnen und schmolz, über Schwefelsäure getrocknet, bei 247°. Aus 50-proz. Alkohol wurde sie in farblosen Nadeln erhalten, die, ebenso getrocknet, den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Auch aus heißem Benzol kristallisierte sie in farblosen, zarten Nadeln. Aus dem beim Absaugen der Robbase erhaltenen Filtrat, das noch ziemlich viel Alkaloid, offenbar als Sulfat gelöst enthielt, konnte durch Fällen mit Soda ein weiterer Teil Base gewonnen werden. Sie zeigte nach Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Wasser und Umkristallisieren gleichfalls den Schmp. 247°.

Amino-hydrocinchonin ist je nach der Krystallisationsart farblos bis gelb. Es ist leicht, und zwar mit goldgelber Farbe löslich in verd. Säuren und wird hieraus durch überschüssiges Ammoniak rein-weiß gefällt. Ziemlich leicht löslich in heißem Äthyl- oder Methylalkohol oder wäßrigen Gemischen dieser Alkohole, sehr wenig löslich in Äther oder Chloroform, etwas mehr in heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird eine kleine Probe mit Hilfe stark verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, so entsteht auf Zusatz von Bromwasser und Ammoniak rötlichgelbe Fällung.

0.1309 g Sbst.: 0.3544 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 18.3 ccm N (24°, 768 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O (311.3). Ber. C 73.27, H 8.10, N 13.50.

Gef. • 73.86, • 8.30, • 13.77.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 0.4412$ ) = + 204°.

Die durch Hydrolyse der Amino-hydrocinchonin-sulfonsäure gewonnene Base zeigte gleiche Eigenschaften.

#### Amino-hydrocinchonidin.

Bei der Darstellung aus Nitro-hydrocinchonidin wurde wie bei der stereoisomeren Verbindung reduziert. Beim Einengen der vom Eisenniederschlag befreiten Reaktionsflüssigkeit im Vakuum schied sich jedoch die Base wegen ihrer größeren Löslichkeit nicht, wie dort, ab und wurde daher durch Fällen des wäßrigen Restes mittels Soda und Ausäthern gewonnen. Beim Abdestillieren des getrockneten Auszuges krystallisierte sie farblos aus und wurde durch Reinigen aus heißem Chloroform in langen farblosen Nadeln erhalten. Über Schwefelsäure getrocknet schmolz die Substanz bei 170° mit gelblicher Farbe. In Wasser, Äther, heißem Benzol nicht unerheblich leichter löslich als Amino-hydrocinchonin und gleichfalls im Gegensatz zu diesem sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Methylalkohol. Gibt mit Bromwasser und Ammoniak ähnliche Färbung wie Amino-hydrocinchonin.

0.1192 g Sbst.: 0.3211 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 19.1 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O (311.3). Ber. C 73.27, H 8.10, N 13.50.

Gef. » 73.49, » 8.47, » 13.53.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 0.4896$ ) = - 80.7°.

Ein Produkt, welches durch Verseifung der Amino-hydrocinchonidin-sulfonsäure erhalten wurde, hatte die gleichen Eigenschaften.

Hamburg, Chemische Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten.