

### 28. W. Königs: Oxydationsprodukte des Cinchonins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie d. Wissenschaft. zu München.]  
(Eingegangen am 15. Januar.)

Vor Kurzem haben Ramsey und Dobbie durch Oxydation des Chinins<sup>1)</sup> mit übermangansaurem Kalium Dicarboxypyridensäure erhalten, welche unter gleichen Bedingungen auch aus dem Cinchonin<sup>1)</sup> zu entstehen scheint. Es ist damit der erste glatte Uebergang der China-Alkaloide in eine jedenfalls einfachere Substanz — das Pyridin — gefunden, welche zwar in ihrer Constitution noch nicht erkannt, aber schon seit langer Zeit auf anderem Wege und aus anderen Materialien erhalten worden ist. Und es gewinnt diese Beziehung zum Pyridin noch dadurch an Interesse, dass, wie Laiblin<sup>2)</sup> kürzlich gezeigt hat, auch ein anderes Alkaloid, das Nicotin, unter ganz ähnlichen Bedingungen eine Pyridincarbonensäure  $C_5H_4 \cdot CO_2H$ , die Nicotinsäure Weidel's, liefert. Die zahlreichen Oxydationsprodukte, welche von verschiedenen Chemikern aus den Chinaalkaloiden gewonnen worden sind, lassen sich also als Zwischenstationen betrachten auf dem weiten Wege, welcher von diesen Basen zum Pyridin führt, und habe ich mich bemüht, unsere bisherigen Kenntnisse von derartigen Zwischenprodukten, welche bei einer schrittweise verlaufenden Oxydation erhalten werden können, zu erweitern und zu vervollständigen.

Ich habe zunächst das Cinchonin mittelst Chromsäure oxydirt. Nach einer vorläufigen Mittheilung haben Rochleder und Skraup<sup>3)</sup> durch Behandlung des Cinchonins mit Chromsäure eine diamantglänzende Base von der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$  erhalten. Seitdem ist meines Wissens Nichts mehr über die Einwirkung der Chromsäure auf das Cinchonin publicirt worden.

50 g Cinchonin wurden in der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade nach und nach mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 2 l Wasser und so viel Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd erforderlich ist. Es wurde stets, auch bei stärkerer Verdünnung des Oxydationsgemisches, Entwicklung von Kohlensäure beobachtet. Die Oxydation wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe sich klar in überschüssiger, kalter Natronlauge löste. Dies war gewöhnlich nach etwa 4 Stunden der Fall. Zur Abscheidung der Schwefelsäure, des Chromoxyds und noch nicht reducirter Chromsäure wurde das Produkt in überschüssiges Barytwasser eingegossen und damit einige Zeit lang gekocht. Man nimmt dabei einen an Acetamid

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 324.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 2136.

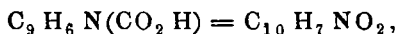
<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1874, 422.

erinnernden Geruch wahr, jedoch wurde niemals Ammoniakgeruch beobachtet. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat eingeeengt. Auf Zusatz von wenig Salzsäure fällt eine krystallisirte Säure, welche sich in überschüssiger Salzsäure wieder löst. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln. Die Analyse sowie die Eigenschaften des schön indigblauen, sehr schwer löslichen Kupfersalzes, der Platindoppelverbindung und eine von Hrn. P. Friedländer unternommene, krystallographische Messung der Säure, welche sich aus kalter, wässriger Lösung beim längeren Stehen in wohl ausgebildeten Krystallen des monosymmetrischen Systems ausgeschieden hatte, liess die Säure identisch erkennen mit der Cinchoninsäure  $C_{20}H_{14}N_2O_4$ , welche Weidel<sup>1)</sup> im Jahre 1874 durch anhaltendes Kochen von Cinchonin mit concentrirter Salpetersäure neben drei anderen, höher oxydirten, sehr stickstoffreichen Säuren erhalten und welche er nebst ihren Salzen ausführlich beschrieben hat.

Weidel giebt an, dass sich beim Erhitzen des cinchoninsauren Kalks flüchtige Produkte bilden, welche den Geruch der Chinolinbasen besitzen. Um über die Beziehung dieser Basen zur Cinchoninsäure zuverlässigen Aufschluss zu erhalten, destillirte ich bei  $120^{\circ}$  getrocknete Cinchoninsäure in Portionen von 5—7 g mit der 2—3fachen Menge gebrannten Kalks. Es trat nur schwache Verkohlung ein, und es destillirte eine braune Flüssigkeit über vom Geruche des Chinolins, in welcher in geringer Menge kleine Krystalle abgeschieden waren. Von diesen wurde die ölige Flüssigkeit abgesaugt, zur Abscheidung von wenig Pyrrol mit Säure gekocht, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Aetzkali getrocknet und, nachdem der Aether abdestillirt war, rectificirt. Das fast farblos übergehende Destillat zeigte den Geruch des Chinolins und den constant bleibenden Siedepunkt  $227—228^{\circ}$  (uncorr.) bei 710 mm Bar. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7N$ .
N	10.7	10.85.

Aus 30 g Cinchoninsäure erhielt ich so 13 g reines, constant bei  $227—228^{\circ}$  siedendes Chinolin. Die Abspaltung des Chinolins erfolgt in so glatter Weise, dass die Halbirung der von Weidel für die Cinchoninsäure vorgeschlagenen Molekularformel  $C_{20}H_{14}N_2O_4$  und die Auffassung derselben als Chinolinmonocarbonsäure



zulässig erscheinen könnten. Saure Salze hat Weidel nicht rein erhalten können; zur Annahme der Formel  $C_{20}H_{14}N_2O_4$  sah er sich veranlasst durch die Spaltung der Cinchoninsäure in Cinchomeronsäure

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 76.

$C_{11}H_8N_2O_2$  und Chinolsäure  $C_9H_6N_2O_4$  bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure bei 130–140°.

Neben Chinolin findet sich in dem Destillat der Cinchoninsäure mit Kalk eine weit schwächere, krystallisirte Base, welche nach Absaugen der öligen Flüssigkeit durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit essigsaurem Natron von Chinolin befreit und durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle in weissen, verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt 192° erhalten wurde. Die Verbrennung ergab Zahlen, welche denen des Carbazols ziemlich nahe kommen. Jedoch zeigte die Base einen um 46° niedriger liegenden Schmelzpunkt, giebt nicht die charakteristische Carbazolreaction und unterscheidet sich endlich von diesem durch ihre wenn auch schwach basischen Eigenschaften. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Die Base löst sich auch in Aether. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N$
C	85.7 pCt.	86.2 pCt.
H	5.2 -	5.38 -

Zu einer Stickstoffbestimmung reichte die vorhandene Menge nicht mehr aus.

Wird die Cinchoninsäure mit 3–4 Theilen Aetzkali und wenig Wasser geschmolzen, so schäumt sie stark auf und färbt sich bräunlich. Erhitzt man nicht zu lange, so tritt weder Ammoniak- noch Chinolingeruch auf. Die Schmelze löst sich klar in Wasser und aus der braunrothen Lösung fällt Salzsäure braune, voluminöse Flocken, welche sich von etwa noch unzersetzter Cinchoninsäure durch ihre Unlöslichkeit in verdünnten Säuren leicht trennen lassen. Zur Reinigung wird die neue Säure einige Male aus kochender, verdünnter Salzsäure und schliesslich aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie wird so in weissen, kurzen, sternförmig gruppirten oder in langen, feinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln erhalten. Die bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknete Säure ergab Zahlen, welche nahe einer Oxycinchoninsäure  $C_{20}H_{14}N_2O_6$  (resp. Oxycincholincarbonsäure ( $C_{10}H_7NO_3$ )) entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C	63.7 pCt.	63.5 pCt.
H	4.16 -	3.7 -
N	6.9 -	7.4 -
O	—	25.4 -
		100.0 pCt.

Bestätigt wird diese Formel durch die Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes, welches auf Zusatz von  $AgNO_3$  zu der Lösung des Ammoniaksalzes in weissen, beständigen Flocken fällt.

	Gefunden		Ber. f. $C_{10}H_6NO_3 Ag$
C	40.8	—	40.54 pCt.
H	2.2	—	2.03 -
Ag	36.68	36.65 pCt.	36.5 -
N	—	—	4.73 -
O	—	—	16.22 -
			<hr/> 100.02 pCt.

Die Oxycinchoninsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich, von kochendem Wasser wird sie auch noch schwer gelöst, leichter von kochendem Alkohol und von heissem Eisessig. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Nadelchen. Die bisher untersuchten Salze sind sämmtlich in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Silbersalz löst sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung auf und scheidet sich beim Erkalten in weissen Schuppen oder Flocken aus. Die Baryt-, Kalk-, Blei-, Quecksilbersalze sind ziemlich leicht löslich. Auf Zusatz von Kupfervitriol zu einer Lösung des Baryt- oder Ammoniaksalzes fällt ein grünlich weisses Kupfersalz, welches aus kochendem Wasser in hellgrünen Nadelchen krystallisirt. Die Zusammensetzung des bei 140—150° getrockneten Salzes entspricht der Formel  $(C_{10}H_6NO_3)_2 Cu$ .

	Gefunden	Berechnet
Cu	14.1 pCt.	14.4 pCt.

Mit Aetzkalk, Barythydrat oder Aetzkali erhitzt, zersetzt sich die Oxycinchoninsäure in complicirter Weise unter starker Verkohlung und schliesslicher Entwickelung von Ammoniak- und Chinolingeruch. Zur Constatirung einer Hydroxylgruppe in der Oxycinchoninsäure wurde dieselbe mit 5 Theilen Phosphorpentachlorid gemischt und einige Zeit auf 100—120° erwärmt. Durch Eingiessen des Produkts in Wasser, Kochen mit verdünnter Sodalösung und Thierkohle, Fällen des Filtrats mit Salzsäure und Umkrystallisiren des flockigen, weissen, voluminösen Niederschlags aus kochendem Alkohol wurde die Chlorcinchoninsäure in kurzen, weissen Nadeln erhalten. Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_6ClNO_2$
C	57.9 pCt.	57.83 pCt.
H	3.1 -	2.9 -
N	6.4 -	6.74 -
Cl	17.6 -	17.1 -
O	—	15.42 -
		<hr/> 99.99 pCt.

Die ausführlichere Beschreibung dieser Säure und ihrer Salze bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten, und muss ich es einstweilen unentschieden lassen, ob der Oxy- und Chlorcinchoninsäure die dop-

pelte oder einfache Molekularformel zukommt, ob  $C_{20}H_{12}(OH)_2N_2O_4$  und  $C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_4$  oder  $C_{10}H_6(OH)O_2$  und  $C_{10}H_6ClNO_2$ .

Wird die Oxycinchoninsäure mit 7—8 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 1 Th. amorphen Phosphors während 3—4 Stunden auf 180° erwärmt, so erhält man aus dem Filtrat vom Phosphor, welches sich schon auf Wasserzusatz trübt, einen flockigen, hellgelblichen Niederschlag einer schwachen Base, mit deren Studium ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und ihren sonstigen Reactionen nach scheint sie identisch zu sein mit einem aus Chinolin durch Reduction mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhaltenen Produkte, welches auf Zusatz von Wasser in voluminösen, gelben Flocken ausfällt. Beide Produkte lösen sich in Salzsäure und Schwefelsäure und fallen auf Zusatz von essigsaurem Natron aus. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen Niederschlag. Ihre verdünnte, schwefelsaure Lösung giebt mit einem Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Natron eine röthliche Färbung und nach einiger Zeit scheiden sich röthlich gelbe Flocken ab. Alkoholische Lösungen geben mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag, mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag. Werden die beiden Basen in Wasser suspendirt mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, so nimmt man deutlich den Chinolingeruch wahr. Sind die durch Reduction der Oxycinchoninsäure und des Chinolins entstehenden Produkte identisch, so muss aus ersterer Kohlensäure abgespalten und gleichzeitig die Hydroxylgruppe durch den Jodwasserstoff reducirt werden. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reduction eintritt und mit der andererseits das (OH) bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid durch Cl vertreten wird — eine Reaction, welche nahe quantitative Ausbeute an Chlorcinchoninsäure ergiebt, — lässt die Oxycinchoninsäure mehr den fetten als den aromatischen, der Salicylsäure analog constituirten Oxyssäuren verwandt erscheinen.

## 29. W. Weith: Constitution und Synthese des Carbotriphenyltriamins.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. in Zürich.)

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

Das Carbotriphenyltriamin ( $C_{19}H_{17}N_3$ ) wurde 1858 von Hofmann<sup>1)</sup> neben Rosanilin erhalten, als er Chlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ) auf Anilin einwirken liess. Später stellte Basset<sup>2)</sup> aus Chlorpikrin und Anilin dieselbe Base dar; sie wurde von jeher den substituirten Guanidinen zugezählt, als triphenylirtes Guanidin betrachtet. Diese Annahme

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1858, S. 863.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. u. Ph., Bd. 138, S. 255.