

o-Xylol wirkte ähnlich wie Toluol auf Diazoessigäther ein. Der angenehm riechende Aether siedet bei 725 mm zwischen 254—257°. Nach den Analysen enthält der Körper ein Methylen mehr als die aus Toluol erhaltene Verbindung.

4 g reines Benzol mit 2 g Diazoessigäther 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wirkten ebenfalls unter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Die physikalischen Eigenschaften des hierbei entstandenen Aethers und der zugehörigen Säure sind denjenigen der aus Toluol und *o*-Xylol erhaltenen Producte sehr ähnlich. Die mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigte Säure roch ähnlich wie Benzoësäure, könnte aber auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden. Bei 130° wirkte Benzol auf Diazoessigäther im geschlossenen Rohre noch nicht ein; ebenso wenig Toluol, welch' letzteres erst gegen 160° dieselbe Verbindung erzeugte, die man durch längeres Kochen im offenen Kolben, wie oben angegeben wurde, leicht erhalten kann. —

Wir sind mit der genaueren Untersuchung dieser Körper beschäftigt. —

476. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In unsern frühern Mittheilungen haben wir gezeigt, dass die wichtigsten Chinaalkaloide, das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und sein Isomeres, das Chinidin oder Conchinin und ferner das Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ und das isomere Cinchonidin bei gelindem Erwärmen ihrer getrockneten salzsauren Salze mit Fünffach-Chlorphosphor und mit Phosphoroxychlorid oder mit Chloroform¹⁾ in die 4 Chloride $C_{20}H_{23}N_2OCl$ und $C_{19}H_{21}N_2Cl$ übergehen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali lässt sich jedes dieser beiden Paare isomerer Chloride in eine und dieselbe Base überführen, das Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ beziehungsweise das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. Erwärmt man dann diese beiden letzteren Basen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) im ge-

¹⁾ Auch zur Darstellung des Cinchoninchlorids haben wir uns jetzt mit Vortheil des Chloroforms statt des früher angewandten Phosphoroxychlorids bedient.

geschlossenen Rohr auf 180—190°, so bilden sich zwei neue Körper, das Apochinen $C_{18}H_{17}NO_2$ und das Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$, welche nur mehr ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten.

Die so entstehenden, farblosen Verbindungen lösen sich sowohl in Säuren wie in Alkalien mit gelber Farbe und werden aus letzteren Lösungen schon durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

Diese für die Phenole charakteristischen schwach sauren Eigenschaften des Apocinchens einerseits und die Oxydation desselben zu Chinchoninsäure andererseits hatten den Einen von uns schon früher veranlasst, in der genannten Verbindung einen ausserhalb des Chinolinrestes stehenden zweiten Benzolrest anzunehmen, und wir erlauben uns jetzt, einige Thatsachen mitzutheilen, welche dieser Auffassung als weitere Stützen dienen können.

Salze und Aether des Apocinchens.

Die Salze mit Basen sowohl wie mit Säuren dissociiren bei Zusatz von viel Wasser. Das salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz krystallisiren gut und sind in den betreffenden verdünnten Säuren schwer löslich, viel leichter in Alkohol. In Ammoniak löst sich das Apocinchen kaum. Löst man dasselbe in Alkohol, dem man vorher ein Molekül Kali zugefügt hat, und versetzt dann die Lösung des Kalisalzes mit Silbernitrat, so resultirt ein sehr voluminöser, schleimiger, grünlicher Niederschlag des Silbersalzes, welches kaum löslich ist und sich beim Erwärmen rasch schwärzt.

Die Aether des Apocinchens lassen sich leicht gewinnen nach dem zur Darstellung der Phenoläther üblichen Verfahren.

Methylapocinchen, $C_{18}H_{16}(OCH_3)N$.

20 g Apocinchen werden mit 43 cem Methylalkohol, 4.3 g Kali (1 Mol.) und 10.8 g Jodmethyl (1 Mol.) etwa 10 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Man destillirt dann den Methylalkohol zum grössten Theil ab, zieht den rothbraunen Rückstand mit Aether aus, schüttelt die vom Jodkalium und von harzigen Producten abfiltrirte ätherische Lösung wiederholt mit Wasser und Natronlauge und lässt dieselbe schliesslich mehrere Stunden über festem Kali stehn. Es scheiden sich dabei gelbe Nadeln des Kalisalzes des Apocinchens ab. Man filtrirt die ätherische Lösung, destillirt den Aether ab und erhält aus dem syrupförmigen, rothbraunen Rückstand durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. conc. Säure mit 5 Vol. Wasser) oder mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. englische und ca. 15 Vol. Wasser) unter Zusatz von Thierkohle die gut krystallisirten, lichtgelben Salze des Methylapocinchens. Dieselben lösen sich schwer in überschüssiger Säure von obiger Concentration bei gewöhnlicher Temperatur, viel

leichter beim Kochen, ziemlich leicht in reinem Wasser, wobei sie zum Theil dissociiren.

Das chlorwasserstoffsäure Salz schmilzt unter kochender, verdünnter Salzsäure und erstarrt dann bei raschem Abkühlen zu einer paraffinartigen, gelben Masse. Eine wiederholt aus verdünnter, kochender Salzsäure umkrystallisirte Probe dieses Salzes schmolz unter vorherigem Sintern bei ca. 198°. Dieselbe enthielt im Vacuum getrocknet 10.83 pCt. Chlor und verlor beim Erhitzen auf 100° 2.32 pCt. an Gewicht (berechnet für $C_{18}H_{16}(OCH_3)N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$ 11.00 pCt. Chlor und 2.82 pCt. Wasser).

Das aus seinen Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzte Methylapocinchen ist ein Oel, welches sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroin und Essigäther, dagegen kaum in Wasser und ziemlich schwer in fünfzigprocentigem Alkohol löst.

Die oben beschriebene Bildung des Methyläthers verläuft durchaus nicht quantitativ, da sich das Jodmethyl zum Theil an den Stickstoff anlagert und das so entstandene Jodmethylat bei dem langen Kochen mit alkoholischem Kali braune Schmierien bildet. Aus 20 g Apocinchen wurden nur etwa 12 g lufttrocknen Sulfats erhalten.

In weit glatterer Weise bildet sich der Aethyläther.

Aethylapocinchen, $C_{18}H_{16}(OC_2H_5)N$.

Zur Darstellung desselben erwärmt man zweckmässig 20 g Apocinchen mit 6 g gepulvertem Kali, 70 ccm Alkohol und 12 g Jodäthyl einen Tag lang am Rückflusskühler und verfährt zur Gewinnung des schwefelsauren Salzes so, wie vorher beim Methyläther angegeben wurde. Die kochend filtrirte, schwefelsäure Lösung des Salzes erstarrt beim Erkalten zu einem sehr voluminösen Brei schwefelgelber, verfilzter Krystalle, welche auf dem Colirtuch gesammelt und scharf abgepresst werden. Zur Ueberführung in die Aethylapocinchensäure ist das so gewonnene Salz genügend rein. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g lufttrocknes Sulfat aus 20 g Apocinchen und diese liefern bei der Oxydation etwa 6 g roher, lufttrockner Aethylapocinchensäure.

Aus einer wiederholt umkrystallisirten Probe des schwefelsauren Salzes wurde durch Natronlauge das Aethylapocinchen als Oel abgetrennt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zur Entfernung etwa noch beigemengten Apocinchens nochmals mit festem Kali getrocknet. Die filtrirte Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers einen syrupförmigen, röthlichen Rückstand, der nach einiger Zeit, namentlich beim Kratzen mit einem Glasstabe, krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde mit heissem, verdünnten Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gekocht; beim Erkalten trübte sich die Lösung zunächst milchig und setzte nach einiger Zeit schöne, gestreifte, farb-

lose Prismen ab, die unter vorherigem Sintern bei 70—71° schmolzen. Eine Probe des so gereinigten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Aethylapocinchens gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{21}NO$
C	82.74	82.47 pCt.
H	7.53	7.22 »

Die Löslichkeitsverhältnisse der Base und ihrer Salze sind denen der Methylverbindung durchaus ähnlich.

Eine Probe von schwefelsaurem Aethylapocinchen (1 g), welche durch dreimaliges Umkrystallisiren aus kochender, verdünnter Schwefelsäure gereinigt war, wurde mit concentrirter Salzsäure (10 ccm) im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 130—140° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohrs, in welchem sich gelbe Krystalle ausgeschieden hatten, entwich ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl); der Inhalt löste sich ohne Rückstand in überschüssiger Natronlauge, und durch Kohlensäure fielen Flocken aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Apocinchens zeigten.

War es schon nach dieser leichten Regenerirung des Apocinchens sowie nach den beschriebenen Eigenschaften der Aethylverbindung kaum zulässig die Aethylgruppe in der letztern etwa an dem tertiären Stickstoff gebunden anzunehmen, so haben wir die Unhaltbarkeit dieser Ansicht noch dadurch darzuthun versucht, dass wir das Apocinchen mit Alkohol und Jodäthyl genau unter denselben Bedingungen behandelten, wie vorhin beschrieben, mit dem einzigen Unterschiede, dass wir das Kali fortliessen. Es bildet sich in diesem Falle kein Aethylapocinchen. Dagegen hatten sich reichlich gelbe Krystalle ausgeschieden, welche grösstentheils aus dem jodwasserstoffsäuren Salz des Apocinchens bestanden. Daneben aber hatte sich noch eine zweite Verbindung gebildet, welche in Alkohol leichter gelöst bleibt als das eben erwähnte Salz, und welche sich von demselben ferner noch dadurch trennen lässt, dass man die concentrirte, alkoholische Lösung mit verdünnter Sodalösung erwärmt und dann den Alkohol verdampft. Dabei wird Apocinchen und etwas Harz ausgeschieden; etwa gebildetes Aethylapocinchen liess sich durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. nicht isoliren. Die Sodalösung, welche bei einiger Concentration eine der Chamaeleonlösung ähnliche Farbe besitzt, wurde nach dem Filtriren mit verdünnter Salzsäure übersättigt und dann mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Jodkalium versetzt. Es fielen so gelbe Flocken aus, dieselben wurden aufs Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit. Die vom Schwefelquecksilber filtrirte alkoholische Lösung schied beim Einengen ein dickes, rothes

Oel ab, welches allmählich, besonders beim Kratzen krystallisirte. Die gelben Krystalle erwiesen sich schwefelfrei und jodhaltig und stellen wahrscheinlich das Jodmethylat des Apocinchens dar. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, beim Kochen mit Wasser schmelzen sie. Sie lösen sich ziemlich leicht in warmem Alkohol und in Chloroform und fallen aus letzterer Lösung durch Aether wieder aus. Von Natronlauge und Sodalösung werden sie namentlich bei Zusatz von etwas Alkohol sehr leicht aufgenommen mit violettrother Färbung. Bei längerem Kochen mit Natronlauge entstehen harzige Producte, welche den bei der Darstellung des Methylapocinchens erhaltenen Nebenproducten durchaus ähnlich sind.

Oxydation der Aether des Apocinchens.

Lässt man zu einer kochenden, stark verdünnten, schwefelsauren Lösung von Methylapocinchensulfat allmählich verdünnte Chromsäurelösung hinzutropfen, so scheidet sich das schwer lösliche Chromat aus, und dasselbe verbrennt schliesslich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und geringer Mengen von Essigsäure zu Cinchoninsäure. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn man schwefelsaures Methylapocinchen in einer Lösung von Eisessig, der man noch etwas essigsaures Natron zugefügt hat (zur Abstumpfung der Schwefelsäure), allmählich mit fein gepulvertem, saurem chromsauren Kali im Wasserbad oxydirt.

Von Chamaeleonlösung werden die Aether des Apocinchens in verdünnter alkalischer Lösung beim Erwärmen nur sehr langsam und schwierig angegriffen, und beruht dies wohl darauf, dass dieselben sich in der alkalischen Flüssigkeit sehr wenig lösen, dass sie beim Erwärmen im Wasserbade zusammenschmelzen und von ausgeschiedenem Braunstein umhüllt werden.

Dagegen gelingt es leicht die genannten Aether durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Säuren zu oxydiren, welche noch ebensoviel Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wie die angewandten Apocinchenderivate.

Methylapocinchensäure, $C_{19}H_{17}NO_3$.

Zur Darstellung derselben kocht man lufttrocknes, schwefelsaures Methylapocinchen mit 7 Gewichtstheilen Salpetersäure (spec. Gew. 1.38), die mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt ist, längere Zeit am Rückflusskühler. Anfangs findet lebhafte Entwicklung rother Dämpfe statt und schliesslich scheidet sich nach dem Erkalten eine gelblich-weiße, krystallinische Masse aus. Man erwärmt den ganzen Kolbeninhalt mit überschüssiger Soda und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, der ein noch nicht näher untersuchtes, harziges Product

aufnimmt. Man neutralisirt dann die alkalische Lösung annähernd mit Salpetersäure und säuert schliesslich mit wenig Essigsäure an. Es scheidet sich ein hellgelber, schaumiger Niederschlag aus, welcher mit Wasser gut ausgewaschen wird, und welcher aus kochendem Alkohol, dem man etwas Wasser und Thierkohle zugefügt hat, nahezu farblos krystallisirt.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte, aschenfreie Methylapocinchensäure schmolz bei 233—234° und gab bei 120° getrocknet, bei der Analyse Zahlen, welche den für die Formel $C_{19}H_{17}NO_3$ berechneten sehr nahe kommen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	73.95	74.10	74.27 pCt.
H	5.75	5.75	5.54 »
N	4.54	—	4.56 »

Die Methylapocinchensäure löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, sowie in Säuren und Alkalien. Die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak wird beim Einengen allmählich sauer und trübe. Eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des Ammoniak- oder Natronsalzes giebt auf Zusatz von Kupferacetat einen sehr schwer löslichen, hellgrünen, flockigen Niederschlag.

Aethylapocinchensäure, $C_{20}H_{19}NO_3$.

Dieselbe wurde ebenso dargestellt wie die Methylverbindung durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit 8—9 Theilen Salpetersäure, die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt war. Aus starkem Weingeist krystallisirt sie in wasserfreien, etwas gelblich gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt 161—162°, aus verdünntem Alkohol in 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden Krystallen, welche bei 124° bis 126° unter Gas- (resp. Wasserdampf) Entwicklung schmelzen. Diese letzteren Krystalle verloren beim Trocknen auf 110—115° 5.17 pCt. an Gewicht (ber. 5.31 Wasser für $C_{20}H_{19}NO_3 + H_2O$), nach dem Trocknen schmolzen sie bei 161—162° und gaben dann bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{19}NO_3$
C	74.55	74.77 pCt.
H	6.40	5.92 »

Ausser dieser Säure und einer in Soda unlöslichen, noch nicht genauer untersuchten Verbindung wurde unter den Producten der Oxydation des Aethylapocinchens noch etwas Essigsäure und eine nicht unbeträchtliche Menge Ameisensäure nachgewiesen. Die Aethylapocinchensäure löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und

verbindet sich mit Säuren und Basen. Eine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine Fällung, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Eine Lösung des Natronsalzes liefert mit Kupfer-, Zink-, Cadmiumsalzen sehr schwer lösliche Niederschläge, mit Baryt-, Kalk-, Bleisalzen in heissem Wasser lösliche Fällungen, mit salpetersaurem Silber einen schleimigen Niederschlag, der beim Erwärmen dichter wird und in heissem Wasser sich zum Theil löst.

Erhitzt man Aethylapocinchensäure (1 g) mit concentrirter Salzsäure (10 ccm) mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 130°, so entweicht beim Oeffnen des erkalteten Rohrs Kohlensäure und Chloräthyl, der Inhalt löst sich leicht in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und beim Einleiten von Kohlensäure fallen reichlich Flocken aus, welche aus heissem, verdünntem Alkohol (2 Vol. absoluten Alkohol und 1 Vol. Wasser) krystallisiren. Diese Krystalle erwiesen sich chlorfrei und schmolzen gegen 187°. In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit dem Apocinchen. Die weitere Untersuchung wird lehren, ob hier vielleicht ein niederes Homologes des Apocinchens vorliegt.

Oxyapocinchen, $C_{18}H_{17}NO_2$.

Ein solches erhielt der Eine von uns schon früher¹⁾ beim Schmelzen des Apocinchens mit wasserfreiem Kali. Da nun Phenole beim Schmelzen mit Natron häufig andere Producte liefern als bei Einwirken von Kali, so schien es uns nicht überflüssig, den analogen Versuch mit Aetznatron auszuführen. Wir schmolzen Apocinchen mit 8 Theilen Aetznatron und wenig Wasser, bis starkes Schäumen auftrat, lösten die Schmelze in Wasser, übersättigten mit verdünnter Schwefelsäure und befreiten den flockigen Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit stark verdünnter Schwefelsäure von unangegriffenem Apocinchen. Der ungelöst bleibende Rückstand wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt (217°) und sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem früher durch Kalischmelze erhaltenen Oxyapocinchen. Eine bei 110° getrocknete Probe enthielt:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_2$
C	77.75	77.5 pCt.
H	6.60	6.1 »

Flüchtige, organische Säuren hatten sich bei dieser energischen Schmelze nur spurenweise gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1858.

Das Oxyapocinchen löst sich kaum in Wasser oder in verdünnten Säuren, leicht dagegen und farblos in Natron- und Kalilauge; in kaltem Alkohol und in reinem Aether ist es schwer löslich. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, und ist die frühere entgegengesetzte Angabe unrichtig.

Da das Oxyapocinchen kaum mehr basische Eigenschaften besitzt, während das isomere Apocinchen aus Chininen sich noch leicht in verdünnten Säuren löst, so ist es wahrscheinlich, dass dasselbe ebenso wie die Oxycinchoninsäure, welche unter völlig analogen Bedingungen aus der Cinchoninsäure entsteht, und welche ebenfalls kaum mehr basisch ist, ein Derivat des Carbostyrils ist. Bei weiterem Schmelzen mit Kali wird das Oxyapocinchen nur sehr schwer angegriffen; die Untersuchung der dabei gebildeten Producte steht noch aus.

Versuche, den Sauerstoff des Apocinchens durch Chlor oder die Amidogruppe zu vertreten, waren bisher vergeblich. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das salzsaure Salz desselben scheint sich bloss ein Phosphorsäureäther zu bilden, der durch Kochen mit alkoholischem Kali wieder leicht die ursprüngliche Base regenerirt. Durch Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150°, wird das Apocinchen ebensowenig angegriffen als bei 8—10stündigem Erhitzen mit 6 Theilen Chlorzinkammoniak auf 300—310°.

Als wir Apocinchen mit 20 Theilen Zinkstaub im Verbrennungrohr im Wasserstoff auf eine Temperatur erhitzen, die noch unter dunkelster Rothgluth lag, erhielten wir ein nach Chinolin riechendes Destillat, welches ausser ziemlich viel unverändertem Apocinchen ein Gemenge basischer und indifferenten oder doch nur sehr schwach basischer Körper enthielt. Da demnach diese Reaction wenig glatt zu verlaufen schien, so haben wir dieselbe einstweilen nicht weiter verfolgt.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergeben sich nun folgende Schlüsse für die Constitution des Apocinchens.

Der Sauerstoff kann nicht im Chinolinrest gebunden sein, da das Apocinchen und seine Aether sich zu Cinchoninsäure oxydiren lassen. Die Annahme einer lactamartigen Structur wie z. B. im Pseudocarbostyril oder im Py-1-Methylpseudochinoxyl¹⁾ ist damit also ausgeschlossen. Uebrigens würde auch die leichte Abspaltbarkeit des Aethyls aus dem Aethylapocinchen gegen die Auffassung desselben

¹⁾ Knorr u. Antrick, diese Berichte XVII, 2873.

als Lactamäther und für das Vorhandensein einer Aethoxylgruppe sprechen. Ebenso weist der verschiedene Verlauf der Aethylirung des Apocinchens bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Kali, sowie die Löslichkeit des im letztern Falle entstehenden Körpers (des Jodäthylats) in Soda und Natronlauge darauf hin, dass das Apocinchen seine sauren Eigenschaften nicht etwa einer Imidogruppe verdankt sondern einem Phenol-Hydroxyl. Da sich dieses letztere nun ausserhalb des Chinolinrestes befinden soll, so ergibt sich daraus also mit grosser Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein eines Phenolrestes ausserhalb des Chinolins, also eines zweiten Benzolrestes im Apocinchen.

Zu demselben Schluss gelangt man auch durch eine ganz andere Betrachtung. Will man im Apocinchen $C_{18}H_{17}NO$ ausser dem sicher darin nachgewiesenen Chinolinrest C_9H_6N keine aromatische, sondern nur eine fette, ungesättigte Seitenkette ($C_9H_{11}O$) annehmen, so sollte man erwarten, dass bei Oxydation der Aether und namentlich beim Schmelzen des Apocinchens mit Kali an irgend einer Stelle doppelter Bindung Spaltung erfolgen würde. Da nun aber bei Oxydation der Aether des Apocinchens mit Salpetersäure sowie bei energischem Schmelzen des Apocinchens mit Kali und mit Natron Producte entstehen, welche noch die ursprüngliche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, so ist die Annahme einer an den Chinolinrest angelagerten, ungesättigten, fetten Seitenkette ($C_9H_{11}O$) wenig wahrscheinlich. Uebrigens ist auch die Bildungsweise des Apocinchens — aus dem Cinchen durch Einwirkung von concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bei etwa 200° — dieser Auffassung nicht gerade förderlich.

Alle bisher ermittelten Thatsachen weisen also übereinstimmend darauf hin, dass im Apocinchen und also auch im Cinchonin noch ein zweiter Benzolrest vorhanden sein muss. Durch den weiteren Abbau der oben beschriebenen Derivate und namentlich der Aethylapocinchensäure und des Oxyapocinchens hoffen wir diesen Nachweis noch weiter vervollständigen und zugleich die Stellung des zweiten Benzolrestes genauer ermitteln können, und verschieben wir daher einstweilen die Discussion dieser letzteren Frage, für deren Beantwortung sich schon jetzt verschiedene Anhaltspunkte darbieten.

Schliesslich sagen wir Hrn. Karl Bernhart noch unsern besten Dank für die eifrige und werthvolle Unterstützung, die er uns bei der vorstehenden Untersuchung — namentlich durch Darstellung grösserer Mengen von Apocinchen — geleistet hat.

München, 12. August 1885.