

424. Wilhelm Koenigs: Ueber die Bildung von Lepidin-derivaten aus Chinen und Cinchen.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem Hr. W. J. Comstock und ich das Chinin und Conchinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  auf Chinen  $C_{20}H_{22}N_2O$ , das Cinchonin und Cinchonidin  $C_{19}H_{22}N_2O$  auf Cinchen  $C_{19}H_{20}N_2$  zurückgeführt hatten, musste es wünschenswerth erscheinen, Chinen und Cinchen in einander umzuwandeln. Leider hatte ich mich bei diesen Versuchen nicht mehr wie früher der trefflichen und fördernden Mitarbeit meines Freundes Comstock zu erfreuen, da derselbe seit einigen Jahren nach Amerika zurückgekehrt ist und mir die Fortsetzung der so lange gemeinsam geführten Untersuchung über China-Alkaloide wieder überlassen hat.

Ich fand nun, dass Chinen — ebenso wie Chinin — bei vierzehntägigem Stehen mit stärkster Bromwasserstoffsäure unter Loslösung von 1 Mol. Brommethyl in ein alkalilösliches Additionsproduct übergeht, das »Hydrobromoxycinchen«,  $C_{19}H_{21}BrN_2O$ . Dasselbe spaltet ebenso wie die früher von mir studirten halogenhaltigen Additionsproducte der China-Basen beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff wieder ab. Das so entstehende »Oxycinchen«,  $C_{19}H_{20}N_2O$ , gab nun beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak nicht

das erwartete Amidocinchen, sondern *p*-Amidolepidin,  $C_9H_5N$

$\begin{array}{l} NH_2 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$

In Verfolg dieser auffälligen Spaltung beobachtete ich dann ferner die Bildung von *p*-Methoxy-Lepidin, als ich Chinen mit etwas Essigsäure und Wasser auf  $200^{\circ}$  oder als ich das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz des Chinens mit Wasser auf  $200^{\circ}$  erhitzte. Gleichzeitig entsteht ein leicht lösliches, bisher nicht krystallisirtes, zweites Spaltungsproduct, dessen Untersuchung noch aussteht. Das Chinin erleidet unter denselben Bedingungen keine derartige Zersetzung. Das Cinchen spaltet beim Erhitzen mit wenig Essigsäure und Wasser auf  $200^{\circ}$  reichlich Lepidin ab.

Hydrobromoxycinchen,  $C_{19}H_{21}BrN_2O$ .

50 g krystallisirtes Chinen wurden in 300 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) gelöst, die Lösung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure bei  $-17^{\circ}$  gesättigt und dann vierzehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur in gut schliessender Stöpselflasche stehen ge-

lassen. Da eine Probe sich alsdann klar in überschüssiger, verdünnter Natronlauge löste, so wurde die saure Lösung mit dem gleichen Volum Wasser versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das saure bromwasserstoffsäure Salz des Hydrobromoxycinchens aus. Dasselbe wurde abgesaugt und nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt. War die Lösung concentrirt, so erstarrte dieselbe beim Erkalten zu einem Brei schwefelgelber Kryställchen. Das bei 100° getrocknete Salz schmolz unter Zersetzung zwischen 160—170°. Da dasselbe etwa 2 pCt. Brom weniger enthielt, als der Formel  $C_{19}H_{21}BrN_2O$ , 2HBr entspricht, so wurde die Base durch kohlenensaures Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die bei 100° getrocknete Base wurde analysirt.

0.2290 g Substanz gaben 0.5141 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.

0.279 g Substanz beim Glühen mit Kalk 0.1415 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{21}BrN_2O$
C	61.22	61.12 pCt.
H	5.79	5.63 »
Br	21.59	21.45 »

Das Hydrobromoxycinchen löst sich ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Aether, leichter in Chloroform und ist auch in Benzol und in Essigäther löslich. Es schmilzt unscharf zwischen 180—190°. Das schwefelsäure Salz krystallisirt in gelben, feinen, concentrisch gruppirten Nadelchen.

#### Oxycinchin, $C_{19}H_{20}N_2O$ .

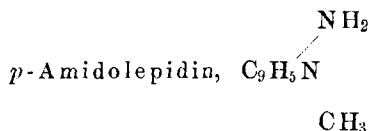
Dasselbe wird dargestellt durch 3- bis 4stündiges Kochen von Hydrobromoxycinchin mit dem gleichen Gewicht Kali und etwa vier Theilen Alkohol. Es wird durch das saure weinsäure Salz gereinigt, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und ähnlich krystallisirt wie das entsprechende Chinensalz. Das Oxycinchin ist eine etwas gelblich gefärbte, amorphe, feste Verbindung, welche unscharf zwischen 100—110° schmilzt. Es löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, ferner wird es von Aether, Benzol, Chloroform aufgenommen; in Ligroin und in heissem Wasser ist es nur wenig löslich. Es konnte bisher aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Die Salze des Oxycinchens sind meistens leicht löslich; das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol. Das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz ist leicht in Wasser löslich; man erhält dasselbe als gelbes, krystallinisches Pulver, wenn man die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Oxycinchens mit alkoholischer Chlorzinklösung versetzt und allmählig Aether hinzufügt. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Salzsäure und 20 Vol. Wasser)

in gelben, schwerlöslichen Blättchen aus. Dasselbe gab, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen:

0.2112 g Substanz lieferten 0.2502 g Kohlensäure und 0.0641 g Wasser.  
0.1970 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0544 g Platin.

	Gefunden	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
C	32.31	32.49 pCt.
H	3.37	3.14 »
Pt	27.61	27.75 »

Ebenso wie das Chinen giebt auch das Oxycinchen bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) Apochinen C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Eine völlig verschiedene Spaltung erleidet das Oxycinchen beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak, dabei bildet sich das bisher unbekannte



Nach der Vorschrift von Merz und Müller (diese Berichte XIX, 2902) wurde zunächst Chlorzinkammoniak dargestellt und 20 g desselben mit 20 g Salmiak und 10 g Oxycinchen in vier Röhren eingeschmolzen und etwa 16 Stunden lang auf 200—210° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgezogen, von ungelöst bleibenden, dunklen Flocken heiss abfiltrirt und das erkaltete alkalische Filtrat acht bis zehnmal mit Aether ausgeschüttelt. Die Base, die nach dem Verdunsten der intensiv blau fluorescirenden, ätherischen Lösung zurückbleibt, wurde durch das leicht krystallisirende, in der Kälte schwer lösliche, hellgelb gefärbte, saure weinsaure Salz gereinigt, durch Soda in Freiheit gesetzt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so das *p*-Amidolepidin in farblosen, schönen Nadeln vom Schmp. 168—170°. Die bei 100° getrocknete Base wurde analysirt.

0.1973 g Substanz gaben 0.5523 g Kohlensäure und 0.1151 g Wasser.

0.1627 g Substanz gaben 26.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Barom.

	Gefunden	Berechnet für	
		Amidocinchen, C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ;	Amidolepidin, C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
C	76.34	78.35	75.95 pCt.
H	6.42	7.22	6.33 »
N	17.94	14.43	17.72 »
		100.00	100.00 pCt.

Das Amidolepidin löst sich leicht in Alkohol und in Chloroform, etwas schwerer in Aether und in heissem Wasser. Es löst sich bei

allmählichem Zusatz von verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe, welche bei Zusatz von überschüssiger Säure verschwindet; die Lösungen zeigen grünliche Fluorescenz.

13 g Oxycinchen lieferten etwa 1 g reines Amidolepidin; ausser demselben liess sich nichts Krystallisirendes isoliren.

Da es mir wünschenswerth erschien, das aus dem Oxycinchen erhaltene Amidoprodukt noch sicherer als einfaches Lepidinderivat zu charakterisiren, so versuchte ich dasselbe in Lepidin überzuführen nach der Methode<sup>1)</sup>, welche P. Friedländer (diese Berichte XXII, 587) für die Ersetzung aromatischer Amidogruppen durch Wasserstoff vorgeschlagen hat.

0.5 g Amidolepidin wurden in 3 ccm concentrirter Salzsäure und 12 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 3.5 ccm einer 10 proc. Natriumnitritlösung versetzt, diese Mischung in eiskalte, verdünnte Natronlauge eingetragen und dann eine alkalische Lösung von 1 g Zinnsalz hinzugefügt. Dabei findet Stickstoffentwicklung statt, es scheidet sich viel eines rothbraunen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in Aether unlöslichen Körpers ab und daneben bildet sich eine nach Chinolin riechende, ölige Base, welche mit Wasserdampf überdestillirt und mit Salzsäure eingedampft etwa 0.1 g weisses, salzsaures Salz hinterliess. Diese flüchtige Base erstarrt mit mässig concentrirter Weinsäurelösung zu einem Krystallbrei. Auch das Pikrat und die salzsaure Platindoppelverbindung stimmen in Löslichkeit und Schmelzpunkt überein mit den entsprechenden Salzen des Lepidins.

#### *p*-Methoxy-Lepidin aus Chinen.

Nach vielfachen unbefriedigenden Versuchen in glatterer Weise aus Chinin, Chinen, Oxycinchen, Hydrobromoxycinchen einfache Lepidinderivate abzuspalten, gelang es mir, aus dem Chinen bessere

<sup>1)</sup> In Gemeinschaft mit Hrn. R. W. Carl habe ich einige Versuche über die Wirkung alkalischer Reductionsmittel auf alkalische Diazobenzollösung angestellt. Wir erhielten nach Friedländer's Verfahren 50—60 pCt. der theoretischen Menge Benzol, daneben beobachteten wir aber noch die Bildung von ca. 10 pCt. Azobenzol. Beim Vermischen kalter, alkalischer Lösungen von Diazobenzolchlorid und arseniger Säure tritt kirschrothe, später rothgelbe Färbung und Gasentwicklung ein. Beim Erwärmen erhielten wir dann aus 10 g Anilin etwa 3 g Benzol, ferner beträchtliche Mengen von Azo-, Hydrazobenzol und von Anilin. Als wir eine mit überschüssigem Natron versetzte Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (2 Mol.) versetzten, war in der Kälte keine nennenswerthe Gasentwicklung zu bemerken, dieselbe trat erst beim Erwärmen ein und es bildeten sich dann in reichlicher Menge Phenylsulfid neben etwas Azobenzol (vgl. auch Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 183).

Ausbeuten von bisher unbekanntem *p*-Methoxylepidin zu erzielen und zwar zunächst aus dem schon früher<sup>1)</sup> beschriebenen salzsauren Chlorzinkdoppelsalz des Chinens.

Je 3 g des Salzes wurden mit 4 ccm Wasser im schwer schmelzbaren Rohr 10—11 Stunden auf 190—200° erhitzt. Die erkalteten Röhren öffneten sich ohne Druck und enthielten dunkles Harz. Der Inhalt wurde in heissem Wasser gelöst, mit Barythydrat übersättigt und anhaltend im Wasserdampfstrom destillirt, bis eine Probe des Destillats mit starker Kalilauge kaum mehr eine Trübung gab. Das Destillat reagirte schwach alkalisch und zeigte intensive, blaue Fluorescenz. Es wurde mit starker Kalilauge versetzt und 3—4 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde die zurückbleibende anfangs ölige, aber bald krystallinisch werdende Base in überschüssiger, heisser Weinsäure-Lösung aufgenommen; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei. Die aus dem weinsauren Salz durch Natronlauge in Freiheit gesetzte und mit Aether extrahirte Base wurde zu weiterer Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und mit einer erkalteten Mischung von 1 Gewichtstheil reiner Schwefelsäure und 10 Gewichtstheilen Alkohol versetzt. Bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure scheidet sich sehr rasch das gut krystallisirte, saure Sulfat ab, während das entsprechende Salz des Chinens unter denselben Bedingungen gelöst bleibt. Das Sulfat wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, durch Alkali zerlegt und die durch Aether extrahirte Base aus verdünntem heissem Weingeist krystallisirt. Man erhält so feine farblose Nadelchen, die Krystallwasser enthalten und unscharf bei 50—52° schmelzen.

0.5329 g lufttrockene Substanz verlor im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0.0477 g Wasser entsprechend 8.95 pCt.

0.1420 g Substanz, zuerst im Vacuum und schliesslich kurze Zeit bei 100° getrocknet, gab 0.3971 g Kohlensäure und 0.0863 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO
C	76.26	76.30 pCt.
H	6.75	6.36 »

Das *p*-Methoxylepidin krystallisirt mit einem Molekül Wasser, welches bei längerem Liegen im Vacuum entweicht (berechnet 9.42, gefunden 8.95 pCt.). Es lässt sich auch aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Das *p*-Methoxylepidin giebt ebenso wie das von Skraup synthetisch dargestellte niedere Homologe, das sogenannte *p*-Chinanisol, in ausserordentlicher Verdünnung noch die Chinin-Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak, nur ist die Färbung etwas mehr bläulich grün

<sup>1)</sup> Comstock und Königs, diese Berichte XVIII, 1225.

und es scheidet sich aus nicht allzu verdünnten Lösungen ein an Berlinerblau erinnernder Niederschlag aus. Auch die Fluorescenzerscheinungen zeigt das *p*-Methoxylepidin ebenso wie Chinin.

Ausser dem schon erwähnten sauren weinsauren und schwefelsauren Salz krystallisiren gut aus ihrer Lösung in heisser, verdünnter Salzsäure das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz in farblosen Nadelchen, die gegen  $245^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen, und das Platindoppelsalz. Das letztere stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, welches sich auch in heissem Wasser nur schwer löst und bei  $236$  bis  $237^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

0.1689 g bei $130-140^{\circ}$ getrocknetes Platinsalz hinterliess 0.0437 g Platin.		
	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$
	Pt 25.87	25.72 pCt.

Aus 16 g salzsaurem Chinen-Chlorzink ( $C_{20}H_{22}N_2O$ ,  $2HCl$ ,  $ZnCl_2 + 2H_2O$ ) erhielt ich 0.9 g reines Methoxylepidin, was einer Ausbeute von etwa 16.5 pCt. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Ausserdem liessen sich aus dem Reactionsproduct etwa 0.25 g einer in Natronlauge löslichen, krystallisirten Base gewinnen, welche mit dem später zu beschreibenden *p*-Oxylepidin identisch zu sein schien. Dieselbe liess sich aus dem Rückstand gewinnen, der bei Destillation des mit Barytwasser übersättigten Röhreninhalts im Dampfstrom zurückgeblieben war. Durch Einleiten von Kohlensäure und wiederholtes Ausschütteln der von kohlen-saurem Baryt, Zinkoxyd etc. heiss filtrirten Flüssigkeit mit Aether, ging die Base in Lösung, welche durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Kohlensäure, Ueberführung in das gut krystallisirte, saure weinsaurer Salz gereinigt, aus Alkohol farblos krystallisirte und unter allmählicher Bräunung bei  $212-220^{\circ}$  schmolz.

Die vom kohlen-sauren Baryt abfiltrirte und mit Aether extrahirte wässrige Lösung enthielt noch ziemlich viel organische Substanz, wahrscheinlich das zweite neben Methoxylepidin entstehende Spaltungsproduct des Chinen. Durch Eindampfen und Ausziehen mit kaltem Alkohol wurde eine nahezu aschenfreie Lösung erhalten, welche stark chlornhaltig war, sich in Wasser sowohl wie in Alkohol leicht, in Aether nicht löste und deren genauere Untersuchung noch aussteht.

Eine bessere Ausbeute an Methoxylepidin, etwa 25 pCt. der theoretischen Menge erhielt ich durch achtstündiges Erhitzen von Chinen mit Wasser und wenig Essigsäure im geschlossenen Rohr auf  $190$  bis  $200^{\circ}$ . 1 g Chinen ( $C_{20}H_{22}N_2O + 2H_2O$ ) lieferte 0.2 g krystallisiertes, saures schwefelsaures Methoxylepidin.

#### *p*-Methoxylepidin aus Chinin.

Da das Cinchonin bei Destillation mit concentrirten Alkalien bekanntlich ausser Chinolin auch Lepidin abspaltet, so liess sich er-

warten, dass auch das Chinin unter denselben Bedingungen ausser dem *p*-Methoxychinolin, welches Butlerow und Wischnegradsky bereits isolirt haben, auch das *p*-Methoxyepidin liefern würde. A. Krakau hat vor 5 Jahren (diese Berichte XVIII, 1934) eine vorläufige Mittheilung publicirt über die Einwirkung von Kali auf die China-Alkaloide bei etwa 200° in einem Strom überhitzten Wasserdampfes; er erwähnt dabei auch, dass er so aus Chinin und Chinidin neben andern Producten eine Base erhalten habe, welche ein bei 52° schmelzendes Hydrat lieferte. Ich habe keine weiteren Angaben darüber finden können und glaubte daher selbst prüfen zu dürfen, ob die von Krakau erwähnte Base, wie es der angegebene Schmelzpunkt erwarten liess, identisch ist mit dem von mir aus Chinen erhaltenen *p*-Methoxyepidin. In der That fand ich denn auch diese Vermuthung bestätigt. Ich erhitzte 40 g Chininsulfat mit 95 g Aetzkali und 45 ccm Wasser in einer eisernen, tubulirten Retorte im Oelbad auf 210—220° und leitete überhitzten Wasserdampf durch die Retorte, solange als das Destillat mit Chlorwasser und Ammoniak noch die grüne Färbung zeigte — im Ganzen etwa 6—7 Stunden. Das übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, durch nochmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus einem auf 120—130° erhitzten Oelbade gereinigt und das mittelst Aether extrahirte und durch festes Kali getrocknete Basengemenge — 14 g aus 90 g Chininsulfat, mit einer erkalteten Mischung von 200 ccm absoluten Alkohols und 10 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das alsbald ausgeschiedene, krystallisirte, farblose Sulfat wurde auf dem Filter abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und durch Alkali zerlegt. Da das so erhaltene Basengemenge nichts Krystallisirtes abscheiden wollte, so wurde dasselbe in Aether aufgenommen, mit festem Kali getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene, weisse Krystallmasse wurde noch zwei Mal aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und gab dann bei Zersetzung mit Alkali eine zunächst ölige, aber sehr bald kryallisirende Base. Dieselbe wurde zuerst aus heissem Wasser und dann aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt. In Aussehen, Schmelzpunkt (50—51° unter vorherigem Sintern) und Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak zeigte die aus Chinin erhaltene Base völlige Uebereinstimmung mit dem aus Chinen dargestellten Methoxyepidin. Die lufttrockene Base enthält ebenfalls ein Molekül Krystallwasser.

0.2025 g Substanz verlor 0.0198 g beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure (gefunden 9.77 pCt. Wasser, berechnet für  $C_{11}H_{11}NO + H_2O$  9.42 pCt).

Das aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Platinsalz dieser Base aus Chinin schmolz gleichzeitig mit dem des Methoxy-

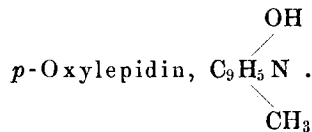
lepidins aus Chinen bei 236—237° unter Zersetzung; beide sind schwer lösliche, orangefelbe, krystallinische Pulver und sind wasserfrei.

0.2024 g Platinsalz der Base aus Chinin hinterliess, bei 130° getrocknet, 0.0520 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	25.69	25.72 pCt.

Aus 90 g Chininsulfat erhielt ich ca. 3 g reines Methoxylepidin. In grösserer Menge scheint also auch hier wie bei Destillation des Cinchonins mit Alkalien das niedere Homologe, die Chinolinbase, zu entstehen.

In dem Rückstande, welcher bei der Destillation des Chinins mit Kalilauge geblieben war, konnte ich nicht unbeträchtliche Mengen einer festen organischen Base nachweisen, welche ähnlich dem Oxychinolin oder Oxylepidin durch Kohlensäure aus ihrer Lösung in fixem Alkali gefällt wurde.



Zur Darstellung desselben wurden 0.6 g reines *p*-Methoxylepidin (aus Chinin) mit 4 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) 3—4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadeln. Eine Probe löste sich klar in überschüssiger Natronlauge. Die mit Wasser versetzte saure Lösung wurde mit überschüssiger Soda versetzt, der entstandene weisse Niederschlag abgesaugt, in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure gefällt. Die abfiltrirte und ausgewaschene Base wurde dann aus 50 procentigem Weingeist krystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Nadelchen schmolzen, bei 100° getrocknet, bei 216—218° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Base bei 130° getrocknet.

0.1829 g Substanz gab 0.5054 g Kohlensäure und 0.0987 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO$
C	75.36	75.47 pCt.
H	5.99	5.66 »

Das *p*-Oxylepidin krystallisirt auch aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Die verdünnte, wässrige Lösung zeigt keine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Das saure, weinsaure Salz krystallisirt gut und ist ziemlich schwer löslich.

Geringe Mengen von Oxylepidin (0.2 g) erhielt ich aus Oxycinchen (aus 5 g) durch Erhitzen mit Chlorzinkchinolin<sup>1)</sup> und einigen

<sup>1)</sup> Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 112.



Tropfen Wasser auf 210—220°, sowie auch beim Erhitzen von salzsaurem Chlorzinkoxycinchen mit wenig Wasser auf 200°.

Die Bildung geringer Mengen von Oxylepidin neben Methoxylepidin aus salzsaurem Chlorzinkchinen ist schon oben erwähnt worden.

#### Lepidin aus Cinchen.

Ebenso wie das Chinen lässt sich auch das Cinchen spalten, wenn man 4 g desselben mit 2 ccm 50 procentiger Essigsäure und 8 ccm Wasser im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf, Ausschütteln des Destillats mit Aether und Behandlung des Aetherrückstandes mit alkoholischer Schwefelsäure wurden 0.8 g krystallisirtes Lepidinsulfat (Schmelzp. 220—222°) erhalten. Da sich ferner noch 1 g unverändertes Cinchen rein wiedergewinnen liess, so entspricht die genannte Ausbeute nahezu 31 pCt. der Theorie.

Das aus Cinchen gebildete Lepidinsulfat wurde zu weiterer Identificirung noch in das Pikrat und in das Platindoppelsalz übergeführt, welche beide in Löslichkeit und Schmelzpunkt befriedigende Uebereinstimmung mit den entsprechenden Salzen des Lepidins zeigten.

Das Platinsalz krystallisirte aus heisser verdünnter Salzsäure in langen, feinen, gelbrothen Nadeln (Schmelzpunkt ca. 233°) mit zwei Molekülen Krystallwasser. Denselben Krystallwassergehalt fanden auch Hoogewerff und van Dorp (Rec. des trav. chim. II, 7) bei einem Platinsalz, welches aus sorgfältig gereinigtem Lepidin dargestellt worden war.

0.1598 g lufttrockenes Salz verlor bei 120—130° 0.008 g und hinterliess beim Glühen 0.0427 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	5.01	4.92 pCt.
Pt	26.72	26.58 »

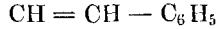
Die genauere Untersuchung des neben Lepidin aus Cinchen entstehenden Spaltungsproductes möchte ich mir vorbehalten. Es wäre daher auch voreilig, jetzt schon weitgehende Schlüsse aus dieser Abspaltung von Lepidin und Methoxylepidin aus Cinchen und Chinen ziehen zu wollen.

Indessen sei bemerkt, dass, während Chinen beim Erhitzen mit stark verdünnter Essigsäure auf 200° etwa 25 pCt. der theoretisch möglichen Menge Methoxylepidin lieferte, das Chinin unter denselben Bedingungen nur Spuren davon ergab.

Ebenso hatten sich aus einfach salzsaurem Cinchonin, nach achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf 210—220°, ausser etwas Ammoniak, nur Spuren von Lepidin gebildet. In beiden Fällen hatten

sich nur ausserordentlich geringe Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger, organischer Basen gebildet.

Eine ähnliche Spaltung dagegen wie beim Cinchen und Chinen trat ein, als ich reines krystallisiertes Benzylidenlepidin



(0.5 g) mit 1 cem 50 procentiger Essigsäure und 3 cem Wasser im Einschmelzrohr auf 200° erhitzte. Mit Leichtigkeit liessen sich ziemlich beträchtliche Mengen von Lepidin (durch Destillation mit Wasserdampf und Ueberführung in das saure Sulfat) sowie von Bittermandelöl (durch Geruch und Darstellung des Phenylhydrazons) nachweisen. Der grösste Theil des Benzylidenlepidins war allerdings unangegriffen, was wohl der geringen Löslichkeit dieser Base in der angewandten verdünnten Essigsäure zuzuschreiben ist.

Man könnte hiernach versucht sein anzunehmen, dass im Chinen und Cinchen, ähnlich wie im Benzylidenlepidin die beiden dem Chinolinrest zunächst befindlichen Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} - \text{CH} = \text{CH} -$ , ferner dass im Chinin und Cinchonin an diese beiden Kohlenstoffatome ein Atom Wasserstoff und ein Hydroxyl angelagert ist und dass diese beiden Pflanzenbasen aus diesem Grunde so viel schwerer gespalten werden als ihre »Anhydrobasen« Chinen und Cinchen.

Eine zweite von der oben mitgetheilten Spaltung gänzlich verschiedene Zersetzung erleiden diese Anhydrobasen bekanntlich bei längerem Kochen<sup>1)</sup> mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49), indem sie unter Lostrennung von 1 Molekül Ammoniak und Aufnahme von 1 Molekül Wasser zu etwa 40 pCt. in Apochinen und Apocinchen übergehen, während Chinin und Cinchonin unter diesen Bedingungen kein Ammoniak abspalten. In diesen beiden Fällen, beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure wie beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure beweisen also das Cinchen und das Chinen eine viel grössere Reactionsfähigkeit als wie die correspondirenden Pflanzenbasen — eine Verschiedenheit des Verhaltens, welche durch obige Annahme allein noch nicht genügend erklärt wird.

Andererseits zeichnen sich auch das Apocinchen und Apochinen vor dem Cinchen und Chinen durch sehr viel grössere Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak liefert das entmethyilirte Chinen oder Oxycinchen Amidolepidin, während das Apochinen,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}(\text{OH})\text{NO}$ , keine nachweisbaren Mengen davon bildet, sondern durch normal verlaufenden Austausch von einem Hydroxyl gegen die Amidogruppe in das später zu beschreibende Apochinenamid (Schmelzpunkt 226—228°)  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}(\text{NH}_2)\text{NO}$  übergeht.

<sup>1)</sup> Comstock und Königs, diese Berichte XX, 2686 Anmerk.

Das Lepidin ist bekanntlich zuerst von Greville Williams erhalten worden bei Destillation von Cinchonin mit Kali. Aus den Nebenproducten der Cinchoninsäure, des Oxydationsproductes des Cinchonins, erhielten Comstock und ich durch Behandlung mit Bromwasser etwa 5 pCt. von Tribromoxylepidin,  $C_{10}H_6Br_3ON$ , welches wir durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und darauf folgende Reduction mittelst Jodwasserstoff-Eisessig bei  $240^{\circ}$  in Lepidin überführen konnten.

Es bedarf wohl keiner ausführlicheren Begründung, dass das Amido-, Methoxy- und Oxylepidin, welches ich aus dem Oxycinchen, dem Chinin und Chinen erhalten habe, in der Parastellung substituirte Lepidinderivate sind, da ja das Chinin selbst nach Skraup's Versuchen als ein Derivat des *p*-Methoxylepidins betrachtet werden muss.

Bei den vorstehend mitgetheilten Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit grossem Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich demselben herzlichen Dank sage.

München, 12. August 1890.

#### 425. Albert Busch und W. Koenigs: Ueber einige Substitutionsproducte des Lepidins.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem der Eine <sup>1)</sup> von uns aus dem Chinin Verbindungen erhalten hatte, welche die Zusammensetzung einfacher Substitutionsproducte des Lepidins besitzen, haben wir die Darstellung derselben aus dem Lepidin in Angriff genommen. Dieselben mussten der nämlichen Reihe angehören wie das Oxydationsproduct des Chinins, die Chininsäure, für welche Skraup <sup>2)</sup> die Parastellung der Methoxylgruppe nachgewiesen hat. Die meisten Chancen für die Gewinnung von Parasubstitutionsproducten des Lepidins schien nach den bei der Cinchoninsäure <sup>3)</sup> und dem Chinolin <sup>4)</sup> gemachten Erfahrungen die

<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte IV, 695.

<sup>3)</sup> Weidel, Wiener Monatshefte II, 565.

<sup>4)</sup> Georgievics, Wiener Monatshefte VIII, 577.