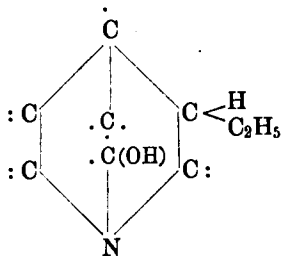


242. W. v. Miller und Rohde: Zur Constitution des Cinchonins.

[II. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

In unserer ersten Mittheilung über das Cinchonin<sup>1)</sup> sprachen wir die Ansicht aus, dass der sogen. 2. Hälfte der Chinaalkaloide die Constitution



zukomme. Mit dieser Formel liess sich unter anderem die Bildung des Methylcinchonins aus dem Jodmethylat des Cinchonins durch Hydrolyse<sup>2)</sup> in einfacher Weise erklären. Der Carbonylsauerstoff, der bei dieser Spaltung zur Ausbildung kommen musste, könnte mit Leichtigkeit durch Ueberführung der betreffenden Körper in Hydrazone nachgewiesen werden.

Begreiflicher Weise versuchten wir nun alsbald diese hydrolytische Aufspaltung beim Cinchonin selbst und es gelang uns dies mit unerwarteter Leichtigkeit. Als Fingerzeig diente uns hierbei eine Beobachtung, die wir in der vorigen Abhandlung nur kurz in einer Fussnote erwähnt haben und nach der das Cinchonin unter den gleichen Bedingungen wie das Methylcinchonin behandelt zwar kein Hydrazone lieferte, aber bei vielstündigem Erhitzen auf 100° unter tiefgreifender Veränderung ein Reactionsproduct gab, in dem nach allen Reactionen ein Hydrazone vorhanden sein musste.

Wir erklärten uns das so, dass die Essigsäure des Reactionsgemisches bei längerer Einwirkung eine Hydrolyse des Cinchonins bewirkte, dessen Aufspaltungsproduct dann mit dem gleichzeitig anwesenden Phenylhydrazin ein Hydrazone bildete. Wir versuchten daher die Aufspaltung mit Essigsäure allein und zwar in folgender Weise:

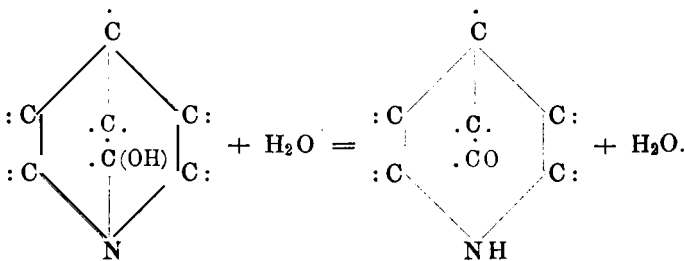
2 Portionen Cinchonin von je 75 g wurden 24 Stunden lang in einer Lösung von je 150 g 50 proc. Essigsäure und 900 g Wasser im Schwefelsäurebade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt (Temperatur des Bades ca. 105°). Die erhaltenen, röthlichbraunen, klaren Flüssig-

<sup>1)</sup> Siehe letztes Heft.

<sup>2)</sup> loc. cit.

keiten wurden nach dem Erkalten vereinigt, mit Alkali übersättigt und das hierbei ausfallende dicke bräunliche Oel mit viel Aether ausgeschüttelt. Das unveränderte Cinchonin blieb hierbei zurück und konnte durch Filtration getrennt werden. Es betrug nach dem Auswaschen mit Aether 6.5 g. Die ätherische Lösung des Oeles wurde über Soda getrocknet und der Aether dann so weit wie möglich auf dem Wasserbade abdestillirt. Hierbei hinterblieben nicht weniger wie 141 g eines in Aussehen und Consistenz dem Methylchinin<sup>1)</sup> und Methylchinidin<sup>2)</sup> entsprechenden Oeles; die Umwandlung des Cinchonins war also eine fast vollständige. Wir haben das Oel, da es uns noch kein reines Product zu sein schien, noch nicht analysirt, dennoch können wir schon jetzt mit Sicherheit sagen, dass dasselbe das erwartete hydrolytische Spaltungsproduct des Cinchonins war.

Mit Diazobenzolsulfosäure und einigen Tropfen Alkali färbte es sich beim Stehen prachtvoll purpurn; in alkoholischer Lösung einige Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd erwärmt, gab es einen Silber Spiegel und mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bildet es beim Erwärmen ein Hydrazon. Es zeigt demnach ein Verhalten, wie wir es beim Methylcinchonin beobachtet haben. Ausser dem Carbonylsauerstoff, der da wie dort solches Verhalten bedingt, musste aber in dem vorliegenden Spaltungsproduct auch noch eine Imidgruppe vorhanden sein, wie nachfolgendes Bild es verlangt:



Diese Imidgruppe konnten wir nachweisen, indem es gelang, durch Methylierung zum Methylcinchonin zu kommen.

Zur Durchführung der Methylierung wurden 20 g des Spaltungsproductes in 200 g Aether gelöst, die etwas trübe Lösung filtrirt und nun mit 100 g einer 10 proc. Sodalösung versetzt. Man giebt jetzt die berechnete Menge Jodmethyl (10 g) hinzu, wobei sich die ätherische Schicht trübt, und schüttelt die Mischung einige Stunden kräftig durch. Der Inhalt der Flasche zeigt nun eine gelbe, schwach trübe, ätherische Lösung, welche das gewünschte Reactionsproduct enthält, darunter befindet sich eine klare wässrige Schicht und auf dem Boden ziem-

1) Claus und Mallmann, diese Berichte 14, 79.

2) Claus, Ann. d. Chem. 269, 234.

lich reichliche Mengen eines braunen Oeles, das als vorläufig unbekanntes Nebenproduct auftritt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und zur Verdunstung gestellt. Es hinterblieben hierbei im Durchschnitt 13 g einer bräunlichgelben klebrigen Krystallmasse, während die Menge des Oeles am Boden der Flasche nach dem Trocknen etwa 4.5 g wog.

Das klebrige Krystallisat aus der ätherischen Lösung besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Methylcinchonin und dessen Jodmethylat, ausserdem aber sind noch Schmierer beigemischt. Um das Methylcinchonin zu isoliren, erwärmt man das Ganze mit wenig trockenem Aether, wobei das Methylcinchonin und die Schmierer in Lösung gehen, während das Jodmethylat zum Theil zurückbleibt. Was davon in die ätherische Lösung gegangen ist, fällt zum Theil beim Erkalten derselben wieder aus. Das Filtrat hiervon verdunstet und wieder in wenig warmem Aether gelöst, liefert bei öfterer Wiederholung der obigen Procedur endlich ein von Jodmethylat freies Methylcinchonin. Die Schmierer werden durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether entfernt und bleiben in den Mutterlaugen zurück. Die Ausbeute an reinem Methylcinchonin beträgt etwa 7 g. Da die beschriebene Reinigungsmethode aber ziemlich verlustvoll ist, so dürfte die wirklich gebildete Menge von Methylcinchonin erheblich grösser sein. Identificirt wurde das Methylcinchonin durch seinen Schmelzpunkt (74—75°) und seine übrigen Eigenschaften; ausserdem durch Ueberführung in das Jodmethylat<sup>1)</sup> und endlich in sein Hydrazon<sup>2)</sup>.

Das weitere Studium dieses Spaltungsproductes aus Cinchonin sowie der aus Chinin u. s. w. erhaltenen ist im Gange.

#### 243. W. v. Miller und J. Plöchl: Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

In unserer Abhandlung über »Schiff'sche Basen«<sup>3)</sup> konnten wir die merkwürdige Thatsache constatiren, dass die Anilverbindungen in Bezug auf ihr Blausäureanlagerungsvermögen sich wesentlich von den Oximen und Hydrazonen unterscheiden, obwohl diesen die nämliche Kohlenstoffstickstoffgruppe mit Doppelbindung eigen ist.

<sup>1)</sup> Claus und Müller, diese Berichte 13, 2293.

<sup>2)</sup> v. Miller und Rohde, diese Berichte 27.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2020.