0,0482 g Substanz gaben 0,0247 PbSO₄ entspr. 0,0168 Pb oder 34,85 pC. Pb.

Die gefundenen Zahlen sprechen für eine Säure von der Formel

also der β -Propylthienylglyoxylsäure.

Berechnet für			Gefunden	
(C ₉ H ₁₁ SO ₃)Ag	Ag	35,06	34,95	35,43
(C ₉ H ₁₂ SO ₃) ₂ Pb	Pb	34,10	34,80	34,85.

Es ist mir jedoch nicht gelungen, weder durch Oxydation des β -Propylacetothienons noch auch durch Oxydation des β -Propylpropiothienons eine β -Propylthiophensäure zu erhalten.

Ueber Sulfonsäuren einiger Chinaalkaloide; von O. Hesse.

(Eingelaufen den 6. August 1891.)

Entgegen den Angaben von Pasteur habe ich früher*) gezeigt, dafs bei der Behandlung der vier wichtigsten Chinaalkaloide mit concentrirter Schwefelsäure anstatt des erwarteten Chinicins und Cinchonicins Isomere dieser vier Basen entstehen, nämlich das Isochinin, beziehungsweise Isoconchinin, Isocinchonidin**) und Isocinchonin. Dagegen entstanden bei Anwendung der natürlichen Hydrüre dieser Basen mit Ausnahme des Hydrocinchonins, worunter ich die von Caventou und

*) Diese Annalen **243**, 147.

**) Das Isochinin wurde in Form von Sulfat, das Isoconchinin und Isocinchonidin durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, nachdem die Abwesenheit der angewandten Basen durch Seignettesalz und Rhodankalium constatirt worden war.

Wilson *) unter dem gleichen Namen beschriebene Base verstehe, sehr hübsch krystallisirende Sulfonsäuren derselben. Bezüglich des Hydrocinchonins möchte ich hier anführen, daß die Versuche mit concentrirter Schwefelsäure, selbst wenn die Lösung längere Zeit auf 80° erhitzt wurde, nicht den gewünschten Erfolg hatten. Es wurde deshalb nun rauchende Schwefelsäure genommen. Jedoch war auch hier das Resultat ein wenig befriedigendes. Zwar wurde hierbei eine sehr kleine Menge Hydrocinchoninsulfonsäure in kleinen weißen, in heißem Alkohol etwas löslichen Nadeln erhalten, allein denselben waren in Folge fortschreitender Zersetzung fort und fort neue Mengen Hydrocinchonin beigemischt, so daß von einem weiteren Verfolg dieser Untersuchung abgesehen wurde.

Wenn Chinin, Conchinin, Cinchonidin und Cinchonin in concentrirter Schwefelsäure gelöst werden, so ist die Ausbeute an Isobasen eine derartige, daß die Annahme, es möchten sich hierbei Sulfonsäuren bilden, nahe gelegt ist. Wendet man anstatt dieser Säure rauchende Schwefelsäure an, so läßt sich zwar im ersten Augenblick in den betreffenden Lösungen ein Gehalt an Isobasen nachweisen, allein bald verschwinden auch diese Alkaloïde und wir haben nun in den Lösungen die Sulfonsäuren der Umlagerungsproducte der angewandten Basen. Da der Bildung dieser Sulfonsäuren jene der Isobasen vorausgehen, so wird man diese Säuren wohl als entstanden denken müssen aus diesen Isobasen und Schwefelsäure und demgemäß als *Isochinin*- beziehungsweise als *Isoconchinin*-, *Isocinchonidin*- und *Isocinchoninsulfonsäure* anzusprechen haben.

Schon Schützenberger **) machte darauf aufmerksam, daß die fraglichen Alkaloïde mit rauchender Schwefelsäure

*) Diese Annalen Supplbd. 7, 247.

**) Compt. rend. 47, 235.

Sulfonsäuren geben. Näher untersucht wurde die *Sulfochininsäure* $C_{40}H_{48}N_2O_4 \cdot SO_3$ und die *Sulfocinchoninsäure* $C_{38}H_{44}N_4O_2 \cdot SO_3$. Diese Säuren würden sich daher von je 2 Mol. der betreffenden Alkalöide ableiten. Dieselben bilden angeblich saure farblose Syrupe, welche sich nur langsam zu glasigen, durchscheinenden und leicht zerreiblichen Massen austrocknen lassen.

In der That erzielte ich mit allen vier Alkalöiden farblose Lösungen derselben in rauchender Schwefelsäure. Die betreffenden Alkalöide wurden theils in Form wasserfreier Mono-sulfate, theils als Bisulfate angewandt. Wurden diese Lösungen mit Baryt neutralisirt, so färbten sich dieselben mehr oder weniger röthlich. Der dann gelöste Baryt wurde sorgfältig mit Schwefelsäure weggenommen und die Lösungen nun bei 50 bis 60° verdunstet, wobei glänzendhellbraune Rückstände hinterblieben, die sich leicht austrocknen ließen und beim Zerreiben hellbraune bis fleischfarbene Pulver geben.

Die *Isochininsulfonsäure*, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot SO_3H$, löst sich leicht in Wasser, jedoch besitzt diese Lösung nur schwach saure Reaction. Dieselbe zeigt blaue Fluorescenz, färbt sich mit Chlor und überschüssigem Ammoniak intensiv dunkelgrün und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links ab. Mit Platinchlorid giebt diese Sulfonsäure ein leicht lösliches Salz, mit Goldchlorid einen gelben flockigen Niederschlag $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot SO_3H, AuCl_4H$ (bei 100°), der sich namentlich leicht in verdünnter Salzsäure löst.

Die *Isoconchininsulfonsäure*, isomer zur vorigen Säure, gleicht derselben vollständig, nur lenkt sie die Ebene des polarisirten Lichtes in wässriger Lösung schwach nach rechts ab.

Die *Isocinchonidinsulfonsäure*, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot SO_3H$, dreht in wässriger Lösung ebenfalls nach rechts. Dieselbe giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, auch ist das Goldsalz

$C_{19}H_{21}N_2O \cdot SO_3H \cdot AuCl_4H$ (bei 100°) ein gelber flockiger Niederschlag, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Die *Isocinchoninsulfonsäure* gleicht der vorigen Säure im Aeußern, löst sich ziemlich leicht in Wasser und röthet darin blaues Lackmuspapier. Mit Platinchlorid entsteht nur in ganz concentrirter Lösung ein flockiger Niederschlag, während der Goldchloridniederschlag $C_{19}H_{21}N_2O \cdot SO_3H \cdot AuCl_4H + 2 H_2O$ sich etwas weniger in Wasser löst, jedoch leicht in verdünnten Säuren.

Die directen Schwefelsäurederivate vom Chinin u. s. w. erhält man somit nicht auf solche Art; zu dem Zwecke hat man anders zu verfahren. Befeuchtet man nämlich gut getrocknetes Chinin- oder Cinchonidintetrasulfat mit Essigsäureanhydrid, so quellen diese Salze auf und bildet sich in dem einen Falle *Chininsulfonsäuresulfat*, in dem andern *Cinchonidinsulfonsäuresulfat*. Man hat nur nöthig, diese Salze in heißem Wasser zu lösen und mit Ammoniak zu neutralisiren, um die Sulfonsäuren für sich zu erhalten. Durch Umkrystallisiren aus heißem verdünnten Alkohol lassen sich dieselben leicht rein gewinnen.

Die *Chininsulfonsäure*, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot SO_3H + H_2O$, bildet kleine weiße Prismen, welche sich sehr schwer in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol lösen. Anscheinend enthalten die Krystalle anfänglich 2 Moleküle H_2O ; die obige Formel bezieht sich auf eine Substanz, welche an der Luft keine Gewichtsdiffereuz gab, jedoch mattglänzend geworden war. Die bei 120° entwässerte Substanz schmilzt bei $209^\circ C.$, wobei sie sich zersetzt und anscheinend in Isochininsulfonsäure übergeht. Bei $p = 2$ in Wasser und 3 Molekülen HCl zeigt die wasserfreie Substanz, wenn $t = 15^\circ$ ist, $(\alpha)_D = -182,2^\circ$. Ihr Platinsalz $(C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot SO_3H)_2 \cdot PtCl_6H_2 + 8 H_2O$ besteht aus concentrisch gruppirten Nadeln.

Die *Cinchonidinsulfonsäure*, $C_{19}H_{21}N_2O.SO_3H + H_2O$, krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, welche sich schwer in heissem Wasser und Alkohol lösen, nicht in Aether, und (wasserfrei) bei 225° C. schmelzen. Bei $p = 2$, $t = 15^{\circ}$ giebt deren Lösung in Wasser $+ 3 \text{ Mol. HCl } (\alpha)_D = -140^{\circ}$. Das Platinsalz krystallisirt in orangefarbenen Nadeln der Zusammensetzung $(C_{19}H_{21}N_2O.SO_3H)_2.PtCl_6H_2 + 3 H_2O$. Die Cinchonidinsulfonsäure bildet mit mehreren Säuren sehr hübsch krystallisirende Verbindungen, auf welche ich in der ausführlichen Mittheilung über diese Säure zurückzukommen gedenke.

Ueber die Verbindungen von Chinin mit Salzsäure;

von O. Hesse.

(Eingelaufen den 16. October 1891.)

Da über die Verbindungen von Chinin mit Salzsäure neuerdings von mehreren Seiten einige irrthümliche Angaben gemacht wurden, so erlaube ich mir zur Richtigstellung derselben diesen Gegenstand nachstehend kurz zu berühren.

Bekanntlich krystallisirt das salzsaure Chinin, unter welchem Namen im jetzigen Verkehr kurzweg die neutrale Verbindung von Chinin mit Salzsäure verstanden wird, in weissen Nadeln, die meist büschelförmig vereinigt sind und wenn vollkommen unverwittert, 2 Molekül Krystallwasser enthalten, also nach $C_{20}H_{24}N_2O_4, HCl + 2 H_2O$ zusammengesetzt sind. Dieses Krystallwasser entweicht leicht bei 120° , ohne dafs die Substanz vorher schmilzt. Es ist daher auch das in einer neuern Pharmakopöe enthaltene Verlangen, dafs fragliches Salz bei 75° schmelzen soll, nicht wohl zu erfüllen. Erst wenn das