

Zur Constitution des Allocinchonins

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad., und **R. Zwerger**.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Über die Constitution des Allocinchonins liegen nur dürftige Angaben vor. Indes hat O. J. Hlavnička¹ doch das eine festgestellt, dass es dem Cinchonin in seinen Eigenschaften viel näher stehe als α - und β -*i*-Cinchonin anderseits. Denn es reagiert mit Phenylisocyanat gleich den Hydroxylverbindungen, während diese Reaction bei α - und β -*i*-Cinchonin² ausbleibt. Dieser Unterschied zeigt sich, wie v. Pecsics gleichzeitig mittheilt, auch im Verhalten gegen Benzoylchlorid und Phosphor-pentachlorid. v. Pecsics fand weiter, dass Allocinchonin ebenso zweifach tertiär sein dürfte wie Cinchonin und α - und β -*i*-Cinchonin, und nun lag es nahe, die Oxydation mit Chromsäure, welche schon vor langer Zeit beim Cinchonin und vor kurzem bei den Isobasen ausgeführt wurde, auch beim Allocinchonin vorzunehmen. Vorliegende Arbeit befasst sich nun in erster Linie mit dem Ergebnisse, welches diese Oxydation lieferte.

Das Auftreten der Cinchoninsäure, die auch hier die Hauptmenge der fassbaren Oxydationsproducte ausmacht, beweist, dass auch im Allocinchonin ein Chinolinkern vorhanden und an die »zweite Hälfte« ebenso gebunden ist wie im Cinchonin und den beiden Isobasen. Unter den flüchtigen Oxydations-

¹ Monatshefte für Chemie, 22 (1901).

² Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

producten wurde neben Kohlensäure auch Ameisensäure aufgefunden, was das Vorhandensein eines leicht abspaltbaren Kohlenstoffatoms wahrscheinlich macht, also mit der vermuthlich auch hier vorhandenen Vinylgruppe in Einklang steht. Ameisensäure tritt als Oxydationsproduct dann auch auf, wenn mit Kaliumpermanganat oxydiert wird.

Die übrigen Oxydationsproducte ließen sich in Form der Platindoppelsalze isolieren. Es wurden noch zwei gefasst. Einerseits das Kynurin, welches Skraup auch gelegentlich der Aufarbeitung der Oxydationsproducte des Cinchonins auf fand, welches aber als secundäres Reactionsproduct doch von geringerer Bedeutung ist. Dafür ist die Auffindung einer dem Merochinen analog zusammengesetzten Verbindung von umso größerer Bedeutung. Da dieser Körper sowohl mit dem Merochinen und dem β -*i*-Merochinen, das sich aus β -*i*-Cinchonin durch dieselbe Reactionsfolge isolieren ließ, bestimmt nicht identisch ist, so ist damit eine Substanz gefunden, die sicher der zweiten Hälfte des Molecüls entstammt, und damit zugleich der Beweis geliefert, dass in den drei isomeren Basen die »zweite Hälfte« verschieden constituirt ist. Umso auffallender muss es deshalb erscheinen, dass beim α -*i*-Cinchonin, das infolge seiner Entstehung unter den Umlagerungsproducten des Cinchonins diesem am nächsten steht, eine dem Merochinen analog zusammengesetzte Verbindung bisher nicht aufgefunden werden konnte. Aber nachdem das Allocinchonin, das als letztes Glied in der Reihe der vier Cinchoninisomeren wieder glatt eine merochinenartige Base bildet, kann der Misserfolg beim α -*i*-Cinchonin als weniger ins Gewicht fallend angesehen werden. Vielmehr scheint uns das Ergebnis der Allocinchoninoxidation ein Beweis dafür zu sein, dass α - und β -*i*-Cinchonin trotz ihres ziemlich weitgehend abweichenden sonstigen Verhaltens von Cinchonin und Allocinchonin nicht structurell, sondern nur geometrisch verschieden sind.

Weiter wurde noch eine der Cincholoiponsäure analoge Verbindung isolirt, welche mit dieser Ähnlichkeit hat, aber deren Reindarstellung nicht gelingen wollte. Es wurde nur festgestellt, dass sie optisch inactiv ist, also Cincholoiponsäure, welche den polarisierten Strahl dreht, bestimmt nicht sein kann.

Schließlich wurde Allocinchonin auch mit Permanganat oxydiert, um festzustellen, ob eine dem Cinchotin analoge Substanz entsteht. Dieser Versuch war von dem gewünschten Erfolge nicht begleitet, wie er auch bei α - und β -*i*-Cinchonin ohne Resultat geblieben ist. Nur konnte wie bei diesen zwei Basen auch beim Allocinchonin das Auftreten von Ameisensäure sichergestellt werden.

Zusammenfassend haben wir noch Cinchonin, Allocinchonin, α - und β -*i*-Cinchonin mit Permanganat oxydiert, und hiebei ergab sich die Thatsache, dass Cinchonin und Allocinchonin von Kaliumpermanganat weit rascher angegriffen werden wie α - und β -*i*-Cinchonin, deren Oxydation weit langsamer erfolgt. Die Details sind im experimentellen Theile näher angegeben.

Experimenteller Theil.

Oxydation von Allocinchonin.

120 g Allocinchoninsulfat, dessen Reinheit durch Löslichkeit (1:122) und Schmelzpunkt der abgeschiedenen Base (216 bis 217°) sichergestellt war, und 320 g concentrirte H_2SO_4 wurden mit Wasser auf 2.5 l gebracht, sodann kochend mit 220 g CrO_3 , die in 500 cm^3 Wasser gelöst waren, oxydiert. Schon nach fünf Minuten trat lebhaftes CO_2 -Entwickelung ein; ein Theil der Flüssigkeit wurde abdestillirt, zeigte stark saure Reaction und es schwammen im Destillat jene Kryställchen von Tannenzapfengeruch herum, die auch bei der Oxydation von Cinchonin, α - und β -*i*-Cinchonin beobachtet wurden, also aus allen vier Cinchoninisomeren entstehen. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt und nach Filtration vom abgeschiedenen Bariumcarbonat der Krystallisation überlassen.

Die Lösung des Barytsalzes reducierte Silber- und Quecksilbersalze, demnach musste auch Ameisensäure entstanden sein; von den Krystallen wurde eine Barytbestimmung ausgeführt, die Zahlen gab, welche genau mit den für Bariumacetat berechneten übereinstimmen; demnach ist neben Ameisensäure auch Essigsäure entstanden, wie ähnliches seinerzeit vom α -*i*-Cinchonin berichtet wurde.

0·2115 g bei 100° getrocknete Substanz hinterließen nach dem Glühen
0·1630 g BaCO₃.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Gefunden
BaO	60·05	59·89

Da das Allocinchoninsulfat aus verdünntem Alkohol krystallisiert war, wäre es aber nicht unmöglich, dass ihm Spuren von Alkohol angehaftet und vielleicht das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation veranlasst hätten. Es sei auch erwähnt, dass das α -*i*-Cinchonin seinerzeit vor der Oxydation mit Äther isoliert worden war, das Auftreten von Essigsäure daher ähnlichen Grund haben könnte.

Die weitere Behandlung der Oxydationsflüssigkeit wurde wie beim Cinchonin, α - und β -*i*-Cinchonin vorgenommen; nach Abscheidung von Chrom und Kaliumsulfat wurde zunächst die Cinchoninsäure, die auch hier wieder entstanden war, in Form ihres Kupfersalzes abgeschieden; das getrocknete Salz wog 56 g, was 85% der theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Ein Theil des Kupfersalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure dargestellt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 251 bis 252° und entspricht somit jenem der Cinchoninsäure.

Auch die Krystallwasserbestimmung gab Zahlen, die jenen der Cinchoninsäure entsprechen.

0·2790 g lufttrockene Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·048 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
2H ₂ O	17·23	17·20

Aus einem Theile der Säure wurde neuerlich mit Kupferacetat das Kupfersalz dargestellt und analysiert.

0·1253 g Substanz, bei 110° ohne Gewichtsverlust getrocknet, gaben nach dem Glühen 0·0243 g CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu O.	19·52	19·39

Demnach entsteht bei der Oxydation von Allocinchonin, gleichwie bei Cinchonin, α - und β -*i*-Cinchonin die Cinchoninsäure; es ist also in den vier genannten Alkaloiden der Chinolin-kern in gleicher Weise gebunden.

Die Filtrate von cinchoninsäuren Kupfer wurden ganz so, wie es beim Cinchonin etc. beschrieben ist, in Barytsalze verwandelt und diese durch Alkohol in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Theil zerlegt.

A. Der in Alkohol lösliche Antheil.

Auch hier wurde die weitere Trennung zunächst mit Quecksilberchlorid durchgeführt und ein in Wasser sich leicht lösender Antheil, dann ein in verdünnter Salzsäure leichter und ein darin unlöslicher Theil nach weitgehender Fractionierung erhalten. Die in Wasser leicht löslichen Salze, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, gaben eingedampft einen Sirup, der durch Platinchlorid weiter zerlegt wurde. Zunächst fiel auf Zusatz des Platinchlorids ein reichlicher Niederschlag (*A*) aus, von dem die Mutterlauge (*B*) durch Filtration getrennt wurde. Er besteht im wesentlichen aus Kaliumplatinchlorid, dem eine geringere Menge eines gleichfalls in Wasser, sowie Alkohol schwer löslichen organischen Platinsalzes beigemengt war. Dieses Gemenge wurde zunächst in der Siedehitze mit 50procentigem Weingeist extrahiert, wobei ein Platinsalz in Lösung gieng, das sich unscharf zwischen 220 und 225° zersetzte.

Analysen zeigten, dass demselben noch Kaliumplatinchlorid anhaftete; deshalb wurde das Platinsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung des Chlorhydrates eingedunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, von unlöslichem Chlorkalium filtriert und neuerdings das Chloroplatinat dargestellt. Es schmolz glatt zwischen 229 und 230°.

0·1351 g, bei 105° getrocknet, verloren 0·0027 g an Gewicht.

0·1324 g Trockensubstanz gaben 0·1493 g CO₂, 0·0274 g H₂O und 0·0365 g Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_7ON)_2H_2PtCl_6 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	2·50	2·00

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_7ON)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	30·87	30·57
H	2·31	2·32
Pt	27·84	27·57

Aus dem Reste des Platinsalzes wurde neuerlich das Chlorhydrat dargestellt. Es krystallisiert in weißen Nadelchen, die schwer löslich in Wasser sind. Mit Kaliumcarbonat geht es in ein Öl über. Kalilauge löst dieses. Ein Theil desselben, mit Zinkstaub erhitzt, gab deutlich Chinolingeruch. Die Analysenzahlen des Platinsalzes, sowie das Verhalten des Chlorhydrates lassen es als sicher erkennen, dass der basische Bestandtheil Kynurin ist. Dieser Befund ist zwar für die Constitution des Allocinchonins belanglos, allein deswegen immerhin von Interesse, weil auch Skraup bei der Oxydation des Cinchonins den gleichen Körper aufgefunden hat.

Der nach Extraction des Kynurins hinterbleibende Rest der Chloroplatinate enthielt neben überwiegendem Kaliumplatinchlorid nur etwas vom Platindoppelsalz der Cinchoninsäure, die durch ihr Chlorhydrat und Kupfersalz erkannt wurde.

Das Filtrat *B*, das die in Wasser leicht löslichen Platinsalze enthält, gab, mit Alkohol vermischt, eine reichliche Fällung. Das abgeschiedene Salz ließ sich aus Wasser nicht besonders schwierig umkrystallisieren. Es ist in heißem Wasser leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser und unlöslich in Alkohol. Unter dem Mikroskop bemerkt man ziemlich regelmäßige Säulen und kurze Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei einer Fraction mit 209°, bei einer anderen mit 210 bis 211° bestimmt.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

- 0·2005 g Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0139 g an Gewicht.
 I. 0·1866 g Trockensubstanz bei 110° gaben 0·1977 g CO₂, 0·0626 g H₂O und 0·0496 g Pt.
 II. 0·2020 g Trockensubstanz bei 110° gaben 0·2153 g CO₂ und 0·0532 g Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$	Gefunden
3H ₂ O	6·74	6·95

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden	
		I	II
C	28·88	28·90	29·07
H	4·28	3·75	—
Pt	26·08	26·58	26·34

Aus dem Platinsalze wurde durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat hergestellt, dieses bis zum constanten Gewicht im Vacuum getrocknet und dann das spezifische Drehungsvermögen bestimmt.

1·2220 g Trockensubstanz in Wasser gelöst. Das Gewicht der Lösung betrug 17·7966 g, also $p = 6·304\%$. Das spezifische Gewicht, mit der Mohr'schen Wage bestimmt, betrug 1·0175. Im Eindecimeterrohre war der Ablenkungswinkel $-0·728^\circ$, woraus sich für $[\alpha]_D = -114^\circ$ ergibt.

Das Chlorhydrat, das in büschelförmig gruppierten Nadeln im Vacuum krystallisierte, ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich und wurde nicht analysiert. Hingegen wurde daraus das Goldsalz dargestellt, das in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen auch schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Es lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisieren, beim Kochen der wässrigen Lösung tritt jedoch schon recht merkliche Zersetzung und Goldabscheidung ein. Beim Erkalten der warmen Lösung fallen feine Nadelchen aus, die beim Trocknen bei 100° nicht an Gewicht verlieren, also krystallwasserfrei sind und im reinsten Zustande, in welchem sie erhalten werden konnten, bei 165 bis 166° schmelzen; geringe Verunreinigungen scheinen den Schmelzpunkt jedoch merklich zu erniedrigen; so wurde er mehrmals bei 159 bis 160° gefunden.

- I. 0·2310 g Substanz gaben 0·1738 g CO₂, 0·0610 g H₂O und 0·0940 g Au.
 II. 0·1142 g umkrystallisierte Substanz gaben 0·1142 g CO₂, 0·0346 g H₂O und 0·0580 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{16}NO_2AuCl_4$	Gefunden	
		I	II
C	21·31	20·52	20·92
H	3·15	2·95	2·60
Au	38·87	40·69	38·95

Nach dem Ergebnisse der Analysen des Platin- und Goldsalzes liegt demnach eine basische Verbindung vor, die nach der Formel $C_9H_{15}O_2N$ zusammengesetzt ist, also mit dem von Koenigs aus Cinchonin erhaltenen Merochinen und dem von Skraup durch Oxydation des β -*i*-Cinchonins gewonnenen β -*i*-Merochinen isomer ist; in Analogie mit den genannten Namen kann sie am einfachsten als Allo-Merochinen bezeichnet werden, da hiemit ihre Entstehung aus Allocinchonin angedeutet ist.

Leider hinderte Substanzmangel eine genauere Untersuchung dieser Verbindung. Es wurde nur noch ein Theil der Substanz mit Kalk geglüht, wobei deutlich ein Geruch, der auch bei derselben Behandlung von Cincholoiponsäure, Cincholoipon und β -*i*-Merochinen auftrat, zu bemerken ist. Ebenso gab ein Theil, mit Zinkstaub erhitzt, ein Öl, dessen Geruch dem des Pyridins sehr ähnlich ist.

Aus dem in verdünnter Salzsäure löslichen Theile der Quecksilberdoppelsalze konnte im wesentlichen nur Cinchoninsäure gewonnen werden.

Die in Salzsäure unlösliche Fraction der Quecksilbersalze ist im wesentlichen ein Doppelsalz des Allocinchonins. Denn fein zerrieben und in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab sie eine Lösung, die, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, eine Base vom Schmelzpunkte 214° isolieren ließ, deren Sulfat im Ansehen dem Allocinchoninsulfat vollkommen glich.

B. Der in Alkohol unlösliche Antheil.

Er wurde durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol von allen anhaftenden Resten der in Alkohol löslichen Antheile möglichst befreit. Die wässerige Lösung desselben wurde sodann durch Schwefelsäure vom Baryt befreit

und dann mit Salzsäure vermischt; jedoch gelang es nicht, eine Krystallisation zu erzielen.

Nachdem auch verschiedene andere Versuche, analysenfähige Formen zu erhalten, vergeblich blieben, wurde schließlich nur noch festgestellt, dass die Salzsäureverbindung optisch inactiv ist, also Cincholoiponsäure, die eventuell vorliegen könnte, nicht entstanden sein kann, da diese, wie Skraup fand, linksdrehend ist.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

12 g Allocinchoninsulfat wurden in 40 cm^3 3f.-normaler Schwefelsäure gelöst, 50 cm^3 Wasser zugefügt und vierprocentige Kaliumpermanganatlösung zu je 5 cm^3 zugefügt, wobei die Entfärbung ziemlich gleichmäßig rasch erfolgt. Die Temperatur wurde durch Kühlen mit Eiswasser stets unterhalb $+8^\circ$ gehalten. Im ganzen wurden 356 cm^3 zugesetzt. Das Filtrat vom Manganschlamm wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert und eingedampft, wobei neben unorganischen Krystallen reichlich braune, harzige Massen zurückblieben.

Der geringe Theil der wässerigen Lauge wurde abgegossen und unter Zusatz sirupöser Phosphorsäure im Dampfströme destilliert. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisiert und gab nach Filtration von kohlensaurem Barium eine Krystallisation, die sich zum größten Theile als ameisensaures Salz erwies. Es trat nicht nur Reduction von Silbernitrat und Quecksilberchloridlösung ein, sondern ein Theil des Salzes, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelte auch ein Gas, das mit blauer Flamme brannte. Auch die quantitative Analyse gab Zahlen, die besser für Ameisensäure als für Essigsäure stimmen.

0·1836 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1534 g BaCO_3 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für Bariumformiat	Berechnet für Bariumacetat	Gefunden
Ba O	67·45	60·05	64·93

Der früher erwähnte harzige Rückstand sammt den von ihm umschlossenen Krystallen wurde mit warmem Alkohol

anhaltend behandelt, wobei schwach bräunlich gefärbtes Natriumsulfat ungelöst blieb. Der alkoholische Auszug wurde durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand blieb amorph.

Alle Versuche, Krystallisationen zu erzielen, blieben leider erfolglos, und nicht minder ungünstig verliefen wiederholte Versuche, die aus der alkoholischen Lösung durch absoluten Äther bewirkten amorphen Fällungen analysenrein zu erhalten. Schon das Verhalten der Substanzen beim Erhitzen zeigte, dass keine einheitliche Substanz vorlag. So trat mitunter schon beim Trocknen bei 100° Zerfließen der Substanz ein. Bisweilen trat aber auch erst bei 140 bis 150° Sintern ein und dann schmolz die Substanz bei etwa 200° . Nur einmal gelang es, eine Fraction zu erhalten, die ziemlich glatt, ohne vorher merklich sich zu verändern, bei 206° schmolz.

0.2279 g , bei 100° getrocknet, gaben 0.4870 g CO_2 und $0.1241\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	58.28
H	6.10

Die Zahlen weichen also von den für Cinchotenin berechneten ($C = 69.23$, $H = 6.40$) sehr weit ab.

Die von der zunächstliegenden Fraction ausgeführte Analyse gab wieder eine beträchtlich höhere C-Zahl ($C = 61.25$, $H = 6.42\%$).

Man begnügte sich schließlich damit, die qualitativen Eigenschaften mit Beziehung auf das Cinchotenin einigermaßen zu untersuchen.

Die amorphen, ockergelben, aus Alkohol durch Äther erhaltenen Fällungen zerfließen in wenig Wasser vollständig, auf Zusatz von mehr Wasser fallen jedoch harzige Massen aus, welche dann darin so gut wie unlöslich sind; hingegen bewirkt Zusatz von Kalilauge sofortige Lösung, während Kaliumcarbonat viel schwieriger löst. In dieser Richtung liegt also Ähnlichkeit mit dem Cinchotenin dennoch vor.

Oxydation von β -*i*-Cinchonin mit Kaliumpermanganat.

In ähnlicher Weise, wie eben für Allocinchonin beschrieben, wurden auch 10 g β -*i*-Cinchonin mit Kaliumpermanganat oxydiert. Anfänglich gieng die Entfärbung der Oxydationsflüssigkeit ungemein langsam vor sich. Erst als etwa 50 cm³ Permanganatlösung zugefügt worden waren, trat ein Wechsel ein, indem die träge Reaction allmählich rascher zu verlaufen begann. Es wurden gleichfalls in Summe 356 cm³ der vierprocentigen Permanganatlösung zugefügt. Das Filtrat vom Manganschläm wurde hier direct nach Übersättigen mit Schwefelsäure im Dampfstrom destilliert. Das Destillat, mit Barytwasser neutralisiert, schied Bariumcarbonat ab, nach dessen Trennung durch Filtration ein Bariumsalz krystallisierte, das gleichfalls die vorerwähnten qualitativen Reactionen der Ameisensäure liefert.

Die quantitative Bestimmung lieferte eine Mittelzahl zwischen ameisen- und essigsäurem Baryt.

0·1535 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·1267 g BaCO₃.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Bariumformiat	Berechnet für Bariumacetat	Gefunden
Ba O	67·45	60·05	64·14

Das β -Isocinchonin ist ohne Anwendung von Alkohol gereinigt worden; in diesem Falle kann also die Erniedrigung der Barytzahl von Essigsäure, die einer Verunreinigung entstammt, nicht herrühren.

Der Destillationsrückstand wurde mit Na₂CO₃ bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und mit Äther extrahiert.

Der Ätherextract brauchte 42 cm³ $\frac{1}{5}$ normaler HCl zur Neutralisation, was 2·5 g Base entspricht, die sich als unverändertes β -*i*-Cinchonin identificieren ließen. Es krystallisierte das neutrale Chlorhydrat in seinen charakteristischen Formen und es gab, mit NaOH zerlegt, an Äther die Base ab, die nach dem Trocknen des Äthers auch daraus krystallisiert erhalten

wurde. Sie schmolz bei 127 bis 128°. Die wässrige Mutterlauge der Ätherausschüttelung wurde vom abgeschiedenen Manganoxydhydrat filtriert und letzteres mit Alkohol nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Nach Abscheidung des unlöslichen Natriumsulfates blieb eine amorphe Masse zurück, die nicht weiter untersucht wurde.

Verhalten von Cinchonin, Allocinchonin, α -*i*- und β -*i*-Cinchonin gegen Kaliumpermanganat.

Bei den Versuchen wurde je 1 g Base, 4 cm^3 3 f. normale Schwefelsäure und vier-, beziehlich dreiprocentige Chamäleonlösung verwendet. Das Oxydationsmittel wurde in kleineren Antheilen zugefügt und immer erst dann, wenn Entfärbung eingetreten war. Die Temperatur wurde durch Eiswasser so geregelt, dass das Oxydationsgemisch nie über 8° erwärmt wurde, meist aber die Temperatur zwischen 4 bis 5° erhalten blieb.

Bei Cinchonin und Allocinchonin trat sofort Entfärbung ein und wurde schließlich ein Punkt erreicht, wobei die Rothfärbung längere Zeit anhielt. Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Basen bestand nur darin, dass bei Allocinchonin schließlich Schäumen eintrat, was möglicherweise auf Zersetzung der gebildeten Ameisensäure sich zurückführen ließe.

Abweichend hievon, aber untereinander ähnlich verhalten sich α - und β -*i*-Cinchonin. Die durch die anfänglich zugefügten Cubikcentimeter Permanganatlösung bewirkte Rothfärbung hält längere Zeit an. Wenn dann einmal der Oxydationsvorgang eingeleitet ist, geht die Entfärbung ziemlich gleichmäßig, jedoch unter außerordentlich starkem Schäumen vonstatten.

Die ausgeführten Versuchsreihen sind folgende:

A. Mit vierprocentiger Permanganatlösung.

Nach Minuten	sind an zugesetzter vierprocentiger Permanganatlösung verbraucht		
	bei Cinchonin	bei Allocinchonin	bei α - <i>i</i> -Cinchonin
1	—	10	—
2	10	—	—
3	—	20	—
4	15	—	—
5	—	—	5
6	20	25	—
8	25	—	6
10	31	28	7
14	37	33	10
16	38	—	15
18	bleibt weiter die Rothfärbung erhalten	36	20
20		37	24
25		41	32
30		42	37
33	—	bleibende Rothfärbung	38 dann bleibt die Rothfärbung erhalten

B. Mit dreiprocentiger Permanganatlösung.

Nach Minuten	sind an zugesetzter Permanganatlösung verbraucht	
	bei Cinchonin	bei β - <i>i</i> -Cinchonin
1	10	—
2	20	—
3	25	—
5	30	—
6	32	—
7	34	—
9	36	10
10	38	—
12	40	15
15	43	20
18	45	25
23	48	28
27	bleibende Rothfärbung	35
32		42
40		48
		bleibende Rothfärbung

Die Zeit, nach welcher bei der Oxydation ein Stillstand deutlich wird, ist demnach beim Cinchonin und Allocinchonin ungefähr halb so groß wie beim α - und β -*i*-Cinchonin.

Da bei den letztgenannten Basen die Oxydation anfänglich äußerst träge verläuft, dann aber auffallend rascher wird, ist zu vermuthen, dass im Laufe der Oxydation nicht die Basen, sondern die erstentstandenen Oxydationsproducte weiter oxydiert werden. Diese Annahme steht mit der Beobachtung, dass bei den Oxydationen von α - und β -*i*-Cinchonin, mag sie wie immer verlaufen, stets erhebliche Mengen der Base unverändert bleiben und die erstrebten Oxydationsproducte in auffallend geringen Mengen nachweisbar sind, in Einklang.