

Polymeres Salicylaldehydphenylhydrazon.

Beim dreistündigen Erwärmen von Salicylaldehydphenylhydrazon mit dem Fünffachen der molecularen Menge Kali, das in 50 pCt. Alkohol von einer zweiprocentigen Lösung gelöst war, tritt Bildung eines polymeren Salicylaldehydphenylhydrazon ein. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure gefällt, filtrirt, die getrocknete Masse mit Alkohol vor Entfernung unveränderten Hydrazons ausgekocht, und der Rückstand aus Nitrobenzol krystallisirt. Die hierbei entstehenden monoklinen Krystalle schmelzen bei 265°. Sie sind ausserordentlich schwer verbrennbar, wie dies bei Hydrazonen schon anderseitig beobachtet ist.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{12}N_2O)_2$.

Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » » 72.93, 72.82, 74.36, » 5.48, 5.57, 5.92, » 13.39, 13.27.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Anilin als Lösungsmittel ergab die Werthe 406, 397, 384. Also hat sich der Körper aus zwei Molekülen Salicylaldehydphenylhydrazon (Moleculargröße 212) gebildet.

Eine Reihe von Derivaten der Nitrosalicylaldehydphenylhydrazone ist dargestellt worden; über sie soll später berichtet werden; auch steht eine weitere Untersuchung des Polymeren noch aus.

Greifswald, Universitäts-Laboratorium.

430. W. Koenigs und J. Hoerlin: Ueber das Cinchotin oder Hydrocinchonin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemisch. Laborat. der kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Vor Kurzem¹⁾ äusserte ich die Vermuthung, dass einige Verbindungen, welche nur in verhältnissmässig geringen Mengen aus dem Cinchonin gewonnen werden konnten, wie z. B. das Cincholoipon und das Dihydrocinchonin ihre Entstehung einer Beimengung von Cinchotin oder Hydrocinchonin verdanken.

Die Liebenswürdigkeit zweier hervorragender Fachgenossen hat mich nunmehr in den Stand gesetzt, diese Vermuthung zu prüfen und durch weitere Versuche zu stützen, indem Hr. Dr. C. Forst im Laboratorium von Hrn. Prof. Koerner in Mailand reines Cinchotin darstellte, welches zu den folgenden Versuchen diente. Dasselbe stellte weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 268° dar und wurde in

¹⁾ Diese Berichte 27, 1504.

verdünnter kalter schwefelsaurer Lösung von Permanganat erst nach längerem Stehen angegriffen, während die Gegenwart von Cinchonin sich bekanntlich durch momentane Entfärbung zu erkennen giebt.

Durch successive Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor und mit alkoholischem Kali konnten wir das Cinchotin in dasselbe Dihydrocinchen überführen, welches ich aus den Mutterlaugen des Apocinchens isolirt habe.

Bei Oxydation des Cinchotins mit Chromsäure entsteht nach Versuchen von Hrn. Karl Bernhart ausser Cinchoninsäure, deren Bildung schon von Forst und Böhringer¹⁾ constatirt worden ist, in reichlicher Menge das Cincholoipon von Skraup. Hr. Prof. Skraup theilt mir freundlichst mit, dass er die Oxydation von reinem cinchotinfreiem Cinchonin in Angriff genommen habe, um zu prüfen, ob dabei ebenso wie aus dem früher von ihm verwandten käuflichen Cinchonin Cincholoipon entsteht.

Cinchotinchlorid, $C_{19}H_{23}ClN_2$.

1.3 Theile fein gepulvertes Phosphorpentachlorid wird mit trockenem Chloroform übergossen und dazu allmählich eine 1—2 procentige Lösung von 1 Theil einfach-salzsauerm Cinchotin, welches bei 110° getrocknet war, in Chloroform hinzugegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die anfangs ausgeschiedenen festen Theile vollständig ölig geworden sind, und bis eine Probe der in passender Weise abgeschiedenen Base sich klar in wenig Aether löst. Nach dem Erkalten und längerem Stehen verwandelt sich das Oel grösstentheils in eine weisse krystallinische Masse. Man giesst in den Kolben Eiswasser zur Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen, hebt die wässrige Lösung, welche das salzsaure Cinchotinchlorid enthält, ab, fällt mit Ammoniak, extrahirt die Base mit Aether und reinigt sie durch Ueberführung in das gut krystallisirte einfachbromwasserstoffsaurer Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, während das entsprechende Salz der ursprünglichen Base leicht löslich ist.

Das Cinchotinchlorid krystallisirt sehr schön aus Aether, es schmilzt unscharf gegen $85—87^{\circ}$. Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Alkohol und Benzol wird es von Ligroin und von Wasser aufgenommen. Die im Vacuum-Exsiccator getrocknete Base enthielt 11.51 pCt. Chlor (berechnet für $C_{19}H_{23}ClN_2$ 11.29 pCt.).

Dihydrocinchen, $C_{19}H_{22}N_2$.

Das Cinchotinchlorid wird mit dem gleichen Gewicht Kali und 4—5 Theilen abs. Alkohol — ca. 36 Stunden — unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe der Base kaum mehr Halogen enthält. Das durch Abspaltung von Salzsäure entstandene Dihydrocinchen wird

¹⁾ Diese Berichte 15, 520.

durch das schwer lösliche krystallisirte saure Tartrat gereinigt. Die aus letzterem in Freiheit gesetzte Base wird durch Umkrystallisiren aus Aether und aus 50 procentigem Methylalkohol in schönen weissen Blättchen erhalten, die bei 145° schmelzen. Die bei 110° getrocknete Base wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{23}N_2$.

Procente: C 82.01, H 7.91.

Gef. » » 81.66, » 8.36.

Das aus Alkohol krystallisirte schwer lösliche Pikrat schmolz bei 195° Da die Base sich ferner durch Erhitzen mit wässriger Phosphorsäure-Lösung auf 170—180° in Cincholoipon und Lepidin spalten lässt, so kann die Identität derselben mit dem neulich von mir beschriebenen Dihydrocinchen aus käuflichem Cinchonin wohl als sicher festgestellt gelten.

Oxydation des Cinchotins.

Hr. Bernhart oxydirte 10 g reines Cinchotin in derselben Weise mit schwefelsaurer Chromsäurelösung, wie es früher¹⁾ für das Cinchonin und Cinchen angegeben wurde. Das Oxydationsproduct wurde mit überschüssigem Barytwasser gekocht und darauf mit Kohlensäure behandelt, das Filtrat mit Kupfervitriol erwärmt, vom ausgeschiedenen cinchoninsauren Kupfer und Baryumsulfat filtrirt, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, die Schwefelsäure durch Baryt und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat zur Trockne verdampft und dann mit wenig absolutem Alkohol kalt ausgezogen, hinterliess etwa 2.3 g noch nicht völlig reines Cincholoipon. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wurde dasselbe als farblose, kaum mehr aschehaltige, krystallinische Masse erhalten, welche bei 236° unter Zersetzung schmolz. Das gut krystallisirte salzsaure Salz zeigte den Schmelzpunkt 198—200°, das Golddoppelsalz, schöne gelbe Nadeln, schmolz unter Zersetzung bei 203° und enthielt nach dem Trocknen bei 100° 38.41 pCt. Gold (berechnet für $C_9H_{17}NO_2$, $HAuCl_3$ 38.51 pCt.).

Die alkoholische Mutterlauge des Cincholoipons enthielt ziemlich viel Baryum, indessen gelang es bisher nicht, die darin enthaltene Säure in krystallisirtem Zustand zu isoliren. Das aus der baryumhaltigen alkoholischen Mutterlauge durch Fällen mit Schwefelsäure und Behandlung mit Bleicarbonat dargestellte Bleisalz war bis auf wenige schmutzige Flocken in kaltem absoluten Alkohol leicht löslich. Es schien sich demnach keine Cincholoiponsäure gebildet zu haben, welche nach Skraup ein in Alkohol schwer lösliches Bleisalz bildet.

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 12, 97. Comstock und Koenigs, diese Berichte 17, 1991.