

Da eine Analyse des rohen Thones, welcher nahe der Fundstelle oben erwähnter Linderoder Urne gegraben wurde, nach dem Glühen annähernd dieselbe Zusammensetzung besass, nämlich:

SiO ₂	62.67 pCt.,
Al ₂ O ₃	29.34 >
Fe ₂ O ₃	} 3.56 >
Fe O	
CaO	1.17 >
MgO	0.53 >
Alkalien	2.02 >

so liegt die Vermuthung nahe, dass diese keramischen Gefässe an Ort und Stelle gefertigt und gebrannt wurden.

Rosamundehütte, den 20. October 1886.

**593. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs:
Zur Kenntniss der China-Alkaloïde. IV.**

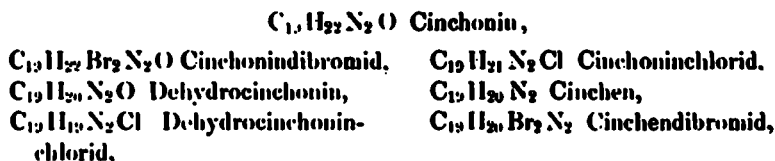
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben versucht, die Chinabasen durch successive Behandlung derselben mit Brom, Fünffachchlorphosphor und alkoholischem Kali in weniger stark hydrirte Verbindungen überzuführen, von deren genauem Studium man vielleicht weitere Aufschlüsse über die Constitution jener Pflanzenbasen erwarten darf. Im Folgenden erlauben wir uns, über die bisher beim Cinchonin erhaltenen Resultate zu berichten und behalten uns Mittheilung über die Versuche vor, welche wir mit dem Chinin und dem Chinen in derselben Richtung begonnen haben.

Das Cinchonin, C₁₉H₂₂N₂O, nimmt beim Bromiren in einem Gemisch von Chloroform und Sprit zwei Atome Brom auf. Das so entstehende »Cinchonindibromid«, C₁₉H₂₂Br₂N₂O, spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali 2 Moleküle Bromwasserstoffsäure ab und verwandelt sich in eine Base C₁₉H₂₀N₂O, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als das Cinchonin, und welche wir daher »Dehydrocinchonin« nennen wollen. Durch Behandlung des Dehydrocinchonins mit Fünffachchlorphosphor erhielten wir Dehydrocinchoninchlorid, und durch Kochen dieser Verbindung mit alkoholischem Kali einen Körper C₁₉H₁₈N₂.

Dieselbe Base $C_{19}H_{18}N_2$ bildet sich auch, wenn man das Cinchon $C_{19}H_{20}N_2$ zuerst in Chloroform-Lösung bromirt und das entstandene »Cinchendibromid«, $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ mit alkoholischem Kali erhitzt. Sie lässt sich also aus dem Cinchonin auf den beiden folgenden Wegen gewinnen:



Die Entstehung des Cinchonin- und Cinchendibromids durch einfache Addition von Brom an das Cinchonin resp. das Cinchen, erscheint weniger auffallend, wenn man sich einiger früherer Versuche von Zorn¹⁾ und von Skraup²⁾ erinnert. Die genannten Forscher erhitzten Cinchonin und Chinin mit höchst concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure und erhielten so halogenhaltige Basen, z. B. das »Chlorocinchonide«, $C_{19}H_{23}ClN_2O$, welche aus den ursprünglichen Verbindungen durch Addition von 1 Molekül Salzsäure resp. Bromwasserstoff entstanden waren und ebenfalls noch den Charakter zweisäuriger Basen besaßen.

Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

In unserer ersten Mittheilung³⁾ beschrieben wir unter dem Namen Dibromcinchonin eine krystallisirte Base, welche wir durch Bromiren von Cinchonin in einem Gemisch von Chloroform und Spirit gewonnen hatten. Aus den Analysen derselben leiteten wir die Formel ab $C_{19}H_{20}Br_2N_2O + H_2O$. Die damals mitgetheilten Zahlen stimmen aber ebenso gut auf die um 2 Wasserstoff-Atome reichere Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{20}Br_2N_2O + H_2O$	für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$
C	48.89	48.9	48.5	48.30 pCt.
H	5.6	5.2	4.7	5.08 >
Br	33.6	33.96	34.04	33.90 >

Die Differenz in der procentischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen ist eine so geringe, dass die Analyse nichts entscheiden

¹⁾ Zorn, Journ. pr. Chem. (N. F.) Bd. VIII, S. 279.

²⁾ Skraup, Liebig's Ann. 201, S. 324.

³⁾ Comstock und Königs, diese Berichte XVIII, 1995.

kann. Indessen spricht die Zusammensetzung¹⁾ des durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehenden Dehydrocinchonins, $C_{19}H_{20}N_2O$, sowie des Dehydrocinchoninchlorids, $C_{19}H_{19}N_2Cl$, und des Dehydrocinchons entschieden zu Gunsten der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$. Darnach wäre also die Verbindung zu betrachten als Cinchonindibromid und die Entstehung derselben fände, wie schon angedeutet, eine Analogie in der Bildung des Chloro- und Bromocinchonids.

Da es nicht möglich war, das Krystallwasser im Cinchonindibromid direct zu bestimmen, so analysirten wir das schon früher von uns beschriebene gut krystallisirte bromwasserstoffsäure Salz, welches sich krystallwasserfrei erwies.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O, 2HBr$	für $C_{19}H_{20}Br_2N_2O, 2HBr$
C	37.38	37.01	37.13 pCt.
H	4.20	3.90	3.58 >
Br	51.98	51.96	52.11 >

Die Eigenschaften des Cinchonindibromids oder, wie es damals genannt wurde, des Dibromcinchonins haben wir in unserer ersten Mittheilung genügend beschrieben. Wir haben jetzt das Verhalten dieser Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen alkoholisches Kali genauer untersucht.

Cinchonindibromid-Schwefelsäure.

Löst man Cinchonindibromid in 7—8 Theilen conc. Schwefelsäure und lässt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so riecht die Flüssigkeit etwas nach Brom und beim Eingiessen in etwa die gleiche Menge Wasser erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse. Diese Krystalle lösen sich schwer in kaltem Wasser sowie in verdünnten Säuren, mit Leichtigkeit dagegen in verdünnten Alkalien; bei einem Ueberschuss der letzteren fallen die betreffenden Alkalisalze der gebildeten organischen Schwefelsäureverbindung aus. Aus kochendem Wasser, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure lässt sich die neue saure Verbindung umkrystallisiren. Durch Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 120—130° wird dieselbe wieder gespalten in Schwefelsäure und Cinchonindibromid, welches letztere an den Eigenschaften des charakteristischen bromwasserstoffsäuren und salpetersäuren Salzes, sowie durch die Ueberführung in Dehydrocinchonin erkannt wurde.

Die durch Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf Cinchoninbromid entstehende Verbindung scheint also eine Aetherschwefelsäure zu sein.

¹⁾ Anmerkung. Die Verbrennungen der hier beschriebenen Substanzen wurden sämmtlich im offenen Rohr ausgeführt.

Dehydrocinchonin, $C_{19}H_{20}N_2O$.

Zur Gewinnung desselben kocht man 1 Theil Cinchonindibromid mit 2 Theilen Kali und 30 Theilen Alkohol 16—20 Stunden am Rückflusskühler, destillirt dann etwa $\frac{3}{4}$ des Alkohols ab und versetzt die rückständige Lösung mit Wasser. Dabei scheidet sich das Dehydrocinchonin in nahezu farblosen Nadeln aus. Zu weiterer Reinigung behandelt man dasselbe mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge verdünnter Salzsäure, filtrirt von etwas braunem Harz, fällt das Filtrat mit Ammoniak und krystallisirt die Base aus verdünntem Alkohol um. Dieselbe schmilzt bei $202-203^{\circ}$ und sublimirt bei stärkerem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Dieselbe enthält kein Brom mehr.

Die Verbrennung des Dehydrocinchonins sowie die des später zu beschreibenden Dehydrocinchens bereitete uns einige Schwierigkeiten, da beide Basen sehr schwer verbrennlich sind, so dass anfangs selbst bei Glühen mit Bleichromat im Bajonnetrohr 0.5—0.6 pCt. Kohlenstoff zu wenig gefunden wurden. Stimmende Zahlen erhielten wir erst, als wir die betreffenden Substanzen im Porcellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat bestreuten und im offenen Rohr mit vorgelegtem chromsauren Blei mehrere Stunden lang im langsamen Sauerstoffstrom glühten. Die Base wurde bei 110° getrocknet.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	77.75	68.20	77.82	78.03
H	7.16	7.22	7.05	7.00
N	9.99	—	—	—
	Berechnet			
	für $C_{19}H_{20}N_2O$		für $C_{19}H_{18}N_2O$	
C	78.08		78.6 pCt.	
H	6.84		6.2 >	
N	9.59		9.65 >	

Dehydrocinchonin löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Aether und in heissem Benzol, kaum in Ligroin und in Wasser.

Durch Behandlung der Base mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Bromwasserstoffsäure, Einmengen des Filtrats und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes aus Wasser wurden farblose durchsichtige Prismen erhalten, welche bei 130 bis 140° getrocknet, bei der Analyse Zahlen gaben, die auf die Formel $C_{19}H_{20}N_2O, HBr$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{20}N_2O, HBr$	für $C_{19}H_{18}N_2O, HBr$
C	61.17	61.28	61.12	61.45 pCt.
H	5.82	6.01	5.63	5.12 >
Br	21.11	21.13	21.45	21.56 >

Analyse I. und II. wurden mit zwei verschiedenen Fractionen derselben Darstellung ausgeführt.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt jedoch aus der concentrirten Lösung in langen seideglänzenden Nadeln. Das neutrale schwefelsaure sowie das saure weinsaure Salz krystallisiren ebenfalls gut.

Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl$.

Bei 110° getrocknetes salzsaures Dehydrocinchonin wird mit Phosphorpen- und Phosphoroxychlorid in derselben Weise behandelt, wie wir früher bei der Darstellung des Cinchoninchlorids angegeben haben. Das mit Ammoniak ausgeschiedene Chlorid wird in Benzol gelöst, die Lösung getrocknet und eingeengt und dann in eine Kältemischung gestellt, bis dieselbe fast vollständig erstarrt ist. Man lässt dieselbe dann bei Zimmertemperatur stehn, bis das Benzol meistens wieder geschmolzen ist, filtrirt möglichst rasch und bringt den Rückstand auf poröse Teller. Wir erhielten so ungefähr 50 pCt. des angewandten salzsauren Salzes als ziemlich reines Chlorid.

Zur vollkommenen Reinigung löst man dasselbe in wenig Benzol und fügt allmählich Ligroin hinzu, filtrirt von zuerst ausfallender weniger reiner Substanz und erhält schliesslich das Chlorid rein und krystallisirt vom Schmelzpunkt $148-149^{\circ}$. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Aether, fast unlöslich in Ligroin. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	73.60	73.83	73.53	73.60 pCt.
H	6.50	6.60	6.64	6.29 ‹
Cl	11.90	11.60	—	— ‹

	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2Cl$	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2Cl$
C	73.43	73.90 pCt.
H	6.12	5.51 ›
Cl	11.43	11.51 ›

Durch etwa 16stündiges Kochen des Dehydrocinchoninchlorids mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und 6 Theilen Alkohol gewinnt man das

Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2$.

Man reinigt dasselbe am zweckmässigsten in derselben Weise wie das Cinchen durch Umkrystallisiren des in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen sauren weinsauren Salzes, Fällen der Base mittelst Sodalösung und Umkrystallisiren des anfangs harzigen, bald fest

werdenden Niederschlages aus verdünntem Alkohol. Man erhält so das Dehydrocinchen in langen farblosen Nadeln, welche sehr wenig scharf gegen 60° schmelzen und welche wenigstens 3 Moleküle Krystallwasser zu enthalten scheinen. Beim Liegen über Schwefelsäure im Vacuum verliert die lufttrockene Substanz 17.24 pCt. H_2O (berechnet 16.47 pCt. H_2O), indem sie weich und harzig wird. Die bei 100° im Schiffchen getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{18}N_2$	für $C_{19}H_{16}N_2$
C	83.24	83.20	83.21	83.82 pCt.
H	6.72	6.75	6.57	5.88 »
N	10.62	9.94	10.22	10.29 »

Löst man die Base in einem Gemisch von Alkohol und Aether und setzt dann tropfenweise solange bromwasserstoffhaltigen Spirit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man das bromwasserstoffsäure Salz, welches in Wasser äusserst leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Dasselbe fällt aus wasserhaltigem Alkohol auf Zusatz von Aether in kleinen, dicken durchsichtigen Prismen, welche gewöhnlich concentrisch gruppiert sind. Löst man dieses Salz in möglichst wenig heissem Wasser und fügt absoluten Alkohol hinzu, so scheiden sich allmählich wasserfreie Krystalle des bromwasserstoffsäuren Dehydrocinchens aus.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{19}H_{18}N_2, 2HBr$	für $C_{19}H_{18}N_2, 2HBr$
C	52.37	52.29	52.53 pCt.
H	4.74	4.59	4.14 »
Br	36.39	36.39	36.86 »

Aus einer verdünnten Lösung des Dehydrocinchens in Salzsäure fällt Platinchlorid das sehr schwer lösliche Platindoppelsalz in amorphem Zustand aus. Man erhält dasselbe in bellrothen Tafeln, wenn man die Base in starker Salzsäure löst und zu der Lösung eine zehnpromcentige Platinchloridlösung hinzufügt, welche mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt ist. Diese Krystalle enthielten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_{21}H_2PtCl_6$
Pt	28.16	28.43 pCt.

Cinchendibromid $C_{19}H_{20}Br_2N_2$.

Wir haben dasselbe sowohl durch Uebergiessen des bei 130° getrockneten salzsauren Cinchenchlorzinkdoppelsalzes mit trockenem Brom als auch durch Bromiren von Cinchen in Chloroformlösung erhalten. Die letztere Methode ist die bessere.

Man lässt zu einer Lösung von Cinchen in der 10fachen Menge alkoholfreien Chloroforms allmählich trocknes Brom, welches in 10 Volum Chloroform gelöst ist, unter Abkühlen und Umschütteln hinzufliessen, so lange, bis sich gelbes Perbromid auszuscheiden beginnt. Dann wird Natriumbisulfidlösung und Salzsäure hinzugesetzt, die wässrige saure Schicht, welche das Cinchendibromid als Salz gelöst enthält, von dem Chloroform getrennt und durch Ammoniak die Base gefällt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit heisser verdünnter Bromwasserstoffsäure aufgenommen; beim Erkalten oder Einengen der Lösung krystallisirt das in der Kälte ziemlich schwer lösliche bromwasserstoffsäure Salz in concentrisch gruppirten fast farblosen Nadeln aus; dasselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure gereinigt. Die Base wird darauf durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit festem Kali getrockneten ätherischen Lösung schießt das Cinchendibromid in schönen farblosen Krystallen an, welche bei 110° zu sintern beginnen und bei 113° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{20}Br_2N_2$	für $C_{19}H_{18}Br_2N_2$
C	52.50	—	52.29	52.53 pCt.
H	4.70	—	4.59	4.14 »
Br	36.86	37.12	36.67	36.86 »

Analyse II. wurde mit einem Präparat ausgeführt, welches durch Bromiren des Cinchenchlorzinkdoppelsalzes dargestellt worden war.

Sehr schön krystallisiren ausser dem schon erwähnten bromwasserstoffsäuren Salz auch das salpetersaure und das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz, welche in der Kälte ziemlich schwer löslich sind und sich beim Erwärmen leicht lösen. Durch etwa 20ständiges Kochen mit 2 Theilen Kali und 10 Theilen Alkohol wird das Cinchendibromid in das oben beschriebene Dehydrocinchen übergeführt.

Die weitere Untersuchung dieser Cinchoninderivate bleibt vorbehalten. Herrn Karl Bernhart, der uns bei den mitgetheilten Versuchen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

München, 6. November 1886.