

die Ester von zweibasischen Säuren gebildet werden; die Bildung eines beständigen γ -gebromten Esters, wie sie von Roeder angenommen worden war, ist danach überhaupt nicht zu erwarten.

Bei dem aus Natriumisobernsteinsäureester und Aethylenbromid erhaltenen γ -Bromäthylisobernsteinsäureester, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, liegen die Verhältnisse ganz anders. Er enthält kein durch Natrium austauschbares Wasserstoffatom mehr, da hier das letzte Methylenwasserstoffatom des Malonsäureesters durch die Methylgruppe ersetzt ist. Daher erklärt sich seine Beständigkeit.

Die Vinaconsäure ist daher aufzufassen als eine Trime-thylendicarbonensäure.

Zu dem gleichen Schluss führen auch noch andere Betrachtungen über den Verlauf der Reaction zwischen Natriummalonsäureester und Propylenbromid und über die Constitution einer von mir aus der Methylvinaconsäure durch trockne Destillation erhaltenen einbasischen Säure. Ich werde auf die ganze Frage und auf die genauere Charakterisirung der von mir erhaltenen Verbindungen ausführlicher zurückkommen in einer demnächst erscheinenden grösseren Ab-handlung in Liebig's Annalen.

Die in vorstehender Notiz veröffentlichten Beobachtungen stammen theils aus des Verfassers Dissertation (Strassburg 1887), theils aus seiner ungedruckten Habilitationsschrift (Strassburg 1892). Die ursprüngliche Anregung zur Erforschung der zwischen Isobernsteinsäureester und Aethylenbromid, sowie zwischen Malonsäureester und Propylenbromid stattfindenden Reactionen verdankt Verfasser seinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Fittig, welchem er hierfür zu grossem Danke verpflichtet ist.

2. Z. d. H. Skraup: Ueber das Cinchotenin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Cinchotenin heisst nach Caventou und Willm das Oxydations-product des Cinchonins, welches durch vorsichtige Einwirkung von Permanganat entsteht und von welchem ich vor vielen Jahren gezeigt habe, dass es nach der Formelgleichung:



also unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Ameisensäure, gebildet wird. Später haben Vortmann und ich ganz Aehnliches beim Chinin und Cinchonidin, Forst und Böhringer beim Chinidin nach-

gewiesen, so dass in allen vier der bekannteren Chinaalkaloïde, weil sie bei der Oxydation Ameisensäure und die »Tenine« liefern, ein besonders exponirtes Kohlenstoffatom angenommen werden muss.

Eine Erklärung dieser Reaction ist bisher nicht aufgefunden worden. Verschiedene Arbeiten, die in der letzten Zeit im hiesigen Institute von den HHrn. v. Bucher, Fortner, Pum, Ratz und mir ausgeführt worden sind, dürften über diese eigenthümlichen Beziehungen von Cinchonin, Chinin u. s. w. zu Cinchotenin, Chitenin u. s. w. Aufschluss bringen und unsere Kenntniss über die Constitution der Chinaalkaloïde in einigen Punkten ergänzen.

Vorausgeschickt sei, dass erst durch den Nachweis, den v. Konek und ich erbracht haben, dass nämlich Cinchonin, Chinin u. s. w. in der That zweifach tertiäre Basen sind, wie wohl fast allgemein angenommen worden ist, ohne dass aber bis zu unseren Versuchen irgend ein stricter Nachweis vorgelegen wäre, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe sicher wurde, denn wenn z. B. das Cinchonin tertiär-secundär, kann seine Fähigkeit, Wasserstoff gegen Acyle austauschen zu können, durchaus nicht als Beweis für eine Hydroxylgruppe gelten.

Es ist nun der Nachweis gelungen, dass diese Hydroxylgruppe unverändert bleibt, wenn das Cinchonin in Cinchotenin übergeht.

Cinchonin geht mit Benzoylchlorid behandelt in das gut krystallisirte salzsaure Salz des Benzoylcinchonins über. Dieses mit Kaliumpermanganat oxydirt giebt ein Benzoylcinchotenin, das in Alkalien ebenso wie das Cinchotenin und ohne Veränderung löslich ist, Metallverbindungen liefert und verseift in Benzoësäure und Cinchotenin zerfällt. Daraus geht hervor, dass die aus dem Cinchonin herübergekommene Hydroxylgruppe bei der Bildung von Metallderivaten des Cinchotenins nicht fungirt, dessen schwach saure Eigenschaften also von einem anderen Atomcomplex herrühren müssen. Andere Versuche zeigten, dass diese Atomgruppe ein Carboxyl ist.

v. Bucher hat gefunden, dass sich Chitenin mit Salzsäure und Alkohol sehr leicht esterificirt; dasselbe hat Ratz beim Cinchotenin constatirt. Die Ester sind ziemlich beständig, verseift liefern sie Chitenin bezw. Cinchotenin. Hierdurch schon wird es sehr wahrscheinlich, dass die Tenine Carboxylderivate sind.

Ganz zweifellos wurde es beim Cinchotenin in Folge seines Verhaltens gegen Phosphorpentachlorid. Das Reactionsproduct setzt sich mit Wasser, bezw. verdünntem Ammoniak wieder in Cinchotenin, mit Alkohol in denselben Aethylester um, der direct mit Salzsäure und Alkohol entsteht.

Durch secundäre Prozesse und wohl in Folge energischerer Einwirkung des Pentachlorids können in Wasser nicht lösliche chlorhaltige Producte entstehen. Sie krystallisiren nicht und ihre Bildung hängt von noch nicht festgestellten Bedingungen ab. Der Zufall

wollte es, dass sie gerade beim ersten Versuche in erheblicher Menge aufgetreten sind und hat dieser Umstand lange Zeit irre geführt.

Im Cinchotenin ist also neben einer Hydroxylgruppe, die schon im Cinchonin vorhanden ist, eine Carboxylgruppe enthalten; letztere muss aus einem Rest entstanden sein, der nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Von letzterem kann vorerst behauptet werden, dass er mit dem Stickstoff in näherer Verbindung nicht steht, denn sowohl das Chitenin wie das Cinchotenin sind ebenso zweifach tertiär wie Chinin und Cinchonin. Mit den »Teninen« war dieser Nachweis nicht zu bringen, da die Verbindungen, die sie mit Alkyljodiden geben, sehr schlecht krystallisiren. Leicht fassbare Producte geben aber ihre Aethylester. Der des Chitenins gab ein ungefärbtes Monojodäthyladditionsproduct, der des Cinchotenins ein ebensolches, ausserdem aber noch eine gelbgefärbte Verbindung mit 2 Molekülen Jodäthyl und alle erwiesen sich gegen Alkalicarbonat unempfindlich, sind also quaternäre Jodide.

Aus dem Verhalten der Tenine gegen Jodwasserstoff lassen sich betreffend ihre Carboxylgruppe bestimtere Schlüsse ziehen.

Cinchonin, Chinin u. s. w. nehmen bekanntlich Halogenwasserstoff ziemlich leicht auf und spalten ihn unter Bildung der Ausgangssubstanz oder doch isomerer Basen wieder ab, sie besitzen also eine Aethylenbindung.

Chitenin und Cinchotenin hingegen vermögen Jodwasserstoff, der sonst am leichtesten aufgenommen wird, nicht zu addiren, die Bildung eines Carboxyls unter gleichzeitiger Abspaltung einer Methylgruppe steht also in directem Zusammenhang mit dem Erlöschen der Additionsfähigkeit.

Alle diese Beobachtungen lassen sich einfach durch die Annahme erklären, Cinchonin u. s. w. enthält als Seitenkette eine Vinylgruppe, welche bei den additionellen Reactionen fungirt und welche durch das Permanganat an der Stelle der Aethylenbindung in Carboxyl und Ameisensäure zerlegt wird.

Zur Annahme einer Vinylgruppe gelangt man auch noch auf Grund anderer Versuche.

Im Sommer d. J. hat W. Königs mitgetheilt, dass Cinchonin etc. bei verschiedenen Reactionen ihre sogenannte zweite Hälfte in Form des Merochinens, $C_9H_{15}NO_2$ abspalten, welches um 2 H ärmer ist als das Cincholoipon, welches ich bei analogen Processen isolirt habe. Dass letzteres in der That kein Oxydationsproduct des Cinchonins, sondern des beigemengten Cinchotins ist, geht aus den einwandfreien Argumenten Königs' hervor, überdies habe ich ganz reines Cinchonin oxydirt, und das Cincholoipon nicht auffinden können.

Nach meinen älteren Untersuchungen ist das Cincholoipon ein vollständig hydrirtes Pyridinderivat, das Merochinen ist nach Königs ein nicht ganz gesättigtes.

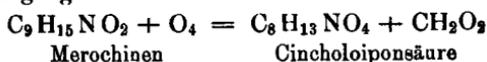
Da ich nun neben dem Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$, beim Oxydiren des käuflichen Cinchonins auch die kohlenstoffärmere Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$, isolirt hatte, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren sonstigen Reactionen auch ein ganz gesättigtes Pyridinderivat sein muss, war mir ihre Abstammung oder ihre Zusammensetzung verdächtig geworden. Dass das Merochinen, welches in Folge seiner Darstellung mit Chromsäure, gegen Oxydationsmittel doch leidlich beständig sein muss in einer Seitenkette ungesättigt sei, war von vornherein sehr unwahrscheinlich, näher lag die Annahme, es sei im Kern nicht vollständig hydrirt, und im letzteren Falle lag die Alternative: wenn die Cincholoiponsäure ein Abkömmling des Cinchonins d. h. ein niederes Oxydationsproduct des Merochinens ist, muss sie auch ungesättigt, d. i. ihre bisherige Formel unrichtig sein, oder wenn sie gesättigt ist, stammt sie wie das Cincholoipon aus dem Cinchotin.

Die Zugehörigkeit der Cincholoiponsäure zum Cinchonin wurde aber neuerdings dadurch sicher gestellt, dass sie bei der Oxydation von im Wege des Bisulfats sehr oft umkrystallisirten Materials, und dass sie weiter auch durch Oxydation des Cinchotenins in relativ recht guten Ausbeuten erhalten wurde.

Neuerliche Analysen der Cincholoiponsäure, ihrer Salzsäureverbindung und ihres Aethylesters haben aber auch gezeigt, dass sie ganz bestimmt die bisherige Formel $C_8H_{13}NO_4$ besitzt. Da sie sich mit Alkohol und Salzsäure sehr leicht esterificirt und sich dabei als zweibasisch erweist, da sie mit Quecksilberacetat erhitzt, Pyridinbasen liefert, so kann im Zusammenhang mit ihrem früher schon beschriebenen Verhalten für sie die Constitution eines methyilirten dicarboxyilirten Piperidins mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthet werden. Jedenfalls ist diese ihre Constitution in ganz demselben Maasse sicher wie die des Merochinens und Cincholoipons.

Und wenn nun die ganz gesättigte Cincholoiponsäure, was direct allerdings noch nicht erprobt worden ist, aus dem Zusammenhang der Thatsachen aber ganz zweifellos wird, durch Abbau aus dem partiell ungesättigten Merochin entsteht, so kann dies nur derart möglich sein, dass das Merochinen im Kern gesättigt ist, aber eine ungesättigte Seitenkette hat, und durch einen Schluss, der jetzt keiner weiteren Auseinandersetzung braucht, gelangt man dazu, im Merochinen eine Vinylgruppe anzunehmen.

Der Uebergang:



ist ganz analog der Oxydation von Cinchonin zu Cinchotin.

Die Beziehung zwischen Cinchonin und dem Cinchotin, dem Cinchonidin, Chinin etc. und ihren um 2 H reicheren Hydroderivaten, die in den käuflichen Basen enthalten sind, würde sich also dahin redu-

ciren, dass die einen Vinyl, die anderen Aethylverbindungen sind. Und in der That vermag Cinchotin, das von Kaliumpermanganat ungleich dem Cinchonin sehr schwer angegriffen wird, Jodwasserstoff nicht zu addiren, während Cinchonin sehr leicht addirt.

Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst in den »Monatsheften«. Ihr seien die weiteren theoretischen Beobachtungen, die sich für die Constitution der Chinaalkaloide ergeben, vorbehalten.

G r a z, den 30. December 1894.

3. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Camphoronsäure und ihrer optischen Isomeren.

(Eingeg. am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Ueber die gewöhnliche Camphoronsäure weiss man, dass sie optisch activ und zwar linksdrehend ist¹⁾, aber die Grösse der Drehung ist meines Wissens noch nicht bestimmt worden. Wegen der Darstellung ihrer optischen Antipode und der racemischen Verbindung beider habe ich diese Messung vorgenommen, in einem für weisses Licht eingerichteten Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch. Das Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = -26.9$ in 10 procentiger wässriger Lösung bei 19.5° gefunden. Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ergab Folgendes: 100 g Wasser lösen bei 20° 16.9 g der Camphoronsäure.

Die angewandte Camphoronsäure, die nach Obigem *l*-Camphoronsäure zu benennen ist, war in gewöhnlicher Weise aus dem syrupösen Rückstande nach der Oxydation des gewöhnlichen Camphers erhalten und zweimal aus Wasser umkrystallisirt, wonach ihr Schmelzpunkt constant wurde. Nachdem wurde sie 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Da der Schmelzpunkt der reinen dreibasischen Camphoronsäure, $C_6H_{11}(COOH)_3$, meistens zu niedrig angegeben wird, mögen einige Beobachtungen hierüber mitgetheilt werden.

Die Constanz des Schmelzens hängt viel von den Bedingungen ab, unter denen die Operation vorgenommen wird, da die Camphoronsäure bekanntlich bei höherer Temperatur Veränderungen erleidet. Meistens wird der Schmelzpunkt zu $154\text{--}156^\circ$ gefunden; bei sehr raschem Erwärmen kann er sogar auf 162° steigen. Um einen Vergleich mit der unten beschriebenen *d*-Camphoronsäure zu ermöglichen, wurde immer in folgender Weise operirt. Die im Capillarrohr befindliche, fest eingedrückte Säure wurde erst in das auf 140° vor-

¹⁾ Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden, S. 396.