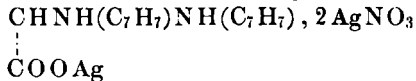


Um ihr Silbersalz darzustellen, wurde sie in wenig Ammoniak aufgenommen, das überschüssige Ammoniak entfernt und zu der wässrigen Lösung Silbernitrat hinzugefügt; das flockige Silbersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak löst und beim Erwärmen rasch zersetzt, wurde bei Lichtabschluss unter der Luftpumpe getrocknet.

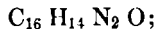
Durch die Analysen wurden gefunden:

in 0.2594 g Substanz 0.1178 g, entsprechend 45.412 pCt. Silber, und in 0.3100 g Substanz bei 752 mm Barom. und 13° Temperatur ein Volumen von 20.6 ccm, entsprechend 7.769 pCt. Stickstoff; ein Silberdoppelsalz von der Zusammensetzung

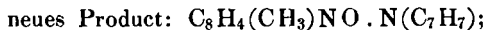


beansprucht 45.18 pCt. Silber und 7.81 pCt. Stickstoff.

Dieselbe Reaction, auf Paratoluidin angewendet, hat zu vollständig abweichenden Ergebnissen geführt: durch einen secundären Process entsteht ein in schönen, goldgelben Nadeln und Blättchen krystallisirender Körper von der Zusammensetzung



ihrer Verhalten nach lässt sich diese Verbindung als ein Imesatin auffassen, welches im Kern eine additionelle Methylgruppe enthält, während in der Imidogruppe der Wasserstoff durch die Toluylgruppe ersetzt ist:



die Zersetzung der Verbindung hat ganz im Sinne dieser Auffassung methylylirtes Isatin und methylylirtes Indigo geliefert. Ueber die zahlreichen auf dieser Grundlage sich aufbauenden Körper sowie über das Verhalten der Homologen und Analogen des Toluidins zur Dichlor-essigsäure u. s. w. behalte ich mir weitere ausführlichere Mittheilungen für später vor.

192. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber Chinovin und Chionvasäure.

[I. Abtheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die chemische Erkenntniss der in officinell oder technisch benutzten Pflanzen neben der Hauptsubstanz vorkommenden Nebenprodukte ist oft deshalb von besonderem Interesse, weil sie sich häufig zu einander wie die Haupt- und Nebenprodukte einer chemischen Reaction verhalten. Zum Beweise dessen braucht man nur z. B. die gemeinsam vorkommenden Glieder vieler Alkaloidgruppen

oder die gruppenweis auftretenden Farbstoffe gewisser Farbpflanzen in's Auge zu fassen. Thatsächlich wirkt auch wohl in beiden Fällen dieselbe Ursache, indem auch im Chemismus der Pflanze die Hauptreaktionen nicht ohne Störung durch Nebenreaktionen verlaufen, und erstgebildete Produkte weiteren sekundären Umwandlungen unterliegen.

Bei dem hohen Aufschwung, welchen die chemische Erforschung der Alkaloide in den letzten Jahren gewonnen hat, war uns aus diesen Gründen die Gelegenheit nicht unerwünscht, welche ein in der Braunschweiger Chininfabrik angehäuftes Rohmaterial darbot, das in vielen echten und unechten Chinarinden neben den Alkaloiden beobachtete Chinovin einer erneuten eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Trotz des Auftretens des Chinovins und der Chinovasäure in den Rinden der meisten wenn nicht aller China- und Cinchona-Arten und deren Varietäten¹⁾ und trotz ihres auch quantitativ nicht unbedeutenden Vorkommens (bis zu 1.6 pCt.) sind beide doch chemisch nur dürftig erforscht. Die älteren Arbeiten von Pelletier und Caventou, Winckler, Petersen und Schnedermann gehen nicht viel über die Darstellung und Analyse des Chinovins hinaus und erst den Untersuchungen von Hlasiwetz²⁾ verdanken wir einige weitere Aufschlüsse, wie die Kenntniss der Glykosidnatur des Chinovins und derjenigen seiner Spaltungsprodukte, der Chinovasäure. Auf die Erforschung von Derivaten oder von Spaltungsstücken, welche einen Schluss auf die chemische Natur und Formel dieser Verbindungen zulassen, geht keine dieser Arbeiten näher ein. Dies liegt zum Theil in der älteren Art einer nicht genügend weit gehenden Bearbeitung derartiger Gegenstände, zum Theil aber auch in der wirklichen Schwierigkeit, für diesen Zweck brauchbare Reaktionsprodukte zu erlangen. Andererseits werden die nur aus der Elementaranalyse abgeleiteten Formeln dieser Verbindungen bei dem hier in Betracht kommenden vielatomigen Bau der Moleküle fast gänzlich werthlos. Obwohl es uns durch eine Reihe neugewonnener schöner Derivate bereits gelungen ist, einen theilweisen Einblick in diese Gruppe von Verbindungen zu erlangen, halten wir doch die Aufstellung definitiver Formeln gegenwärtig noch für verfrüht. Auf diese Frage kommen wir zum Schluss der Arbeit noch zurück. Die gegenwärtige Mittheilung unserer keineswegs abgeschlossenen Resultate bezweckt hauptsächlich, bei dem voraussichtlich nur langsamen Fortschreiten der Arbeit uns deren ungestörte Fortsetzung zu sichern.

¹⁾ Ann. der Chemie, Bd. 111, 182.

²⁾ Die Literatur hierüber siehe Husemann: Pflanzenstoffe unter Chinovin etc.

Das zu unseren Versuchen benutzte Chinovin wurde aus einem werthlosen Nebenprodukt dargestellt, welches bei der Chinin-fabrikation abfällt, wenn man die Chinaalkaloide durch Alkohol-extraktion gewinnt. Hierbei gehen ausser den Basen und deren Salzen, Chinovin-Chinin und zahlreiche andere Produkte in die alkoholische Lösung. Wenn aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt wird, so treten nach dem Zusatz verdünnter Mineralsäuren aus dem Rückstand nur die Basen als Salze in Wasser über, während eine in Wasser unlösliche, braune harzige Masse zurückbleibt, welche unser Rohmaterial für die Chinovingewinnung bildet.

Dasselbe wurde mit Kalkmilch bei mässiger Wärme digerirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der nunmehr entstehende ziemlich hellgelbe Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol digerirt. Ein kleiner Theil Chinovasäure bleibt hierbei als weisses Pulver ungelöst, während die Hauptmenge mit brauner Farbe in Lösung geht. Verdünnt man Letztere bis fast zur beginnenden Fällung mit Wasser, so scheiden sich nach längerem Stehen kleine, nur wenig gefärbte Kryställchen von Chinovin ab. Ein einmaliges Umkrystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol genügt meist, es frei von Chinovasäure in Form kleiner, glitzernder weisser Schüppchen zu erhalten. Die Ausbeute an reinem Material ist nicht besonders befriedigend, (etwa 26 pCt. vom Rohprodukt), da vermittelst des amorphen Hauptprodukts ein grosser Theil krystallisirbaren Chinovins in Lösung bleibt. Von der Anwesenheit grosser Mengen des Letzteren in den Mutterlaugen überzeugt man sich leicht dadurch, dass kochende Salzsäure aus ihnen noch viel Chinovasäure abspaltet, auf welche man daher die Mutterlaugen zweckmässig verarbeitet.

In dieser Weise liess sich jedoch bei einem harzigen Rohmaterial, welches ganz wie das obige aber bei Verwendung anderer Rinden abgefallen war, kein Chinovin gewinnen. Hierbei waren statt der Cinchonarinden sogenannte Cuprearinden benutzt worden, welche von den Cinchonon nahe verwandten Remija-Arten abstammen. Hier war die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Harzes in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen, obwohl die Bildung erheblicher Mengen Chinovasäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf die Anwesenheit grösserer Quantitäten Chinovin schliessen liess. Nach vielen vergeblichen Bemühungen durch in Alkohol schwer lösliche Salze das Chinovin zu isoliren, führte schliesslich das Ammoniaksalz zum Ziel.

Die wie oben erhaltene alkoholische Lösung wurde mit der nöthigen Menge concentrirtem Ammoniak in der Wärme versetzt, worauf nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln eines Ammoniaksalzes gestand. Dieselben wurden durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, das Ammoniak mit Essigsäure fortgenommen, in Alkohol gelöst, und nochmals mit Ammo-

niak zur Krystallisation gebracht. Nachdem die Substanz von Neuem durch Essigsäure in Freiheit gesetzt war, krystallisirte sie aus der alkoholischen bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzten Lösung in feinen, weissen Nadeln. Diese sahen zwar dem früher erhaltenen Chinovin sehr ähnlich, zeigten aber doch in der Form und Löslichkeit nicht unbedeutende Verschiedenheiten, welche unten näher besprochen werden sollen. Die weitere Untersuchung hat dann auch herausgestellt, dass die aus den Cuprearinden erhaltene Substanz zwar in der Zusammensetzung und der Spaltung zu Chinovasäure mit dem früheren Chinovin übereinstimmt, aber nicht damit identisch, sondern wohl isomer ist. Wir werden daher im Folgenden das aus den Cuprearinden gewonnene Chinovin als β -Chinovin von der aus den Cinchonarinden stammenden α -Verbindung unterscheiden. Im Uebrigen sind wir beschäftigt, verschiedene Rinden in der Richtung zu untersuchen, ob sie α - oder β -Chinovin oder beide Chinovine gleichzeitig enthalten.

Da die Verarbeitung des harzigen Rohmaterials in ziemlich grossem Massstabe stattgefunden hatte, so hatten wir, namentlich vom β -Chinovin grössere Mengen (vom α -Chinovin etwa $\frac{1}{4}$ kg, vom β -Chinovin etwa 2 kg), in reinem Zustand zur Verfügung. Es war uns daher die Möglichkeit geboten, die für die Analysen bestimmten Substanzen in weit umfassenderer Weise zu reinigen, als dies bei den früheren Bearbeitungen geschehen war. Diesem Umstand danken wir es wohl, dass wir das Chinovin, das von den meisten Autoren als eine amorphe Substanz beschrieben wird, wie zahlreiche Derivate, in krystallisirtem Zustand erhielten.

α -Chinovin. Das Chinovin stellt sich als ein weisses, sehr lockeres, leicht verstäubendes, krystallinisches Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser ganz, in heissem fast unlöslich, löst sich aber in den kalten wässrigen Lösungen der Alkalien, des Ammoniaks, in Kalkmilch und Barytwasser auf. In Benzol, Chloroform und absolutem Aether ist es sehr schwer löslich. Leichter löst es sich in verdünntem Alkohol und wird durch geeigneten Wasserzusatz daraus in glitzernden Schüppchen gefällt. Aus stärkerem Alkohol krystallisirt es in rosettenförmig gruppirten, klaren, sehr kleinen Nadelchen. Sehr leicht löslich ist es in 98procentigem Alkohol, namentlich bei gelindem Erwärmen, 100 Th. kalten Alkohols lösen bei 15° C. mehr als 43 Th. α -Chinovins¹⁾ ohne beim Stehen etwas auszuscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure trocknet das Ganze schliesslich zu einer gummiartigen Masse ohne Abscheidung von Krystallen ein. Die Lösungen des α -Chinovins drehen nach rechts, der Versuch ergab $\alpha = + 56.6$. Fehling'sche Lösung reducirt es nicht; es gährt nicht

¹⁾ Ob dies schon die Grenze des Lösungsvermögens ist, wurde durch ein Versehen in der Anordnung des Versuchs nicht sicher entschieden.

mit Hefe. Daher ist es auch für sich sehr haltbar; es fand sich auch in einem mehr als 6 Jahre alten Rohmaterial noch unverändert vor. Verstäubendes Chinovin schmeckt sehr bitter. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Kohlenoxydentwicklung mit orangegelber Farbe. In abgeblasener rauchender Salpetersäure löst es sich ohne besonders heftige Reaktion auf, führt man den Versuch in Eisessiglösung aus, so wird die Lösung schwach blau, welche Färbung auch das aus ihr durch Wasser fällbare Produkt zeigt. Die Analysen des α -Chinovins ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	65.15	65.26	65.29	65.75	65.92
H	8.75	8.97	8.85	8.88	8.98

Die Analysen beziehen sich auf Substanzen, welche auf verschiedene Art gereinigt waren. Das Trocknen fand bei 120° statt. Am sorgfältigsten war dies bei Probe IV und V geschehen, deren Zusammensetzung daher die massgebendste ist. Unsere Zahlen sind im Kohlenstoff um etwa 1 pCt. niedriger als die von Schnedermann¹⁾ gefundenen. Bei 160—190° zu trocknen, wie Hlasiwetz²⁾ vorschreibt, schien uns nicht rathsam, da das bei dieser Temperatur aus Glykosiden entweichende Wasser wohl schon Constitutionswasser sein könnte.

β -Chinovin. Diese Verbindung ist im Allgemeinen der vorbeprochenen sehr ähnlich, so dass die dort angegebenen Reaktionen sich auch auf das β -Chinovin beziehen. Nichtsdestoweniger fehlt es nicht an scharfen Unterschieden zwischen beiden Verbindungen. So ist die β - im Gegensatz zur α -Verbindung in absolutem Aether und in Essigäther nicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt β -Chinovin leicht in hübschen Schuppen. Der charakteristischste Unterschied von der α -Verbindung liegt aber im Verhalten zu absolutem (39procentigem) Alkohol. β -Chinovin ist darin auch in der Kälte sehr leicht löslich. Die Lösung findet unter Freiwerden von allerdings geringen, aber mit dem Thermometer leicht nachweisbaren, Wärmemengen statt; nach einiger Zeit beginnt dann, selbst wenn die Verdunstung des Alkohols ausgeschlossen ist, eine freiwillige Ausscheidung von Krystallen. Am auffallendsten war die Erscheinung, als einmal 100 g Chinovin in 420 g absolutem Alkohol gelöst worden waren. Am folgenden Tage hatten sich 118 g glasglänzende Krystalle ausgeschieden, welche an der Luft durch Verwitterung an Gewicht verloren, bis dasselbe nur noch 93 g betrug. In den 400 g alkoholischer Mutterlauge waren nur noch 7 g Chinovin gelöst geblieben. Das β -Chinovin fällt also aus dem absoluten Alkohol, in dem es so leicht löslich ist, fast vollständig wieder

¹⁾ Ann. der Chemie, Bd. 45, 277.

²⁾ Ebendasselbst, Bd. 79, 148.

aus; in einem genauen Versuch wurde festgestellt, dass 100 Theile Alkohol nach der freiwilligen Ausscheidung nur noch 2.7 Theile β -Chinovin gelöst halten. Den ausfallenden Gewichtsmengen nach war es klar, dass das β -Chinovin sich in Form einer Alkoholverbindung ausgeschieden haben musste. Man erhält dieselbe am schönsten, wenn man eine Lösung von β -Chinovin in etwa ihrem 25fachen Gewicht absoluten Alkohols langsam in einem tiefen Gefäss über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich in grossen, glasglänzenden, anscheinend rhombischen Prismen, welche das Pinakoid und die Basis zeigen, ab. Leider lassen sich diese Krystalle nicht messen, da sie, aus der Flüssigkeit genommen, sofort mit erstaunlichster Schnelligkeit verwittern und porzellanartig undurchsichtig werden. Beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen, namentlich wenn die obere Schicht festgestampft ist, schmelzen diese Krystalle schon bei 70—80° in ihrem Krystallalkohol, bei 120° wird, indem dann der Alkohol verdampft ist, die Substanz wieder fest, um von Neuem, wie das Chinovin selbst, gegen 235° unter Zersetzung zu schmelzen.

Zur Bestimmung des Alkoholgehalts der Krystalle, der sich qualitativ leicht nachweisen liess, wurden sie schnell zwischen Fliesspapier gepresst, etwa 10 Minuten in den Luftpumpenexsiccator gelegt und gewogen. Bei 90° verloren sie dann 23.6 ptC. an Gewicht.

Das rückständige Chinovin hatte alle früher beobachteten Eigenschaften und ergab bei 130° getrocknet im Mittel:

C	66.49 pCt.
H	8.89 »

Trotz des etwas höher gefundenen C-Gehalts halten wir das β -Chinovin für ein Isomeres des α . Allerdings können aber bei diesen hohen Molekularformeln hier auch noch andere Beziehungen, z. B. Wasserabspaltung in Frage kommen.

Durch sein Verhalten zum Alkohol unterscheidet sich das β -Chinovin sehr scharf von der α -Verbindung; ja dasselbe gestattet, wenn man auch noch die verschiedene Löslichkeit beider Chinovine in Aether mit zu Hülfe nimmt, die eine Verbindung in der anderen aufzusuchen. Direkte Versuche an künstlich hergestellten Mischungen bestätigten, dass es leicht gelingt, wenige Procente α -Chinovin im β -Chinovin und umgekehrt wiederzufinden. Hierdurch gewannen wir auch die Ueberzeugung von der Reinheit unseres Ausgangsmaterials, und stellten fest, dass wenigstens bei dem von uns benutzten Verfahren die eine Rinde nur α -, die andere nur β -Chinovin geliefert hatte. Das bisher bekannte Chinovin kann mit Rücksicht auf sein Verhalten gegen Alkohol nur α -Chinovin gewesen sein.

β -Chinovin, mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Uhrglas angerieben, giebt eine gelbe Lösung, welche an der Luft schön kirschroth wird. α -Chinovin zeigt diese Reaktion weit schwächer.

Als Verschiedenheit des β - vom α -Chinovin ist noch das spezifische Drehungsvermögens des β -Chinovins hervorzuheben. Eine 2.7procentige Lösung in absolutem Alkohol ergab nämlich $a = + 27.9$ oder gerade die Hälfte vom Drehungsvermögen der α -Verbindung.

Spaltung des α - und β -Chinovins. Die von Hlasiwetz zuerst beobachtete Spaltung in Chinovasäure und Zucker zeigt sowohl α - wie β -Chinovin. Man kann die Spaltung sowohl durch Schwefelsäure wie durch Salzsäure in alkoholischer Lösung bewerkstelligen, doch reicht eine 5 Procent Schwefelsäure haltende Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° zur vollen Zersetzung noch nicht hin. Bei der Spaltung kleinerer Mengen (10—50 g), zur Bestimmung der Ausbeute an Chinovasäure und zur Schonung der zuckerartigen Verbindung, fanden wir es am vortheilhaftesten, das Chinovin in möglichst wenig Alkohol zu lösen, und die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung etwa 30 Stunden verschlossen stehen zu lassen. Die Zersetzung war dann vollständig; alle Chinovasäure war als schweres, weisses Krystallpulver so vollständig abgeschieden, dass die überstehende, nur wenig gefärbte Flüssigkeit mit Wasser keinen Niederschlag mehr gab.

Der grössere Theil (5 kg) der für unsere Versuche benutzten Chinovasäure wurde übrigens in einfacherer Weise so dargestellt, dass man das beim Chinovin besprochene braune, harzige Rohmaterial direkt auf Chinovasäure verarbeitete. Hierzu wurde das in Alkohol gelöste Harz mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit viel concentrirter Salzsäure erhitzt. Die dann ausgeschiedene, schlammige Chinovasäure ist trotz der stark gefärbten Mutterlauge weiss. Sie wurde mit Alkohol, in dem sie unlöslich ist, gewaschen und dann in diesem unter Beihülfe von Ammoniak gelöst. Kocht man nun das Ammoniak fort oder setzt in der Wärme Salzsäure zu, so fällt die Chinovasäure als sandiges, rein weisses und gut filtrirbares Pulver aus. Die Ausbeute aus dem Rohmaterial ist hierbei eine sehr befriedigende; sie beträgt etwa 60 pCt. des Rohprodukts.

Unsere Untersuchung hat ergeben, dass beide Chinovine identische Spaltungsprodukte, und diese auch in fast gleichem Mengenverhältnisse liefern. Die Isomerie der Chinovine muss also wohl in einer verschiedenen Verbindung der gleichen Bestandtheile gesucht werden. Für die Chinovasäure haben wir diese Identität sehr eingehend nicht allein aus den Eigenschaften der Säure, sondern auch dadurch erweisen können, dass die gesammten, im Folgenden beschriebenen Derivate der Chinovasäure in gleicher Weise von der aus dem α - wie von der aus dem β -Chinovin dargestellten gewonnen wurden. Im Folgenden werden wir daher den Ursprung der benutzten Chinovasäure nicht weiter hervorheben.

Bei der Spaltung der Chinovine benutzten wir die Schwerlöslichkeit der Chinovasäure, um aus der ausgeschiedenen Menge der letz-

teren einen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erlangen. Bei mehreren im grösseren Maassstabe roh ausgeführten Versuchen erhielten wir 72—75 pCt. an Chinovasäure. Bei mit Vorsicht in kleinem Maassstabe unter Anwendung gewogener Filter angestellten Versuchen erhielten wir aus

α -Chinovin (im Mittel)	74.8	pCt. Chinovasäure
β - »	77.2	»

Letztere Zahl ist ein wenig zu hoch, da das Trocknen bei 120° wegen Bräunung des gewogenen Filters etwas zu früh beendet werden musste.

Chinovasäure. Diese Säure ist von Hlasiwetz schon ziemlich eingehend geschildert worden. Sie stellt ein schneeweisses, aus Nadelchen bestehendes Pulver dar, das in Wasser ganz unlöslich und selbst in kochendem Alkohol und Eisessig sehr schwierig löslich ist. Grössere Mengen Chinovasäure bringt man daher am besten so in Lösung, dass man dem Alkohol etwas Ammoniak zusetzt, und nach dem Filtriren durch Zufügen von Essigsäure die Chinovasäure frei macht. In Ammoniak, den Alkalien und alkalischen Erden ist die Chinovasäure löslich, ohne sie indess ganz abzusättigen; es wird stets weit weniger Säure gelöst, als dem Alkaligehalte entspricht, auch bei grossem Ueberschuss an ungelöster Säure reagiren die Lösungen alkalisch. Das Ammoniaksalz und das Kalksalz der Chinovasäure krystallisiren aus Alkohol in Nadeln; ersteres verliert an der Luft und beim Kochen der alkoholischen Lösung sein Ammoniak. Von den Carbonaten zersetzt Chinovasäure noch die der Alkalien. Die Alkali-lösungen schäumen nach Art der Seifenlösungen.

Fällt man eine alkalische Lösung der Chinovasäure mit Säuren, so scheidet sie sich so gallertartig aus, dass der Gefässinhalt erstarrt. In diesem Zustande, der offenbar ein besonderes Hydrat der Chinovasäure darstellt, ist diese Säure auffallend löslich in Aether und selbst in Alkohol; er lässt sich daher auch zum Umkrystallisiren benutzen; aus dem Aether kommt dabei die Chinovasäure in Nadeln. Beim Kochen oder längerem Stehen unter der Flüssigkeit geht die lösliche Modification in den pulverigen, unlöslichen Zustand zurück. Aether der Chinovasäure erhält man, wie aus der obigen Darstellung der Chinovasäure aus Chinovin hervorgeht, auch bei wochenlangem Stehen der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung nicht; die Niederschläge blieben vielmehr stets in verdünnter Sodalösung leicht löslich. Einen regelmässigen Schmelzpunkt besitzt Chinovasäure nicht, bei 295° wird sie unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure weich.

Fraktionirte Krystallisation erwies die Einheitlichkeit der Chinovasäure. Die Identität der Chinovasäure aus beiden Chinovinen zeigt sich in dem ungefähr gleich starken Drehungsvermögen der Alkalisalze

nach rechts, sowie aus den folgenden Analysen von bei 120° getrockneter Substanz:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	72.55	72.32	72.47	72.37	72.79
H	9.26	9.24	9.27	9.66	9.34.

(I., II. und III. aus α -, IV. und V. aus β -Chinovin bereitete Säure.)

Auch hier weichen unsere Zahlen ein wenig aber constant von den von Hlasiwetz gefundenen ab, welcher, bei 160° trocknend, im Mittel von 7 Analysen 73.60 pCt. Kohlenstoff und 9.85 pCt. Wasserstoff fand und daraus die Formel $C_{24}H_{38}O_4$ berechnete.

Salze, welche mit Sicherheit als rein bezeichnet und zur Aequivalentbestimmung der Säure hätten verwendet werden können, gelang es uns nicht aufzufinden; unter diesem Gesichtspunkte besitzen auch die von Hlasiwetz analysirten Salze der Chinovasäure keinen Werth. Der aus der Einwirkung von Jodäthyl auf alkalische Chinovasäurelösung entstehende syrupartige Aethyläther ist nach 6 Monaten strahlig erstarrt, aber noch nicht zur Analyse geeignet. Eine Acetylverbindung war durch Einwirkung mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron nicht mit Sicherheit zu erlangen; einmal erhielten wir indessen eine wohl als solche aufzufassende Verbindung, welche in Alkohol sehr leicht löslich war und in Blättchen krystallisirte. Wie Hlasiwetz schon angiebt, ist die Chinovasäure sehr beständig. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure verändern sie bei 180° nicht, verdünnte Salpetersäure und verdünntes Alkali greifen sie wenig an. Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam lässt sie in alkoholischer Lösung unverändert. Brom wirkt langsam ein, Chromsäure in Eisessig greift sie beim Kochen aber ohne allzugrosse Heftigkeit an.

Das Aufsuchen von Substitutionsprodukten führte auch dazu, die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Chinovasäure und Chinovin zu untersuchen. Beide lösen sich unter Erwärmung darin auf. Das Produkt aus Chinovasäure ist sehr beständig und krystallisirt beim Wegdestilliren eines Theils der Salpetersäure aus. Obwohl wir die entstehenden Nitroverbindungen gut krystallisirt erhalten und sie analysirt haben, wollen wir sie vorläufig übergehen, weil es noch nicht feststeht, ob sie sich von der Chinovasäure selbst oder von Spaltungsprodukten derselben ableiten.

Hier wollen wir zunächst das zweite aus der Spaltung der Chinovine neben Chinovasäure entstehende Produkt, Hlasiwetz's sogenannten Chinovinzucker ($C_6H_{12}O_4$ oder $C_{12}H_{22}O_8$?), besprechen. Zur Darstellung desselben lässt man die oben erwähnte, vor Luft und Licht geschützte, alkoholisch salzsaure Lösung des Chinovins nur so lange (etwa 24 Stunden) stehen, bis fast alle Chinovasäure abgeschieden ist.

Das Filtrat neutralisirt man genau mit starker Natronlauge und dampft sofort schnell zur Trockne. Die Salzmasse wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung wieder zur Trockne gebracht und noch einmal mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Der Zucker befindet sich jetzt aschefrei im Alkohol, enthält aber noch ein wenig Chinovasäure, welche aus der concentrirt alkoholischen Lösung durch Aufkochen mit etwas Wasser in Flocken gefällt und abfiltrirt wird. Man muss die Operation meist mehrmals wiederholen. Zuletzt nimmt man den Chinovinzucker einige Mal mit absolutem Aether auf, worin er sich auffallenderweise löst. Arbeitet man vorsichtig, so gelingt es, den Zucker fast farblos zu erhalten; durch schliessliche Anwendung von etwas Thierkohle wird er sicher farblos. Er schmeckt süß, aber hinterher stark bitter. Im Luftpumpenexsiccator trocknet er zu einem farblosen, aber höchst hygroskopischen Glase ein. Eine Krystallisation konnten wir niemals beobachten, noch durch Hineinwerfen von Splintern anderer Zuckerarten hervorrufen. Er lässt sich bei 105° trocknen, wobei er flüchtig ist und karamelartig riechende Dämpfe ausstösst. Der Zucker war aschefrei. Für die Analyse wurde er zur Vermeidung der Wasseranziehung im vorher gewogenen Platinschiffchen 5 Stunden bei 105° getrocknet und mit dem Schiffchen im verschlossenen Glasgefäss gewogen. Die Analysen beziehen sich auf Zucker von verschiedener Darstellung.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_6H_{12}O_4$	$C_{12}H_{22}O_8$
C	48.98	48.90	48.65	48.98 pCt.
H	8.12	8.18	8.10	7.49 »

Die Analysen weichen sehr stark von denen von Hlasiwetz ab, welcher 43.34 pCt. Kohlenstoff und 7.72 pCt. Wasserstoff fand, und daraus die Formel $C_6H_{12}O_5$ berechnete. Die Differenz kann nicht wohl durch längeres Trocknen (Hlasiwetz trocknete ebenfalls bei 100°) bedingt sein, so dass wir ein weiteres Anhydrid zu Hlasiwetz' Verbindung analysirt hätten, da Hlasiwetz noch weniger Wasserstoff fand als wir. Mannitan, wie Hlasiwetz als möglich annimmt, oder Mannid, kann der vorliegende Zucker seinem Wasserstoffgehalt nach nicht sein. Der Zucker aus α - und β -Chinovin ist identisch. Die Eigenschaften des Chinovinzuckers stimmen mit den von Hlasiwetz angegebenen, doch haben wir einige neue festgestellt. Fehling'sche Lösung reducirt der Zucker beim Erhitzen; mit Hefe gährt er, selbst nach dem Kochen mit Säure, nicht. Die Polarisationssebene dreht er nach rechts, wir fanden für Zucker aus β -Chinovin $\alpha = +78,1$. Für solchen aus α -Chinovin ergab sich, wahrscheinlich aber nur wegen nicht ganz vollkommener Reinheit des Zuckers, eine etwas höhere Zahl. Mit Salpetersäure oxydirt liefert er reichlich Oxalsäure.

Dass der Chinovazucker wirklich mit der Formel $C_6H_{12}O_4$ oder $C_{12}H_{22}O_8$ im Chinovin enthalten sei, folgt aus dem Vorstehenden nicht, da der Zucker sowohl bei den Spaltungsreaktionen invertirt als, was nach der weiter unten gegebenen Spaltungs-gleichung sehr wahrscheinlich ist, dehydratisirt sein kann.

Spaltung der Chinovasäure durch trockenes Erhitzen: Brenzchinovasäure. Es ist uns geglückt, die Chinovasäure nach zwei Richtungen zu spalten. Die eine dieser Spaltungen vollzieht sich beim Erhitzen der Chinovasäure und beginnt bei gewöhnlichem Luftdruck bei ungefähr 300° . Indem die Säure schmilzt, entwickelt sie lebhaft Kohlensäure. Die Säure bräunt sich hierbei und es ist daher zur Erzielung eines guten Produkts rathsam, das Erhitzen im luftverdünnten Raum vorzunehmen, wo die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur verläuft und schneller beendet ist. Dies geschah an der Wasserstrahlpumpe unter einem Druck von nur 10—20 mm Quecksilber. Man erhitzt mit freier Flamme nur so lange, bis die gesammte Säure eben geschmolzen ist, da sonst von hier ab neue Zersetzungen eintreten. Nach dem Erkalten bildet die Substanz eine hellgelbe, dem Geigenharz ähnliche, sehr leicht zu einem fast weissen, elektrischen Pulver zerreibliche Masse. Der Gewichtsverlust wurde mehrmals zwischen 10—11 pCt. gefunden; in zwei Versuchen wurde die Kohlensäure direkt aufgefangen und zu 8.5—8.7 pCt. der angewandten Chinovasäure bestimmt.

Durch direktes Umkrystallisiren lässt sich das in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht lösliche Harz nicht rein erhalten. Schüttelt man aber die ätherische Lösung desselben mit starker Kalilauge (1 Theil Kali auf 3—4 Theile Wasser), so scheidet sich in letzterer sofort ein Kalisalz in weissen, aus Nadeln bestehenden Flocken ab. Der abgessene Aether enthält etwas Harz, das vorher die Krystallisation verhinderte. Nachdem der Brei des Kalisalzes nochmals mit Aether ausgezogen worden, säuert man ersteren mit Salzsäure an und schüttelt von Neuem mit Aether aus, wodurch die freie Säure in den Aether übergeht. Beim langsamen Verdunsten des Letzteren bleibt dieselbe in langen, federartigen Nadeln zurück. Nochmalige Krystallisation aus Aether oder Benzol, bei dessen Verdunsten die Säure in asbestähnlichen Nadeln zurückbleibt, ergibt die Verbindung rein. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu:

	I.	II.	III.
C	77.28	76.97	77.54 pCt.
H	10.21	10.49	10.60 »

Aus dem harzigen Schmelzprodukt der Chinovasäure konnten wir 80 pCt. der neuen Säure rein erhalten; dies zeigt, dass die Umsetzung in der That fast glatt verläuft, und unsere Säure, da sie durch Kohlen-

säureabspaltung aus Chinovasäure entsteht, den ihr beigelegten Namen rechtfertigt.

Brenzchinovasäure schmilzt nach vorherigem Weichwerden bei etwa 216° . In kleinen Mengen ($\frac{1}{2}$ g) und bei grosser Vorsicht lässt sie sich unverändert destilliren, wie Analyse III zeigt, die von einer so behandelten Probe herrührt. Der Siedepunkt liegt über 360° . Das Destillat erstarrt glasig. Längeres Sieden verträgt die Säure nicht, sie geht dabei unter Entwicklung leuchtend brennbarer Gase allmählich in zwar wenig gefärbte aber nicht mehr erstarrende, syrupartige Destillationsprodukte über.

In Wasser ist die Säure unlöslich, sehr schwer in Petroleumäther, aber leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Gegen letzteres Lösungsmittel verhält sie sich eigenthümlich. Die kalt bereitete Lösung scheidet nämlich nach einiger Zeit schwer lösliche, wasserklare Krystallblättchen ab, die eine Essigsäureverbindung darstellen.

Die Brenzchinovasäure ist eine Säure etwa von derselben Stärke wie Chinovasäure. Ihre Alkalilösungen schäumen seifenartig. Durch Salzsäure fällt die Säure, durch Chlorbaryum und Chlorcalcium die Erdalkalisalze flockig aus. Das Bleisalz fällt aus alkoholischer Lösung durch Bleiacetat gelatinös. Das Kalisalz lässt sich durch Füllen mit überschüssigem Alkali in Nadeln erhalten, aber nicht ohne Zersetzung auswaschen. Um wenigstens eine annähernde Metallbestimmung zu erlangen, wurde es schnell im Exsiccator auf Porzellan abgesaugt. Ein kleiner Rückstand an freiem Alkali ist aber so nicht zu vermeiden. Nachdem bei 110° in einer kohlenstofffreien Atmosphäre getrocknet worden, wurde erhalten:

K 8.34 pCt.

Aus einer verdünnten Lösung der Säure in 50procentigem Alkohol fällt wenig Barytwasser, das Barymsalz gallertartig aus. Dasselbe ist in Alkohol löslich und wird, nach dem Filtriren, durch Wasser in schleimigen Krystallnadeln gefällt. Bei 130° getrocknet ergab es 6.46 pCt. Baryum, wonach es ein saures Barymsalz zu sein scheint.

Spaltung der Chinovasäure durch concentrirte Schwefelsäure. Novasäure. Fein vertheilte Chinovasäure löst sich in nitrosfreier, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und unter heftigem durch das Entweichen eines Gases bedingten Aufschäumen. Bei Verarbeitung grösserer Mengen darf man daher nicht die Chinovasäure mit Schwefelsäure übergiessen, sondern muss umgekehrt das Pulver unter Umrühren oder Schütteln allmählich und unter zeitweiser Kühlung in etwa sein siebenfaches Gewicht Schwefelsäure eintragen. Es empfiehlt sich die Reaktion nur so lange andauern zu lassen, bis die Gasent-

wicklung beendet ist; für 50 g Chinovasäure fordert dies etwa 20–30 Minuten Zeit. Das entweichende Gas ist reines Kohlenoxyd ohne jede Beimischung von Kohlensäure. 10 g Chinovasäure entwickeln 210 ccm Kohlenoxyd. Nach beendeter Einwirkung wird die Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen und der entstehende, krümlige Niederschlag, welcher die Reaktionsprodukte enthält, auf Porzellan getrocknet. Die in Aether lösliche Masse wird durch denselben Kunstgriff wie oben die Brenzchinovasäure gereinigt; indem man die concentrirte, ätherische Lösung mit starkem Alkali schüttelt, bilden sich drei Flüssigkeitsschichten. Der Aether enthält, nachdem er von Neuem mit Alkali ausgeschüttelt worden, ein gegen Alkali indifferentes Produkt; die mittlere Schicht, welche man nochmals für sich mit Aether ausschüttelt, um sie völlig von ersterer Substanz zu befreien, besteht aus einem durch überschüssiges Kali ölig ausgeschiedenen Kalisalz, während die unterste Schicht freies Alkali neben wenig des vorigen Kalisalzes enthält.

Das ölige Kalisalz der mittleren Schicht wird in der Weise gereinigt, dass man es mehrmals hintereinander in wenig Wasser löst und mit starkem Alkali wieder abscheidet. In den alkalischen Mutterlaugen wird dadurch eine amorphe, die spätere Krystallisation der Säure hindernde Säure fortgeschafft. Endlich wird die wässrige Lösung des Kalisalzes angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt, welches beim Abdampfen die Säure, die wir Novasäure nennen wollen, hinterlässt. Sie krystallisirt aus Benzol in farblosen, durchscheinenden Nadeln, ebenso aus Benzin, in dem sie aber schwerlöslich ist, aus Alkohol in dickeren Krystallgruppen, und schmilzt bei 257°. Die Chinovasäure liefert bei der Spaltung etwa 20 pCt. an dieser Säure. Im Mittel mehrerer Analysen ergab diese Verbindung:

C	76.43 pCt.
H	9.16 »

Das Baryumsalz und das Bleisalz sind in Alkohol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt das Baryumsalz bei geeignetem Wasserzusatz in hübschen Blättchen.

Chinochromin, ($C_{26}H_{38}O_2?$). Die bei der Verarbeitung der Reaktionsprodukte aus Chinovasäure und concentrirter Schwefelsäure erhaltene ätherische Schicht hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe, noch harzige Krystallmasse, aus der man durch Aufkochen mit sehr wenig Alkohol ein schmieriges Produkt fortschafft. Der ungelöste Antheil wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, woraus er in prächtigen, gelblichen, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln beim Erkalten anschießt. Letztere sind in Alkohol schwer, in kaltem Chloroform und in heissem Eisessig leicht löslich und schmelzen nach dem Erweichen gegen 252°. Die Substanz destillirt bei einiger Vorsicht

fast unzersetzt und erstarrt alsdann glasig. Die Zusammensetzung wurde

Gefunden		Berechnet
I.	II.	
81.30	82.08	81.67 pCt.
9.88	10.03	9.84 »

Den Namen Chinochromin haben wir dieser Substanz deshalb gegeben, weil dieselbe eine grosse Zahl schöner Farbenreaktionen zeigt, die hier um so erwünschter und auffallender waren, als die sämmtlichen bisher beschriebenen Abkömmlinge des Chinovins farblos sind. Namentlich rufen oxydirende Reaktionen Farbenercheinungen hervor. Setzt man z. B. zu einer Lösung von Chinochromin in Eisessig ein Körnchen festes Eisenchlorid, so färbt sie sich beim Schütteln mit Luft prächtig und dauernd übermanganroth. — Fügt man zur essigsäuren Chinochrominlösung einige Splitter Kaliumchlorat und einen Tropfen Salzsäure, so tritt ebenfalls die rothe Farbe, aber von einer höchst intensiven grünen Fluorescenz begleitet, auf, welche auch nachdem die rothe Farbe in Braun übergegangen, noch längere Zeit anhält. Wasser fällt dann einen noch nicht näher untersuchten gelben Niederschlag. — Ungemein empfindlich ist die Chloroformlösung des Chinochromins gegen geringe Mengen Bromdampf. Die Lösung färbt sich je nach den Mengen des letzteren nach einander prächtig rothviolett, dann missfarbig braun, dann schön grün und endlich wieder braun.

Diese und andere Farbenreaktionen deuten ebenso wie die Nitroverbindungen der Chinovasäure auf die Anwesenheit eines aromatischen Restes in unsern Verbindungen hin, ja sie lassen vielleicht den weiteren Schluss zu, dass das Chinochromin ein phenolartiger Körper sei. Im Hinblick auf analoge Farbenreaktionen der Alkaloide verdient ein derartiges Verhalten stickstofffreier Begleiter jedenfalls das allergrösste Interesse, denn aus ihm lassen sich möglicherweise Zusammenhänge mit den Alkaloïden erschliessen, deren Farbenreaktionen ja keineswegs immer den stickstoffhaltigen Gruppen, sondern oft, wie z. B. beim Narkotin, der Kohlenstoffgruppierung des Moleküls angehören.

Dass die im Vorhergehenden betrachteten Verbindungen ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen müssen, ergibt sich aus den verschiedensten Anzeichen. So liegen im Allgemeinen die Schmelzpunkte über 250° bei gleichzeitigem Eintritt von Zersetzungserscheinungen; der Siedepunkt der Brenzchinovasäure liegt über 360°. Der Metallgehalt in den Salzen ist sehr gering, die Glykoside enthalten ebenso verhältnissmässig wenig der zuckerartigen Substanz, während die Säure den ungewöhnlichen Betrag von über 75 pCt. des Glykosids erreicht. Bei

einem so hohen Atomgewicht lassen sich nun allerdings Formeln finden, welche nicht allein mit den von den Verbindungen ausgeführten Analysen, sondern auch mit den beobachteten Reaktionen in ganz befriedigendem Einklang stehen. Aber es sind stets mehrere derartige Formeln möglich, welche die Bedingungen fast gleich gut erfüllen. Die folgenden Formeln dürfen daher nicht als definitive gelten, sondern sollen hier nur bis zur Gewinnung weiterer Daten benutzt werden, um den Ueberblick über die bisherigen Resultate unserer Arbeit zu ermöglichen. Hierbei geben wir der Formel $C_{38}H_{62}O_{11}$ für das Chinovin den Vorzug, setzen aber zur Bestätigung des oben Gesagten auch noch die Berechnungen für die Formel $C_{39}H_{62}O_{11}$ bei.

Chinovin.

	Gefunden		Berechnet für	
	α (Mittel)	β (Mittel)	$C_{38}H_{62}O_{11}$	$C_{39}H_{62}O_{11}$
C	65.47	66.78	65.71	66.28 pCt.
H	8.89	8.89	8.93	8.78 »

Alkoholverbindung des β -Chinovins.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{38}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$	$C_{39}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$
Alkohol	23.6	24.8	24.5 pCt.

Chinovasäure.

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		$C_{32}H_{48}O_6$	$C_{33}H_{48}O_6$
C	72.50	72.73	73.33 pCt.
H	9.35	9.09	8.89 »

Die aus der Spaltung der Glykoside erhaltenen Mengen Chinovasäure machen folgende Spaltungsgleichung wahrscheinlich:



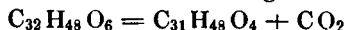
und entsprechend mit Chinovin von der Formel $C_{39}H_{62}O_{11}$.

	Gefunden		Berechnet für	
	α	β	C_{38}	C_{39}
Chinovasäure	74.8	77.2	76.1	76.1 pCt.

Brenzchinovasäure.

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		$C_{31}H_{48}O_4$	$C_{32}H_{48}O_4$
C	77.26	76.86	77.42 pCt.
H	10.43	9.92	9.67 »

Brenzchinovasäure würde sich bilden gemäss der Gleichung



oder entsprechend mit Chinovasäure von der Formel $C_{33}H_{48}O_6$, und würde verlangen an Kohlensäure:

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		C ₃₁	C ₃₂
CO ₂	8.6	8.4	8.2 pCt.

Das nicht ganz frei von überschüssigem Kali (siehe oben) erhaltene brenzchinovasaure Kali würde sich bei völliger Reinheit wohl auch mit dieser Formel in Einklang stellen

	Gefunden	Ber. für C ₃₁ H ₄₇ O ₄ K
K	8.3	7.5 pCt.

Für die aus der Chinovasäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Produkte, die Novasäure und das Chinochromin lässt sich die Bildung gegenwärtig noch nicht ableiten, dagegen berechtigt gerade das Chinochromin mit seiner schon sehr geringen Zahl von Sauerstoffatomen zu der Hoffnung, der Aufklärung dieser Verbindungen bald näher treten zu können.

Berlin, (Technische Hochschule) und Braunschweig, (Chinin-fabrik).

193. H. Klinger: Ueber die Reduktion von Nitrotoluol und Nitrobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. April.)

Bereits früher¹⁾ theilte ich mit, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *p*-Nitrotoluol weder Azoxy- noch Azotoluol entsteht, sondern — neben Säuren — eine rothe, amorphe, indifferente Substanz, die auch schon von Perkin²⁾ beobachtet, aber noch nicht näher untersucht worden ist.

In diese Verbindung wird das Nitrotoluol fast vollständig verwandelt, wenn man in folgender Weise verfährt. Man löst 30 g

¹⁾ Diese Berichte XV, 866. Hr. Moltschanowsky, dessen Arbeit mir leider nur durch das Referat in diesen Berichten XVI, 81 bekannt ist, hat darin ganz recht, dass die theoretische Ausbeute an Azoxybenzol aus 60 g Nitrobenzol 48.2 g beträgt und in dieser Hinsicht ist diese Berichte XV, 866 zu corrigiren. Warum Hr. Moltschanowsky nach meinen Angaben aus Nitrobenzol nur 32 pCt. Azoxybenzol erhalten konnte, ist mir um so unerklärlicher, als er mit einem Nitrobenzol arbeitete, aus dem durch Natriumamalgam 87 pCt. Azoxybenzol gewonnen wurden — eine sehr beachtenswerthe Leistung, da selbst die theoretische Ausbeute nur 80.4 pCt. beträgt. Im übrigen habe ich nach meiner Methode aus 60 g Nitrobenzol bei oft wiederholten Versuchen nie unter 41 g Azoxybenzol erhalten.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1875.