239. M. Kahan: Zur Kenntniss des Diacetonalkamins.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Indem ich bezüglich des Rahmens, in welchen die vorliegende Untersuchung gehört, auf die Bemerkungen des Hrn. Prof. Gabriel¹⁾ verweise, beschränke ich mich darauf, die experimentellen Ergebnisse kurz mitzuthellen.

Das zu meinen Versuchen nöthige Diacetonalkamin (2-Amino-2-methyl-4-oxypentan). $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ bereitete ich unter geringer Modification der Vorschrift von W. Heintz²⁾, wie folgt.

50 g saures Diacetonaminooxalat werden in 80 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst, mit 120 ccm 33-procentiger Kalilauge versetzt und die auf der Oberfläche ausgeschiedene farblose Oelschicht ausgeäthert, nach Verjagung des Aethers mit etwa 400 ccm Wasser in eine Schüttelflasche gespült und mit dem Dreifachen der theoretisch berechneten Menge 2-procentigen Natriumamalgams versetzt. Nach zweitägigem Stehen giesst man die nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit vom Quecksilber ab, neutralisirt mit Salzsäure und filtrirt sie von einem gelben unlöslichen Oel ab; aus dem klaren Filtrat wird nach Zusatz von Natronlauge mit Dampf das Alkamin so lange abgeblasen, bis eine grössere Menge des Destillats nur noch 2 bis 3 Tropfen Salzsäure zur Neutralisirung bedarf. Darauf neutralisirt man das Destillat mit Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade in einer Schale zu einem Syrup ein, aus dem man das Alkamin mit Kali freimacht und mit Aether ausschüttelt. Es destillirt fast völlig zwischen 174—179°. Ausbeute über 39 pCt. der Theorie.

Durch Erhitzen mit starker Brom- resp. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich das Oxyamin in die nachstehend beschriebenen halogenisirten Amine.

Bromwasserstoffsäures γ -Bromhexylamin (2-Methyl-2-amino-4-brompentan), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, HBr.

8.5 g Diacetonalkamin werden mit 24 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr 4—5 Stunden auf 100° erhitzt³⁾; die dunkelbraune, saure Flüssigkeit dampft man dann in einer Schale auf dem Wasserbade so lange ein, bis die Masse beim Rühren mit dem Glasstab fest zu werden beginnt; nach einigem Stehen über Schwefelsäure ist sie alsdann zu einem festen Kuchen

¹⁾ Diese Berichte 27, 3510.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 290 ff.³⁾ Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 150—170° zersetzte sich das Diacetonalkamin unter Abspaltung von Ammoniak.

(20 g) erstarrt. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; sie lässt sich aus ganz trockenem Amylalkohol oder besser aus Benzol umkrystallisiren, schmilzt dann bei 160—161° und ergab bei der Brombestimmung folgenden Werth:

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NBr_2$.

Procente: Br 61.30.

Gef. » » 61.08.

Das pikrinsaure Salz $C_6H_{12}BrNH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich auf Zusatz von 35 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Natriumpikratlösung zu einer concentrirten Lösung von 3.5 g bromwasserstoffsäuren Salzes in schönen, gelben Blättchen ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 149° erweichen und bei 157° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}BrN_4O_7$.

Procente: Br 19.56.

Gef. » » 19.34.

Salzsaures γ -Chlorhexylamin (2-Methyl-2-amino-2-chlorpentan), $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, HCl,

bildet sich durch 2-stündiges Erhitzen von 1 g Alkamin mit 7 ccm rauchender Salzsäure auf 115—120°; der dunkelbraun gefärbte, flüssige Inhalt des Rohres bildet nach Abdampfen der freien Salzsäure auf dem Wasserbade einen von einer Krystallhaut überzogenen, dunklen Syrup, welcher das Chlorhydrat des Chlorhexylamins enthält, wie die Analyse des nachstehend beschriebenen Pikrats zeigt. Das Pikrat $C_6H_{14}ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich aus der von Verunreinigungen abfiltrirten braunen wässrigen Lösung des Rohproductes auf Zusatz von Natriumpikratlösung krystallisirt aus; die Krystalle schmelzen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 157° nach vorangegangnem Sintern.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_4O_7Cl$.

Procente: N 15.36.

Gef. » » 15.49.

μ -Phenyl- α -dimethyl- γ -methyl-pentoxazolin,

Zu einer Lösung von 2.6 g γ -Bromhexylaminbromhydrat (Rohproduct) in 50 ccm Wasser giebt man 1.5 g Benzoylchlorid, schüttelt das Gemisch gut durch und fügt unter Kühlung und fortwährendem Schwenken Kalilauge (3 Mol. auf je 1 Mol. Bromhydrat und Chlorid) schnell hinzu. Nach einigen Augenblicken fallen weisse Kryställchen (ca. 2 g) aus, welche aus dem sehr unbeständigem Bromhexylbenzamid bestehen. Wird nun durch den Kolben ein Dampfstrom geleitet, so geht ein Oel über, das schon im Kühler zu schneeweissen blättrigen Krystallen erstarrt; letztere sind halogenfrei; ihre Analyse stimmte auf die oben angegebene Oxazolinbase.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz: Ber. für $C_{13}H_{17}NO$.

Procente: C 76.85, H 8.37, N 6.90.

Gef. » » 77.07, » 8.76, » 6.71.

Die Ausbeute betrug ca. 63 pCt. der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 32° , zeigt ausgesprochene basische Eigenschaften, besitzt einen charakteristischen Geruch und ist ihrem Verhalten wie ihrer Bildung nach, dem μ -Phenyloxazolin und μ -Phenylpentoxazolin von Gabriel analog, sodass man ihre Bildung wie folgt formuliren kann:

Das Pikrat des Oxazolins, $C_{13}H_{17}NO$, $C_6H_3N_3O_7$, bildet ein krystallisirtes gelbes Salz und krystallirt aus heissem Alkohol in schönen, gelben, schief abgeschnittenen Säulen, welche zwischen 162.5 und 164° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}N_4O_8$.

Procente: C 52.78, H 4.63.

Gef. » » 52.82, » 4.84.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$, fällt in röthlichen Blättchen aus und ist in Wasser wenig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.17.

Gef. » » 24.13.

μ -Phenyl- α -dimethyl- γ -methylpentthiazolin,

Zu diesem Körper führte folgender Weg¹⁾. 2.7 g Bromhexylaminbromhydrat, welches durch Aufstreichen des oben erwähnten Rohproductes auf Thon von einer dunklen syrupösen Beimengung befreit und fast farblos erhalten war, erhitzte ich mit ca. 2 g Thio-benzamid in einem weiten Reagensglas 2 Stunden lang auf 118 — 127° . Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer harten, schwarzen Masse, welche sich nach Zusatz von wenig Salzsäure in warmem Wasser bis auf einige dunkle Oeltropfen auflöste. Aus der filtrirten, noch etwas trüben Lösung wurden zunächst flüchtige Verunreinigungen mit Dampf abgeblasen, alsdann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Oel mit Dampf übergetrieben; binnen $\frac{3}{4}$ Stunden destillirte mit den Wasserdämpfen ein farbloses, schweres Oel über,

¹⁾ Ueber die Verwendbarkeit dieses Verfahres zur Darstellung von Thiazolinen vgl. S. Gabriel und C. v. Hirsch, diese Berichte **29**, 2609.

welches zu rhombischen Tafeln erstarrte. Der Körper ist eine starke Base, besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher an den des bereits beschriebenen Phenyltrimethylpentoxazolins erinnert, und schmilzt bei 34°. Die Substanz lieferte, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse die Werte:

Ber. für $C_{13}H_{17}NS$.

Procente: C 71.23, H 7.76,
Gef. » » 70.71, » 8.04,

ist also nach folgender Gleichung entstanden:

Das Pikrat $C_{13}H_{17}NS$, $C_6H_3N_3O_7$ krystallisierte aus heissem verdünntem (etwa 60 proc.) Alkohol in schön ausgebildeten, lang gestreckten, gelben Rhomboëdern, welche bei 149° sintern und bei 152° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NS$.

Procente: C 50.89, H 4.47, S 7.14,
Gef. » » 50.67, » 4.97, » 7.28.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$, ist ein hellrothes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, welches bei 223° sich heftig zersetzt;

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_2S_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.90.
Gef. » » 23.22.

Verschiedene Versuche, die nämliche Schwefelbase durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid entweder auf das frisch dargestellte, rohe γ -Bromhexylbenzamid, oder auf das aus letzterem erhältliche Bromhydrat des Phenyltrimethylpentoxazolins zu bereiten, führten nicht zum Ziele.

μ -Mercapto- α -dimethyl- γ -methyl-pentthiazolin,

5.2 g rohes Bromhexylaminbromhydrat werden in wenig Wasser (ca. 20 ccm) gelöst, von Verunreinigungen abfiltrirt, mit 6 ccm Schwefelkohlenstoff tüchtig durchgeschüttelt und mit 20 ccm dreifach-normaler Natronlauge (etwas mehr, als 2 Mol. auf 1 Mol. Bromhydrat) nach und nach unter Kühlung und fortwährendem Schwenken versetzt. Nach kurzem Stehen sammelt sich eine dunkelbraune Krystallmasse am Boden des Gefäßes an, welche man absaugt und 2–3 Male mit Wasser nachwäscht; sie wird dann mit wenig Holzgeist erwärmt,

welcher im Wesentlichen die färbenden Verunreinigungen aufnimmt und die Krystalle farblos zurücklässt. Nach dem Umkrystallisiren aus ziemlich viel heissem Holzgeist stellt das Product derbe Säulen ($\frac{3}{4}$ g) dar, welche bei 180° schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser so gut wie garnicht, in kochendem sehr wenig, in heissem Alkohol leicht, nicht in kalter verdünnter Salzsäure, leicht in fixem Alkali löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NS_2$.

Procente: C 48.00, H 7.43, S 36.57.

Gef. • • 47.69, » 7.70, » 36.75.

Der Methyläther des Trimethylmercaptopentthiazolins,
 $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S$

$(CH_3)_2 : C \text{---} N \text{---} C \cdot SCH_3$, lässt sich bereiten, indem man 1 g

Trimethylmercaptopentthiazolin in heissem Holzgeist mit 3—4 ccm einer Lösung von 2 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol und mit einem Ueberschuss von Methyljodid am Rückflusskühler eine kurze Zeit erwärmt; nachdem das überschüssige Methyljodid und der Holzgeist aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit verjagt sind, fügt man Alkali hinzu und leitet einen Dampfstrom hindurch; die dadurch ins Destillat übergegangene Methylverbindung wird mit Aether ausgezogen und nach Verdunsten desselben fractionirt. Sie siedet bei 240° (Bar. = 761.5) unzersetzt und ist ein klares, stark lichtbrechendes, dünnes Oel von eigenthümlichem Geruch.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}S_2N$.

Procente: C 50.79, H 7.94.

Gef. » » 50.58, » 8.15.

Das Pikrat des Methyläthers, $C_8H_{15}S_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein schön krystallisirtes Salz, das bei 131° unter vorangehendem Erweichen schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}S_2N_4O_7$.

Procente: N 13.39.

Gef. » » 13.33.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_{15}S_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, stellt rothe, in Wasser schwer lösliche Kryställchen dar, welche sich bei 190° heftig zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{32}N_4S_4PtCl_6$.

Procente: Pt 24.65.

Gef. » » 24.81.

Amidohexansulfosäure, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$
 (2-Methyl 2-amido-4-methyl-4-pentansulfosäure).

Nachdem die Oxydation mittels Brom weder beim Trimethylmercaptopentthiazolin noch bei dessen Methyläther noch beim salzsauren Salze des weiter oben beschriebenen Trimethylpentthiazolins

trotz vieler Versuche zum Ziel, d. h. zur entsprechenden Amidohexansulfosäure, geführt hatte, gelang es mir schliesslich, diesen Körper durch Oxydation des Trimethylmercaptopentthiazolins mit Chlor zu bereiten, und zwar wie folgt:

Durch eine Aufschlammung von 1.2 g Trimethylmercaptopentthiazolin in 50 ccm Wasser leitet man 25—30 Minuten lang, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, einen starken Chlorstrom. Das anfänglich auf der Oberfläche ausgeschiedene farblose Oel ist gegen Schluss der Oxydation fast völlig verschwunden. Aus der kochenden Flüssigkeit entfernt man nun die bei der Reaction gebildete Schwefelsäure mit der eben nöthigen Menge Baryumcarbonat und dampft die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade völlig ein. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und von einer geringen Menge unlöslicher Substanz abfiltrirt. Nach abermaligem Abdampfen löst man den zurückgebliebenen dicken Syrup, in dem Krystalle eingebettet sind, in heissem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser auf, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit viel trockenem Aether, wobei feine Kryställchen sich niederschlagen. Nach einigem Stehen in zugedicktem Kolben wurden sie auf einem trocknen Filter rasch abgesaugt und sofort in den Exsiccator gebracht (Ausbeute 0.4 g). Die so gewonnene Amidohexansulfosäure schmilzt noch nicht bei 310°, nimmt aber schon unterhalb dieser Temperatur dunkle Färbung an.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}NSO_3$.

Procente: C 39.78, H 8.29, S ¹⁾ 17.68.

Gef. » » 39.04, » 8.47, » 18.24.

Die so isolirte Amidohexansulfosäure hinterliess beim Verbrennen einen geringen Aschenrückstand, in dem sich Schwefelsäure nachweisen liess; hieraus erklärt sich der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt und der zu hoch gefundene Schwefelgehalt.

Ich habe schliesslich noch einige andere Trimethylpentthiazolin-derivate und zwar nicht aus dem γ -Bromhexylamin, sondern aus dem γ -Oxyhexylamin (= Diacetonalkamin) darzustellen versucht, indem ich eine Reaction in Anwendung brachte, die von Söderbaum und Widman²⁾ aufgefunden worden ist: letztere haben nämlich beobachtet, dass die aus *o*-Nitrobenzylalkohol und Senfölen entstehenden Thioharnstoffe

¹⁾ Die Schwefelbestimmung ist durch Verschmelzung mit Kaliumchlorat und Soda ausgeführt worden.

²⁾ Diese Berichte 22, 1666, 2938; s. a. Söderbaum, diese Berichte 28, 1897.

durch Erwärmen mit Salzsäure Wasser abspalten und in nach Paal und Vanzolxem¹⁾ wie folgt zu formulirende Körper

übergehen.

Ich habe daher das Triacetonalkamin (γ -Oxyhexylamin) mit Senfölen zu Oxyhexylthioharnstoffen gepaart, und es ist mir thatsächlich gelungen, auch aus diesen Producten Wasser abzuspalten und somit zu Penthiazolinderivaten (Hexylen- ψ -thioharnstoffen) zu gelangen:

wird aus Diacetonalkamin mit etwas mehr, als 1 Mol. Phenylsenföl erhalten. Das Gemisch erstarrt bald unter Wärmeentwicklung zu einer festen Krystallmasse, die nach Zusatz von Alkohol abgesaugt und mit Alkohol einige Male nachgewaschen wird. Der Körper schiesst aus ziemlich viel heissem Alkohol in schneeweissen Krystallen vom Schmp. 163—164° an.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$.

Procente: C 61.90, H 7.94, S 12.69, N 11.11.

Gef. » » 61.98, » 8.19, » 12.57, » 11.53.

N-Phenyl-hexylen- ψ -thioharnstoff,

2 g Oxyhexylphenylthioharnstoff werden mit 20 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 100° während 2½ Stunden erhitzt. Den Rohrinhalt verdünnt man mit Wasser, filtrirt von etwas Oel ab und fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu: es scheiden sich kleine, in Wasser unlösliche, weisse Kryställchen ab, welche in Alkohol bedeutend löslicher sind, als der angewandte Thionharnstoff, und sich aus wenig verdünntem Spiritus umkrystallisiren lassen; sie sintern bei 141° und schmelzen bei 147—148°.

Die Verbindung ist eine ausgesprochene Base, löst sich momentan in verdünnter kalter Salzsäure und liefert ein Pikrat und ein Chloro-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2413.

²⁾ Da B. Prager, diese Berichte 22, 2991, für die von ihm aus Chlorthioharnstoffen der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHX}$ (X = Alkyl) unter Salzsäureabspaltung erhaltenen ringförmigen Producte die Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \text{ — } \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{NHX} \end{array}$ nachgewiesen hat, dürfte auch für den hier gewonnenen Körper die obige Amidoformel und nicht die entsprechende Imidoformel zutreffen.

platinat; in Wasser suspendirt, färbt sie rothes Lakmuspapier schwach blau und ist im Hinblick auf ihre Bildung, Eigenschaften, sowie auf die bei der Analyse gefundenen Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$.

Procente: C 66.67, H 7.69,

Gef. » » 66.38, » 7.98,

das erwartete Penthiazolinderivat, welches aus dem Oxyhexylphenylthioharnstoff nach der Gleichung:

entstanden ist.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{18}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, ist ein rothgelbes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, welches bei 202° Zersetzung erleidet.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{38}N_4S_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.12.

Gef. » » 22.16.

Oxyhexyläthylthioharnstoff, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH \\ C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_2H_5 \end{matrix}$,

entsteht beim Zusammenbringen von 2 g Diacetonalkamin und 1.5 g Aethylsenföf unter Wärmeentwicklung. Ueber Nacht verwandelt sich das Gemisch in eine feste Krystallmasse. Der neue Harnstoff ist in Alkohol, Benzol und Essigester in der Hitze leicht, in kaltem Alkohol weniger, in Wasser schwer löslich; in concentrirter Salzsäure löst er sich schon in der Kälte. Schmp. 198.5° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{20}SN_2O$.

Procente: C 52.94, H 9.80, N 13.72.

Gef. » » 52.91, » 10.03, » 13.64.

Die Ueberführung des Oxyhexyläthylthioharnstoffs in

N - Aethylhexylen - ψ - thioharnstoff,

geschieht in folgender Weise.

1.2 g Oxyhexyläthylthioharnstoff werden mit ca. 15 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 2–3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen der freien Salzsäure setzt man die Base mit Kalilauge in Freiheit und nimmt sie in Aether auf; dieser hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der ebenso wenig wie das daraus erhältliche Chlorhydrat in festem Zustande zu gewinnen war. Das Bromhydrat krystallisirte zwar, liess sich aber in Folge seiner grossen Löslichkeit nicht gut reinigen. Ich habe daher das Pikrat und Chloroplatinat, welche leichter isolirt werden konnten, analysirt.

Das Pikrat $C_9H_{18}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt aus der Lösung der freien Base in verdünnter Salzsäure mittels Natriumpikratlösung

aus und schiesst aus verdünntem Alkohol in Krystallen an, die unter vorangegangenen Sintern bei 156—157° zu einer etwas trüben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N_5SO_7$.

Procente: C 43.37, H 5.06.

Gef. » » 43.71, » 5.41.

Das Chloroplatinat $(C_9H_{18}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$ fällt als braungelbes, krystallinisches, in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz aus, das bei 178° schwarz zu werden anfängt und bei 190—191° sich vollständig zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_4S_3PtCl_6$.

Procente: Pt 24.84.

Gef. » » 25.29.

Alle meine Versuche, den Brom-, wie auch den Oxy-Hexylthioharnstoff zu gewinnen, um daraus den einfacheren, am extranuclearen Stickstoff nicht substituirten Penthiazolinabkömmling zu bereiten, sind resultatlos verblieben.

239. Wilhelm Koenigs: Ueber Loiponsäure und Hexahydrocinchomeronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

Die Loiponsäure, $C_7H_{11}NO_4$, bildet sich nach Skraup¹⁾ in geringer Menge bei Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure und Schwefelsäure. Als Hauptproducte treten dabei bekanntlich auf Cinchoninsäure, $C_9H_6N \cdot COOH$ einerseits und Merochinen, $C_9H_{15}NO_2$, sowie Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$, andererseits.

Die beiden letztgenannten Verbindungen und die Loiponsäure entstehen aus der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchonins, d. h. dem Atomcomplex, der mit dem Chinolinrest (C_9H_6N), der ersten Hälfte im Cinchonin verbunden ist. Für die Beurtheilung der Constitution jener zweiten Hälfte der China-Alkaloide ist daher die Aufklärung der Oxydationsproducte von grosser Wichtigkeit.

Merochinen, welches ich durch Hydrolyse von Cinchen dargestellt hatte, und welches demnach keine Cincholoiponsäure enthalten konnte, vermochte ich mittels eiskalter schwefelsaurer Chamäleonlösung zu oxydiren²⁾ zu Ameisensäure und Cincholoiponsäure, von welcher

¹⁾ Wiener Monatshefte 17, 377.

²⁾ Diese Berichte 28, 3150.