

517. O. Hesse: Ueber Cinchotenicin.

(Eingegangen am 5. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ habe ich mich über die von Weidel aus dem Cinchonin ²⁾ erhaltenen Zersetzungsprodukte dahin ausgesprochen, dass dieselben zum Theil, wenn nicht alle, vom Cinchonin abstammen möchten, welches aus dem Cinchonin bei der anhaltenden Einwirkung von kochender concentrirter Salpeteräure entstanden sei. Entgegen dieser Behauptung, welche sich auf gewisse Beobachtungen, die bei der Darstellung des Cinchonins gemacht wurden, stützen würde, meint nun Skraup ³⁾, dass für die Annahme einer solchen Umlagerung kein Grund vorliege, weil die fraglichen Zersetzungsprodukte nicht direct vom Cinchonin, sondern von einem Abkömmling desselben, von dem Cinchotenin, deriviren sollen.

Was nun das Cinchotenin betrifft, so muss daran erinnert werden, dass dasselbe unter Bedingungen aus dem Cinchonin entsteht, welche eine Umlagerung des Cinchoninmoleküls nicht wahrscheinlich erscheinen lassen; daher ist auch das Cinchotenin mit einem optischen Verhalten ausgestattet, welches lebhaft an das bezügliche Verhalten des Cinchonins erinnert. Soll daher Skraup's Behauptung auch mit meinen betreffenden Erfahrungen übereinstimmen, so müsste man die Voraussetzung machen, dass das Cinchotenin unter den obigen Verhältnissen in ein Isomeres übergehe.

In der That hält es nun nicht schwer, die fragliche Substanz in ihre isomere Modification, die wir Cinchotenicin nennen wollen, überzuführen.

Wird nämlich 1 Mol.-Gew. Cinchotenin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, welche 1 Mol.-Gew. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ enthält, und diese Lösung bei gelinder Wärme abgedampft, so bleibt ein amorpher Rückstand, der selbst nach dem völligen Austrocknen bei 120°C . allmählig krystallinisch erstarrt und offenbar noch aus Cinchotenisulfat besteht. Wird nun der bei 120° ausgetrocknete Rückstand kurze Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, beziehungsweise geschmolzen, so krystallisirt diese Masse beim Erkalten nicht mehr, weil das Cinchotenin in das amorphe Cinchotenicin übergegangen ist, welches mit Schwefelsäure eine amorphe Verbindung bildet. Dabei erleidet die Masse keine nennenswerthe Gewichtsänderung, obwohl sie sich dunkelbraun färbt.

Wird diese Masse in Wasser gelöst, und aus dieser Lösung die Schwefelsäure durch Barytwasser weggenommen, ferner der etwa überschüssig zugesetzte Baryt durch Kohlensäure beseitigt, so resul-

¹⁾ Liebig's Annalen 178, 265.

²⁾ Weidel fand für das aus Alkohol umkrystallisirte Cinchonin 78.03 pCt. C und 7.81 pCt. H, entsprechend der Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}$.

³⁾ Diese Berichte XI, 1518.

tirt nun eine braungelbe Lösung von Cinchotenicin, welche nach der Behandlung mit Thierkohle nur noch abzdampfen ist, damit die fragliche Substanz für sich erhalten werde.

Das bei 120° getrocknete Cinchotenicin stellt eine dunkelbraune, völlig amorphe Masse dar, welche sehr spröde ist und beim Zerreiben ein gelbliches Pulver giebt. Es löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, in verdünnten Säuren, Ammoniak, Kalioder Natronlauge, ist aber unlöslich in Aether. Die braungelbe, wässrige Lösung, welche bitter schmeckt, jedoch neutral reagirt, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts ab. Bei einem Gehalt derselben an organischer Substanz von $p = 2.614$ beträgt bei 15° C (α) $D = + 0.9^{\circ}$.

Das Cinchotenicin besitzt noch deutlich die Merkmale eines Alkaloids, denn es giebt die mässig concentrirte, salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid einen gelben, amorphen, in Wasser sich leicht lösenden Niederschlag, mit Goldchlorid¹⁾ einen gelben, amorphen Niederschlag, der fast unlöslich in kaltem Wasser ist, mit Kalium-pikrat eine amorphe, gelbe Fällung und mit Phosphorwolframsäure einen fleischfarbenen, in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslichen Niederschlag.

Das Cinchotenicin wird von kochender concentrirter Salpetersäure viel leichter angegriffen als das Cinchotenin. Es schmilzt bei 153° C. (uncorr.) und schäumt bei etwa 180°, wobei es sich in letzterem Falle zersetzt.

Bezüglich seiner Zusammensetzung wurde beobachtet, dass 0.2528 g bei 120° getrocknetes Cinchotenicin 0.640 CO₂ und 0.1515 H₂O oder 69.04 pCt. C und 6.65 pCt. H geben, welche Resultate der Formel C₁₈ H₂₀ N₂ O₃ entsprechen, die 69.23 pCt. C und 6.41 pCt. H verlangt. Dieselbe Formel kommt bekanntlich dem Cinchotenin²⁾ und auch dem unlängst von Skraup dargestellten Cinchotenidin zu. Auch letzteres dürfte unter geeigneten Verhältnissen in Cinchotenicin übergehen.

Nach meiner Ansicht dürfte es nun nicht überraschen, wenn bei Anwendung von Cinchonidin und Cinchonin, wahrscheinlich auch von Homocinchonidin und Homocinchonin, zuletzt doch mittelst Salpeter-

¹⁾ Es mag hier eine Bemerkung über das mir schon seit längerer Zeit bekannte salzsaure Cinchotenin-Goldchlorid beigefügt werden. Dieses Doppelsalz erhält man in schön gelben, concentrisch gruppirten Nadeln, wenn die verdünnte, schwach erwärmte Lösung von Cinchotenin in Salzsäure mit Goldchlorid vermischt wird. War die Lösung einigermassen concentrirt, so entsteht nun ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag. Das Salz lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Es ist wasserfrei und nach der Formel (C₁₈ H₂₀ N₂ O₃ · 2 HCl) + AuCl₃ zusammengesetzt (gef. 28.54 pCt. Au und 25.21 pCt. Cl; ber. 28.40 pCt. Au und 25.59 pCt. Cl).

²⁾ Liebig's Annalen, 7. Suppl.-Bd., 247; 176, 232.

säure dieselben Zersetzungsprodukte erhalten werden. Weidel hat zwar die bezüglichen Produkte nicht optisch geprüft, allein nach dem Vorliegenden ist kein Grund vorhanden, sie für verschieden anzusprechen, je nachdem sie aus den nach rechts drehenden Basen oder den entsprechenden nach links drehenden Basen dargestellt sind. Voraussichtlich wird man diese Substanzen bei der bezüglichen Oxydation von Cinchonicin, beziehungsweise des Cinchotonicins erhalten, und es dürfte namentlich die Untersuchung der letztern Substanz in der angedeuteten Richtung rasch zum Ziele führen. Indess verzichte ich auf diese Untersuchung, weil dieselbe nicht in das Gebiet meiner Untersuchung der Chinaalkaloide fällt.

518. P. Griess: Ueber die Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoëssäure und Anthranilsäure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 4. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ habe ich die Produkte der Einwirkung von Cyan auf alkoholische Lösungen von Amidobenzoëssäure und Anthranilsäure erwähnt.

Schon vor längerer Zeit habe ich nun auch die wässrigen Lösungen besagter Säuren der Einwirkung von Cyan ausgesetzt und gefunden, dass hierbei Produkte entstehen, welche im Allgemeinen von den aus alkoholischer Lösung hervorgehenden charakteristisch verschieden sind.

In dem Nachfolgenden beschränke ich mich darauf, die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen kurz zu beschreiben, während ich mir eine ausführlichere Besprechung derselben an anderer Stelle vorbehalte.

Cyan und Metamidobenzoëssäure in wässriger Lösung.

Wie bekannt, entstehen bei der Einwirkung von Cyan auf Amidobenzoëssäure in alkoholischer Lösung drei verschiedene Verbindungen, in wässriger Lösung dagegen nur zwei, nämlich das auch bei Anwendung von Alkohol sich bildende Amidobenzoëssäurepercyanid und eine neue Verbindung, die ich als Cyancarbimidamidobenzoëssäure bezeichnen möchte.

Beide scheiden sich neben einander aus und zwar das Amidobenzoëssäurepercyanid in Form eines hochgelben Niederschlages und die neue Verbindung in Form weisser Krusten, die an den Gefässwandungen haften. Die Reindarstellung der letzteren Verbindung wird auf die Weise bewerkstelligt, dass man die Mischung beider Körper zunächst auf einem Filter von der Mutterlauge trennt, mit kaltem

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1867, 533. Diese Berichte II, 415.