

400. W. Koenigs und Max Höppner: Ueber einige Derivate der China-Alkaloïde.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1898.)

Im Folgenden erlauben wir uns kurz zu berichten über Methylierungsproducte von Desoxycinchonidin¹⁾ und Desoxycinchonin²⁾, ferner über das Verhalten der Jodwasserstoff-Additionsproducte von Cinchoninchlorid und Cinchonin und über Sulfoderivate des Cinchens.

Methylierungsproducte von Desoxycinchonidin und Desoxycinchonin.

1 g Desoxycinchonidin in 2.4 ccm Methylalkohol, mit 0.5 g Jodmethyl im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, scheidet innerhalb 24 Stunden schön krystallisiertes, farbloses Jodmethylat aus, welches durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde. Dasselbe enthielt 30.26 pCt. (berechnet für $C_{19}H_{22}N_3 \cdot CH_3J$ 30.24 pCt. Jod).

Das Jodmethylat schmilzt unter Bräunung bei 167—168°. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und in Chloroform, ziemlich schwer in Methylalkohol.

Dasselbe lagert sich unter dem Einfluss von Alkalien in ähnlicher Weise um, wie Claus³⁾ dies bei verschiedenen Halogenalkylaten von Chinabasen beobachtet hat.

Man braucht zu diesem Zweck nur die stark verdünnte Lösung des Jod- (oder Chlor-)Methylats in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen und dieselbe dann bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang sich selbst zu überlassen. Die anfangs klare, alkalische Lösung trübt sich bald und scheidet allmählich eine weisse, weiche, manchmal auch krystallinische Masse aus, welche, durch nochmaliges Lösen in stark verdünnter Säure und Fällen mit Natronlauge gereinigt, sich in Aether löst und beim Verdunsten desselben in schönen, farblosen, federfabnartig gruppirten Nadeln krystallisirt. Diese Base stellt das Methyl-desoxycinchonidin dar.

$C_{20}H_{24}N_3$. Ber. C 82.19, H 8.22, N 9.59.

Gef. » 82.06, » 8.47, » 9.73.

Das Methyl-desoxycinchonidin ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 64—65° (aus Ligroïn krystallisirt). Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Eine zehnprocen-

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 29, 373.

²⁾ Koenigs, ib. 28, 3145.

³⁾ Claus, diese Berichte 13, 2184; Claus und Müller, ib. 13, 2290 u. s. w.

tige alkoholische Lösung zeigte schwache Rechtsdrehung. Die verdünnt schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Sublimat fällt aus der salzsauren Lösung ein zunächst öliges oder harziges, beim Reiben aber fest werdendes Doppelsalz, welches aus 50-procentigem Alkohol in feinen Nadelchen krystallisirt. Die salzsaure Cadmium- und Zink-Doppelverbindung krystallisiren ebenfalls und scheinen leichter löslich zu sein, als die entsprechenden Salze des Desoxycinchonidins. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der heissen, verdünnten, salzsauren Lösung der Base in schönen, rothgelben Kryställchen ab. Dasselbe wird über 200° schwarz, ohne zu schmelzen. Das im Vacuum-Exsiccator getrocknete Salz enthielt kein Krystallwasser und hinterliess beim Glühen 27.70 Platin (berechnet 27.67 pCt. Pt für $C_{20}H_{24}N_2 \cdot H_2PtCl_6$).

Das Methyl-desoxycinchonidin spaltet beim Erhitzen mit 20-procentiger wässriger Phosphorsäurelösung im Rohr Lepidin ab. Nach anhaltendem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure konnte die Bildung einer dem Apocinchen ähnlichen Base nicht beobachtet werden.

Bei Oxydation des Methyl-desoxycinchonidins in eiskalt gehaltener, verdünnt schwefelsaurer Lösung mit 4-procentigem Permanganat bildete sich Cinchoninsäure und *N*-Methyl-Cincholoïponsäure. Die erstere wurde durch das charakteristische Kupfersalz und durch ihren Schmelzpunkt identificirt, die letztere durch Esterificirung und Ueberführung des Aethylesters in das Jodmethylat, dessen Schmelzpunkt bei 174° gefunden wurde. Skraup¹⁾ giebt 176° als Schmelzpunkt des Jodmethylats vom *N*-Methylcincholoïponsäurediäthylester an. Unser Präparat enthielt 31.45 pCt. Jod (berechnet für $C_8H_{11}N(CH_3)O_4(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J$ 31.86 pCt. Jod).

Aus dem analogen Verhalten des Methyl-desoxycinchonidins und des Cinchens gegen Phosphorsäure bei höherer Temperatur darf man vielleicht schliessen, dass die durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat der Desoxybase entstandene Kohlenstoff-Doppelbindung sich an derselben Stelle befindet wie im Cinchen, also in der Mitte des Moleküls zwischen dem Methyl-Kohlenstoffatom des Lepidins und dem benachbarten Kohlenstoff des »zweiten Restes«. Die Erwartung, bei Oxydation des Methyl-desoxycinchonidins Cinchoninsäure (resp. γ -Homocinchoninsäure) einerseits und *N*-Methyl-Loïponsäure andererseits entstehen zu sehen, hat sich also nicht erfüllt.

Zu weiterer Methylierung des Methyl-desoxycinchonidins wurden 2 Theile dieser Base in 4 Theilen Methylalkohol gelöst und mit 1 Theil Jodmethyl versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich bei gewöhnlicher Temperatur büschelförmig angeordnete Prismen des Jodmethyl-

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 17, 390.

lats aus, welche einen starken Stich in's Blaugrüne zeigten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol oder Wasser wird dasselbe rein weiss erhalten. Das Jodmethylat enthält kein Krystallwasser. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich gegen 251° unter starkem Aufblähen, nachdem es sich schon vorher dunkel gefärbt hat.

$C_{20}H_{24}N_2 \cdot CH_3J$. Ber. C 58.06, H 6.22, J 29.26.

Gef. » 57.42, » 6.40, » 29.32.

Die wässrige Lösung des Jodmethylats von Methyl-desoxycinchonidin blieb selbst beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge klar. Ob nicht durch energisches Erhitzen mit concentrirtem Alkali ebenso eine Dimethylbase entsteht, wie Freund und Rosenstein¹⁾ dies unter ähnlichen Bedingungen beim Jodmethylat des Methylcinchonins beobachteten, haben wir nicht weiter untersucht. Den genannten Forschern ist ja bekanntlich die Abspaltung des Stickstoffs aus der zweiten Hälfte des Cinchonin-Moleküls durch erschöpfende Methylierung gelungen. Indessen geht diese Reaction in wenig glatter Weise vor sich, während die Elimination des betreffenden Stickstoffatoms in Form von Ammoniak sehr viel leichter erfolgt aus dem Cinchen und Chinen beim Uebergang in Apocinchen resp. Apochinen durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Das Jodmethylat des Desoxycinchonins scheidet sich in viereckigen, dicken Tafeln aus, wenn man eine Lösung von Desoxycinchonin in der doppelten Menge Methylalkohol mit der halben Gewichtsmenge Jodmethyl versetzt und das Gemisch im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt diese farblose Verbindung bei 176° zu einer gelben Flüssigkeit. Das Jodmethylat war wasserfrei und enthielt 29.99 pCt. Jod (berechnet für $C_{19}H_{22}N_2 \cdot CH_3J$ 30.24 pCt. Jod).

Die stark verdünnte, wässrige Lösung des Jodmethylats, mit Natronlauge versetzt und unter Luftabschluss einige Tage sich selbst überlassen, schied prismatische, in Aether leicht lösliche Krystalle aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin schmolz die Methylbase fast gleichzeitig mit Methyl-desoxycinchonidin bei 64°. Ebenso wie diese letztere Verbindung zeigt auch das Methyl-desoxycinchonin blaue Fluorescenz in verdünnt schwefelsaurer Lösung. Ferner stimmt auch das in büschelförmig gruppirten Prismen krystallisirte Jodmethylat des Methyl-desoxycinchonins in seinen Eigenschaften und seinem Zersetzungspunkt 251° überein mit dem entsprechenden Cinchonidinderivat.

Man darf daher das Methyl-desoxycinchonin und Methyl-desoxycinchonidin als identisch betrachten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 280.

Anhangsweise sei hier noch eine kurze Bemerkung eingeschaltet über die physiologische Wirkung der Desoxybasen der China-Alkaloide, welche Hr. Prof. Dr. H. Tappeiner im hiesigen pharmakologischen Institut geprüft hat. Gegen Frösche, Mäuse, Meerschweinchen erwiesen sich die Desoxybasen des Chinins, Conchinins, Cinchonidins und Cinchonins etwa zehnmal so stark giftig als wie die zugehörigen Muttersubstanzen. Auch Infusorien (z. B. *Paramecium caudatum*) gegenüber verhalten sich die Desoxyverbindungen bedeutend giftiger.

Ferner mögen hier Oxydationsversuche kurze Erwähnung finden, welche wir mit dem Cinchonin angestellt haben. Dieses Alkaloid wird bekanntlich durch Erwärmen mit verdünnter schwefelsaurer Chromsäurelösung gespalten in Cinchoninsäure und in Merochinen resp. dessen weiteres Oxydationsproduct, die Cincholoiponsäure. Wir haben uns nun vergebens bemüht, durch Einwirkung von weniger Chromsäure, — der nur einem Molekül Sauerstoff entsprechenden Menge — in der Kälte sowohl in verdünnt schwefelsaurer als auch in essigsaurer Lösung ein etwa als Zwischenproduct auftretendes Keton zu fassen, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthalten sollte, als das Cinchonin, und welches zu dieser Base in ähnlicher Beziehung stände wie das Tropinon von Willstätter, Ciamician und Silber zum Tropin. Wir konnten hierbei immer nur die Bildung von Cinchoninsäure constatiren, während eine entsprechende Menge Cinchonin unverändert wieder gewonnen werden konnte. Dieses Resultat spricht ausser anderen Argumenten ebenfalls dafür, dass das Cinchonin eine tertiäre und nicht etwa eine secundäre Alkoholgruppe enthält.

Jodwasserstoff-Additionsproducte des Cinchoninchlorids und des Cinchonins.

In den Chloriden der China-Alkaloide wird das Chlor sehr leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht bei Einwirkung von Eisenfeile und verdünnter Säure in der Kälte, und man erhält so die Desoxybasen. Wenn sich das Jod in den Jodwasserstoff-Additionsproducten der China-Alkaloide in ähnlich glatter Weise — ohne gleichzeitige Reduction des Chinolinkerns — durch Wasserstoff vertreten liess, so durfte man hoffen, dass man zu den Dihydrobasen gelangen würde, welche jene Pflanzenbasen in den Chinarinden gewöhnlich begleiten. Wir haben die verschiedensten Reductionsmittel angewandt, indessen blieben diese Versuche bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass das Jodwasserstoff-Additionsproduct des Cinchoninchlorids, welches durch mehrtägiges Stehen dieses Chlorids mit 18–20 Gemischtheilen rauchender Jodwasserstoffsäure und nachheriges Fällen der verdünnten Lösung mit Ammoniak als weisse, amorphe Masse gewonnen wurde, beim Aufbewahren in einem verschlossenen Pulverglase sich unter Erweichen

und Entwicklung intensiven Formaldehyd-Geruchs in ein braunes Harz verwandelt hatte. Als Hydrojodeinchoninchlorid mit dem gleichen Gewicht krystallisirter Phosphorsäure und dem 3-fachen Volum Wasser unter Ersatz des übergehenden Wassers destillirt wurde, schieden sich in dem farblosen Destillat, welches mit dem dreifachen Volum concentrirter Salzsäure versetzt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff erwärmt wurde, feine weisse Krystallnadeln aus, welche, aus heissem Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Trithioformaldehyds (216—217°) zeigten. Es wird also beim Kochen des Hydrojodeinchoninchlorids mit wässriger Phosphorsäurelösung Formaldehyd abgespalten; das Destillat reducirt in der That ammoniakalische Silberlösung.

Eine ähnliche Beobachtung hat bereits Skraup¹⁾ beim Jodwasserstoff-Additionsproduct des Chinins gemacht. Dasselbe spaltet beim Kochen mit Wasser und Silbersulfat Jodwasserstoff ab und bildet eine geringe Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen, neutralen Verbindung, welche Silberlösung reducirt und in welcher Skraup Formaldehyd vermuthet. In der That konnte Skraup unter den jodfreien Basen, welche sich bei dieser Reaction bilden, ausser regenerirtem Chinin und einem Isomeren desselben, dem »Pseudochinin«, eine Base $C_{19}H_{24}N_2O_2$ auffinden, das sogenannte Nichin, welches merkwürdiger Weise 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält, als das Chinin, und welches aus dem Hydrojodchinin durch Abspaltung von Jodwasserstoff und Formaldehyd entstanden zu sein scheint.

Die Bildung von Formaldehyd beim Kochen der phosphorsauren Lösung von Hydrojodeinchoninchlorid deutet darauf hin, dass auch in diesem Falle wahrscheinlich eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Base entstanden ist. Indessen gelang es uns nicht, dieselbe zu isoliren. Als wir dem Destillationsrückstand nach Zusatz von überschüssigem Alkali die organischen, noch halogenhaltigen Basen durch Aether entzogen und den Aether-Rückstand mit alkoholischem Kali kochten, konnten wir nur eine geringe Menge Cinchen nachweisen, welches wahrscheinlich aus regenerirtem Cinchonidinchlorid entstanden war.

Einem vorläufigen Versuch zu Folge, addirt Cinchonidinchlorid ebenfalls leicht Jodwasserstoff unter Bildung eines schön krystallisirten Jodhydrats. Das freie Hydrojodeinchonidinchlorid zersetzt sich beim Aufbewahren ebenfalls unter Entwicklung von Formaldehyd-Geruch.

Denselben Geruch nahmen wir auch wahr beim Kochen des salzsauren Hydrojodeinchonins mit Wasser. Wir lösten Hydrojodeinchonin, welches durch Umkrystallisiren des schwer löslichen, salzsauren Salzes gereinigt und dann in Freiheit gesetzt war, in dem

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 14, 428.

gleichen Gewicht krystallisirter Phosphorsäure und drei Theilen Wasser und unterwarfen diese Lösung einer langsamen dreistündigen Destillation unter Ersatz des übergehenden Wassers. Im Destillat fanden sich nur Spuren von Formaldehyd. Es hatte Abspaltung von Jodwasserstoff stattgefunden unter Bildung beträchtlicher Mengen einer halogenfreien Base, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Allocinchonin von Lippmann und Fleissner einerseits und mit dem Apoisocinchonin von O. Hesse andererseits hatte. Daneben liess sich eine geringe Menge — etwa ein Procent — β -Isocinchonin (Schmp. 124—125°) nachweisen, dessen krystallisirtes Chlorzinkdoppelsalz bei 260—262° schmolz.

Das Hauptproduct wurde in der Weise gereinigt, dass die mit Wasser verdünnte, phosphorsaure Lösung kalt mit Soda übersättigt und die meist schon krystallinisch ausgeschiedenen und ausgewaschenen Basen in absolutem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und in die neutralen Sulfate übergeführt wurden. Dabei schied sich in grosser Menge ein schwer lösliches Salz aus, welches aus heissem Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirte. Nach nochmaligem Umkrystallisiren dieses Sulfats aus Wasser wurde die Base mit Soda gefällt und zuerst aus Alkohol und dann aus Xylol umkrystallisirt. Sie schmolz dann bei 213—214°; eine Probe späterer Darstellung schmolz nicht ganz scharf bei 216°. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser; zur Analyse wurde dieselbe im Toluolbade getrocknet.

$C_{19}H_{22}N_2O$. Ber. C 77.55, H 7.48.

Gef. » 77.44, » 7.71.

Die Base ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

Frisch gefällt, löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge in Aether, von welchem sie in krystallisirtem Zustande nur sehr schwer aufgenommen wird. In Benzol und Ligroin ist sie ebenfalls sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol. Eine zwei- bis dreiprocentige alkoholische Lösung der Base zeigte starke Rechtsdrehung. Das einfach jodwasserstoffsäure Salz wurde in schwachgelben kugligen Krystall-Aggregaten erhalten. Durch überschüssige verdünnte Jodwasserstoffsäure fallen aus der wässrigen Lösung dieses Salzes gelbe Krystalle aus.

Das gelbe, krystallinische Platindoppelsalz enthielt lufttrocken 5.23 pCt. Wasser, welche im Toluolbad entwichen.

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 26.29, H_2O 4.87.

Gef. » 25.96, » 5.23.

Lippmann und Fleissner¹⁾ erhitzen Hydrojodicinchonindijodhydrat, $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot 2HJ$, mit Wasser im Einschmelzrohr auf 150—160° und erhielten so unter Abspaltung von Jodwasserstoff Cinchonin,

¹⁾ Wiener Monatshefte 14, 371; vergl. dagegen P. u. M., ibid. 14, 446.

Isocinchonin und ein bei 214—216° schmelzendes Isomeres des Cinchonins, welches zuerst Pseudocinchonin, später¹⁾ aber Allocinchonin genannt wurde. Die letztere Verbindung stimmt nur im Schmelzpunkt, in der Schwerlöslichkeit des neutralen Sulfats und des Bijodhydrats mit unserer Base überein. Einige kleine Differenzen machen allerdings noch einen genauen Vergleich wünschenswerth. Das Platindoppelsalz des Allocinchonins soll wasserfrei krystallisiren, während das unsrige 2 Moleküle Krystallwasser enthielt und in dieser Beziehung mit dem Apoisocinchonin von Hesse²⁾ (Schmp. 216°) übereinstimmte. Das neutrale Nitrat unserer Base wollte nicht krystallisiren, während das des Apocinchonins gut krystallisiren soll. Uebrigens sind der Beschreibung nach Allocinchonin und Apoisocinchonin einander so ähnlich, dass die Identität dieser beiden Basen nicht unwahrscheinlich ist.

Sulfoderivate des Cinchens.

Bei mehrstündigem Erwärmen von Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$, mit 8—9 Theilen concentrirter Schwefelsäure bilden sich vorwiegend Sulfosäuren, daneben aber, in einer Ausbeute von 15—20 pCt., eine in Alkalien unlösliche krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_2SO_3$, welche wir als »Sulfocinchen« bezeichnen wollen. Dieser Base ist dann meistens noch Dihydrocinchen³⁾ beigemengt, welches sich schon in dem der Sulfurirung unterworfenen Cinchen als Beimengung findet, wenn dasselbe aus käuflichem, mit Dihydrocinchonin (Cinchotin) verunreinigtem Cinchonin dargestellt wurde.

Man erwärmt 5 g krystallisirtes Cinchen mit 25 ccm reiner Schwefelsäure 4—5 Stunden im Wasserbad, wobei etwas schweflige Säure auftritt, giesst dann die erkaltete Lösung in Eiswasser, stumpt unter Kühlen mit Natronlauge ab und übersättigt schliesslich mit Soda. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Dihydrocinchen und nur eine geringe Menge Sulfocinchen aufnimmt, während die Hauptmenge der letzteren Verbindung ungelöst zurückbleibt. Man saugt das Sulfocinchen auf dem Filter ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet dasselbe auf porösem Thonteller. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe mit kaltem Essigester verrieben, welcher Sulfocinchen kaum, wohl aber etwa noch beigemengtes Dihydrocinchen und sonstige Verunreinigungen aufnimmt; dann wird scharf abgesaugt, in wenig Chloroform gelöst und das Sulfoderivat durch reinen Aether vorsichtig ausgefällt. Man erhält so das Sulfocinchen in schönen, farb-

¹⁾ Lippmann und Fleissner, diese Berichte 26, 2005.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 99.

³⁾ Königs und Hoerlin, diese Berichte 27, 2290.

losen, concentrisch angeordneten Nadeln. Aus heissem Alkohol oder Holzgeist scheidet es sich beim Erkalten in farblosen Prismen aus. Man darf das Sulfocinchon aber nicht lange mit Alkohol kochen, weil es dadurch eine Umwandlung erfährt.

Zur Analyse wurde die Base, die übrigens wasserfrei ist, bei 100° getrocknet. Die Verbrennungen wurden mittelst Bleichromat, die Schwefelbestimmungen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ausgeführt; nur die Bestimmung No. 4 geschah nach Carius.

$C_{19}H_{20}N_2SO_3$. Ber. C 64.05, H 5.62, S 8.99, N 7.86.

Gef. C I. 64.30, II. 64.56, III. 64.36, IV. 64.07.

H » 6.13, » 5.77, » 5.87, » 5.86.

S » 8.92, » 9.36, » — » 8.52.

N » — » — » — » 7.93.

Die zu Analyse I und II angewandten Substanzen waren durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, die Präparate III und IV durch Fällen der Chloroform-Lösung mittels Aether gereinigt worden. Es wurden dazu Präparate verschiedener Darstellungen angewandt; die drei ersten Analysen sind von Hrn. Karl Bernhart, die letzte ist von Hrn. Hoepfner ausgeführt worden.

Die anfangs farblosen Krystalle von Sulfocinchon färben sich am Licht bald gelb. Erhitzt man die farblose krystallisirte Base im Schmelzpunktsröhrchen, so färbt sich dieselbe gegen 150° gelb und bei ca. 200° intensiv zinnoberroth; bei stärkerem Erhitzen tritt dann Dunkelfärbung, Verkohlung und bei ca. 280° vollständige Zersetzung ein. Dieser Farbenwechsel und namentlich die intensive Rothfärbung vor dem Verkohlen tritt auch beim Erhitzen auf dem Platinblech ein und ist für das Sulfocinchon charakteristisch. Dasselbe ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich. Chloroform, heisses Benzol und heisser Alkohol nehmen die Base leicht auf, während sie in kaltem Essigester und in Aether sehr schwer löslich ist.

Erwärmt man das Sulfocinchon einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad, so ist dasselbe vollständig löslich geworden in Alkalien. Das Baryumsalz der hierbei gebildeten Sulfosäure ist in Wasser sowohl wie auch in Alkohol leicht löslich und zeigt, auf dem Platinblech erhitzt, die für das Sulfocinchon charakteristische Rothfärbung vor dem Verkohlen. Aus dem Baryumsalz dieser noch nicht genauer untersuchten Sulfosäure lässt sich durch Ausfällen des Baryums durch verdünnte Schwefelsäure und Zusatz von Cadmiumchlorid und Salzsäure ein gut krystallisirtes, weisses Cadmiumdoppelsalz gewinnen, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Dieselbe Sulfosäure scheint auch in der alkalischen Lösung enthalten zu sein, welche bei der Darstellung des Sulfocinchons von dieser Base abfiltrirt wurde. Ferner entsteht dieselbe auch bei mehrstündigem Kochen von

Sulfocinchon mit 20 Theilen Alkohol und scheidet sich beim Einengen der alkalischen Lösung als gelbes Krystallmehl aus, welches sich in Alkalien und in Wasser leicht löst. Auffallender Weise ist diese Sulfosäure, welche als Cinchensulfosäure bezeichnet werden soll, isomer mit Sulfocinchon, während man hätte erwarten sollen, dass dieselbe durch Aufspaltung unter Aufnahme von einem Molekül Wasser aus dieser Base entstanden sei und die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2SO_4$ besitze. Zur Analyse wurde die Sulfosäure im Toluolbad getrocknet.

$C_{19}H_{20}N_2SO_3$. Ber. C 64.05, H 5.62.

Gef. » 64.09, » 6.05.

Die Cinchensulfosäure löst sich in Wasser mit gelber Farbe und schwach saurer Reaction. Diese Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge, Ammoniak und Mineralsäuren farblos, von verdünnter Essigsäure wird sie dagegen nicht entfärbt. Auf dem Platinblech erhitzt, färbt sie sich roth und verkohlt dann. In nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung ruft Cadmiumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag hervor. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Durch Chromsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung wird das Sulfocinchon oxydirt zu Cinchoninsäure und einer Sulfosäure, deren Baryumsalz in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch achtstündiges Erhitzen mit 25-procentiger Phosphorsäure im Rohr auf $170 - 180^\circ$ wird das Sulfocinchon gespalten in Lepidin und in eine Sulfosäure, die noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Bildung von Apocinchon konnte nach achtstündigem Kochen von Sulfocinchon mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht constatirt werden. Der Sulforest SO_3 muss ausserhalb des Chinolinrestes an Kohlenstoff der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchon-Moleküls gebunden sein, wie die Bildung von Cinchoninsäure und von Lepidin, sowie die Beständigkeit gegen Mineralsäuren beim Erhitzen beweisen.

Das Dihydrocinchon, welches dem angewandten Cinchon beigemischt war und bei der Behandlung mit Schwefelsäure unangegriffen blieb, liess sich durch Ausschütteln der alkalischen Fällung mit Aether und Ueberführung in das schwer lösliche saure Tartrat leicht vom Sulfocinchon trennen. Die freie Base wurde dann noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Dieselbe erwies sich als schwefelfrei und besass die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt (143°) und die sonstigen Eigenschaften des Dihydrocinchons.

$C_{19}H_{22}N_2$. Ber. C 82.01, H 7.91.

Gef. » 81.74, » 8.06.

Der Schmelzpunkt des krystallisirten Pikrats stimmte ebenfalls nahezu überein mit dem des Dihydrocinchons.

Das Dihydrocinchon, dessen Menge bis zu etwa 10 pCt. des angewandten Cinchons betrug, scheint also von concentrirter Schwefel-

säure schwieriger angegriffen zu werden, als das Cinchen. Hieraus und aus dem ganzen Verhalten des Sulfocinchens darf man vielleicht schliessen, dass der Sulforest SO_3 sich an die Vinylgruppe der zweiten Hälfte des Cinchens anlagert, an deren Stelle sich im Dihydrocinchen Aethyl befindet.

(Bekanntlich vermag sich schweflige Säure an ungesättigte Basen zu addiren. So erhielt Gabriel¹⁾ z. B. aus dem Vinylamin das Taurin. Wir haben nun einige vorläufige Versuche angestellt über die Anlage-
 rung von schwefliger Säure an Chinin, Cinchonin, Cinchen und Merochinen, welche man ja alle ebenfalls als ungesättigte Basen auf-
 fassen muss. Bei 20-stündigem Erhitzen dieser Basen mit bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger Säure im Einschmelzrohr im Wasser-
 bad, hatten sich beträchtliche Mengen in Soda löslicher organischer
 Verbindungen, also offenbar Sulfosäuren, gebildet. Beim Chinin haben
 wir die Bildung einer solchen auch nach dreiwöchentlichem Stehen
 mit der 15—20-fachen Menge bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger
 Säure constatirt. Von den lockeren Additionsproducten der Chinolin-
 basen mit Bisulfiten, welche Brunck und Graebe²⁾ beim Chinolin
 und Alizarinblau dargestellt haben, unterscheiden sich diese Sulfo-
 säuren der China-Alkaloide und ihrer Derivate durch ihre bedeutend
 grössere Beständigkeit, indem dieselben weder durch Kochen mit
 verdünnter Schwefelsäure, noch mit überschüssiger Sodalösung in
 ihre Componenten gespalten werden konnten. Wir beabsichtigen,
 diese Additionsproducte von schwefliger Säure an China-Alkaloide
 weiter zu untersuchen.

401. Wilhelm Koenigs: Ueber Derivate des Lepidins.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October.)

Ausgehend vom Lepidin und von der γ -Homonicotinsäure habe ich versucht, zur γ -Chinolylessigsäure und zur γ -Homocinchomeron-
 säure zu gelangen, welche letztere höchst wahrscheinlich der Cincho-
 loïponsäure von Skraup zu Grunde liegt. Wenn dieses Ziel auch
 noch nicht erreicht ist, so möchte ich mir doch erlauben, einige Be-
 obachtungen mitzuthellen, welche ich gelegentlich dieser Versuche
 gemacht habe, und welche vielleicht einiges Interesse verdienen.

Der α -Chinolylaldehyd und die α -Chinolylessigsäure sind von
 v. Miller und Spady³⁾, resp. von Einhorn und Sherman⁴⁾ dar-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2667.

²⁾ Diese Berichte 15, 1783.

³⁾ Diese Berichte 18, 3404.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 39.