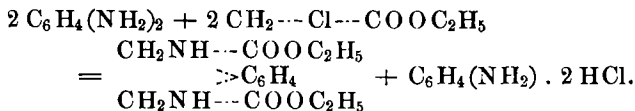


d. h. als *m*-Phenylendiglycocolläthyläther auffassen lässt. Die Reaktion hat nach folgender Gleichung stattgefunden:



Auch Toluylendiamin wirkt in analoger Weise auf Chloressigsäureäther, doch habe ich den bereits erhaltenen und gut krystallisirten Körper noch nicht analysirt; ich behalte mir vor, später darauf zurückzukommen und beabsichtige auch die isomeren Phenylendiamine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

#### 104. C. Forst und Chr. Böhringer: Weitere Beobachtungen über Verhalten und Vorkommen von Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin.

(Eingegangen am 4. März.)

Unsere in diesen Berichten bereits mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die wichtigeren Chinaalkaloide hatten uns zu Resultaten geführt, die nicht ungezwungen erklärbar waren. Aus dem Umstande, dass sämmtliche Fraktionen von Cinchoninsulfat verschiedenster Abkunft bei der gemässigten Oxydation mit diesem Reagenz regelmässig fast genau die gleiche Menge an Cinchotin (Hydrocinchonin) lieferten, hatten wir natürlich geschlossen, dass die letztere Base bei der Oxydation gebildet werde und nicht präexistiren könne, da anderenfalls beim öfteren Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln eine Anreicherung der löslicheren Base in den späteren Krystallisationen zu erwarten gewesen wäre. Wir wurden in unserer Annahme wesentlich bestärkt, als wir bei analog ausgeführter Oxydation des Cinchonidins und des Chinidins ebenfalls je eine neue und zwar auch wieder um je zwei Atome Wasserstoff reichere Base erhielten, und für das Chinin ähnliche Verhältnisse wahrscheinlich machten.

Andererseits ist aber die Bildung wasserstoffreicherer Substanzen in Folge eines Oxydationsvorganges sehr unwahrscheinlich, so dass wir es für unabweislich hielten neue Versuche anzustellen, um die Frage definitiv zu entscheiden, um so mehr als Skraup<sup>1)</sup> abweichende Resultate erhalten hatte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 197, 368.

In weiterer Verfolgung unserer Untersuchung sind wir nun zur Ueberzeugung gekommen, dass die bei der Oxydation erhaltenen Basen in den ursprünglichen Materialien bereits vorhanden waren, und bei der Oxydation ihrer grossen Widerstandsfähigkeit halber unangegriffen übrig blieben.

Wir haben nämlich gefunden, dass es durch wiederholtes Umkrystallisiren des sauren Cinchoninsulfates verhältnissmässig leicht gelingt, zu völlig cinchotinfreiem Cinchonin zu gelangen.

Eine grössere Menge weisses, schön krystallisirtes Cinchoninsulfat des Handels wurde in Bisulfat übergeführt und dieses letztere wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, mit der Vorsicht, die syrupösen Mutterlaugen immer möglichst vollständig zu entfernen. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation erhielt man ein Produkt, welches, nach Ueberführung in neutrales Sulfat, der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen absolut kein Cinchotin mehr lieferte, während ein gleichzeitig und unter denselben Bedingungen ausgeführter Parallelversuch mit dem ursprünglichen Cinchoninsulfat genau 8 pCt. des letzteren (entsprechend etwa 10 pCt. der im angewandten Cinchoninsulfat vorhandenen Base) an Rohcinchotin ergab.

Wir halten hierdurch das ursprüngliche Vorkommen von Cinchotin in der Rinde entgegen unserer früheren Ansicht für bewiesen, obgleich es uns bis heute nicht gelang, in den Besitz von reinem Cinchotin ohne Anwendung von Kaliumpermanganat zu kommen. Ebenso betrachten wir jetzt das Hydrochinidin und auch das Hydrocinchonidin als in den Rinden präexistirend. Was das letztere betrifft (welches wir mit Hesse's Cinchamidin für identisch halten), so ist es uns gelungen, nach geeigneter Fraktionirung des Cinchonidins der Fabriken, auch unter Anwendung äusserst geringer Mengen von übermangensaurem Kali mit Leichtigkeit grössere Mengen jenes Alkaloïdes in reinstem Zustande (Schmelzp. 229<sup>0</sup>) darzustellen.

Wir haben dieses Hydrocinchonidin jetzt auch mit Chromsäure und Schwefelsäure, unter Befolgung der von Königs und von Skraup für Cinchonin gegebenen Vorschrift, der Oxydation unterworfen, und gefunden, dass hierbei in reichlicher Menge Cinchoninsäure entsteht, die durch ihre physikalischen Eigenschaften, besonders den Schmelzpunkt von 253—254<sup>0</sup> und ihr schön veilchenblaues Kupfersalz identificirt wurde.

Aehnliche Beziehungen wie zwischen Cinchonidin und Hydrocinchonidin bestehen auch zwischen Chinidin und Hydrochinidin, indem letzteres bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure eine Säure liefert, die von der zuerst von Skraup<sup>1)</sup> aus Chinidin er-

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte für Chemie Bd. II, p. 592.

haltenen Chininsäure in keiner Weise zu unterscheiden ist (Schmelzpunkt 280°).

Aus diesen Thatsachen geht wohl unzweideutig hervor, dass die Constitution dieser Hydrobasen eine analoge ist, und dass jede der letzteren wieder einem der bekannteren Chinaalkaloide (Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin) ausserordentlich nahe verwandt ist.

Wir hoffen in nächster Zeit auch eine Methode zur Darstellung ganz reinen Chinidins geben zu können, und werden bei der Gelegenheit einige weitere Verbindungen des Hydrochinidins etwas eingehender beschreiben.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici bei Mailand,  
28. Februar 1882.

