

verwandelt, welche zunächst mit Dampf behandelt wurde, wobei etwas unverändertes Styrol überging, dann mit wenig wasserfreiem Aether aufgenommen und durch Filtriren von etwas Schwefel befreit wurde. Nach Verdunsten des Aethers und längerem Stehenlassen des Rückstandes im Vacuum schied sich wenig einer krystallinischen, schwefelhaltigen Verbindung ab, die durch Filtriren entfernt wurde. Ein Versuch, dieses Oel im Vacuum zu destilliren, misslang; es ging unter bedeutender Zersetzung des Products von 200—240° (25 mm Druck) ein dickes Oel, dann eine schwefelhaltige, krystallinische, bei 110—112° schmelzende Verbindung über, indem ziemlich viel einer harzigen Masse zurückblieb. Beim zweiten Versuch wurde nur bis 180° (25 mm Druck) erhitzt, wobei ein klares, dickes, röthliches Oel zurückblieb.

Analyse: Ber. für C_8H_8S .

Procente: S 23.52.

Gef. » » 24.47.

Es lässt sich daher wohl nicht bezweifeln, dass ein nicht ganz reines Styrolsulfid vorlag und dass auch anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Additionsfähigkeit für Schwefel zukommt.

Die angeführten Versuche deuten an, dass der Schwefel in seinem Verhalten gegen ungesättigte organische Verbindungen den Halogenen und dem Wasserstoff an die Seite zu stellen ist, und die Frage, ob nicht andere mehrwerthige Nichtmetalle ebenfalls additionsfähig sind, liegt nun sehr nahe.

338. Fr. Konek von Norwall: Ueber die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Cinchonin.

[Aus dem allgem. chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Budapest].
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In jüngstvergangener Zeit ¹⁾ habe ich über die Einwirkung von Natrium und absolutem Aethylalkohol auf Cinchonin berichtet; es gelang mir damals nicht, aus den so entstehenden amorphen Hydrobasen ein einheitlich krystallisirtes Product oder ein charakteristisches Derivat eines solchen zu erhalten; doch folgerte ich als Gesammtergebniss der in grosser Zahl ausgeführten Analysen den Schluss, dass Cinchonin unter gewöhnlichen hydrirenden Umständen blos zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sei. — Ich bin nun in der Lage, diese Conclusion dahin zu berichtigen, dass es möglich ist, unter geeigneten Versuchsbedingungen der Cinchoninmolekel auch vier Wasserstoffatome zuzuführen. — Ich habe die Hydrirungsversuche nochmals aufgenommen.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 298 u. ff.

und möchte die bisher erzielten Resultate kurz mittheilen, um mir eine ungestörte Weiterverfolgung dieses Themas zu sichern. —

Als Ausgangsmaterial benutzte ich von der Zimmer'schen Fabrik bezogenes, reinstes krystallisirtes Cinchonin, welches den Schmp. 257—258° zeigte; als Wasserstoffquelle bediente ich mich des energischer als Aethylalkohol wirkenden Amylalkohols und metallischen Natriums.

Je 10 g Cinchonin, gelöst in 300 g trockenem Amylalkohol (hierin leichter löslich, wie in Aethylalkohol), wurden mit 30 g Natrium in der Siedehitze hydriert. Zu Beginn der Reaction ist eine intensiv gelbe, bald tiefrothe Färbung zu beobachten; mit dem Fortschreiten der Hydrirung verschwindet diese vollkommen und es resultirt schliesslich eine farblose Lösung. Während des Processes entweicht durch den Kühler ununterbrochen ein basisches Gas, welches feuchtes rothes Lackmuspapier intensiv bläut. Ich dachte anfänglich, diese Gasentwicklung (welche bei Aethylalkohol niemals beobachtet wurde) hätte ihren Grund in dem Zerfalle der Cinchoninmolekel, doch beobachtete ich zu meinem grössten Erstaunen genau dieselbe Erscheinung, als ich siedenden Amylalkohol allein mit metallischem Natrium behandelte (auch reinster, von Kahlbaum bezogener zeigt diese Reaction). Behufs quantitativer Bestimmung liess ich die durch den Kühler abziehenden Gase normale Salzsäure passiren, konnte aber aus 800 g Alkohol und 60 g Natrium nur 0.1 g festen Rückstand erzielen; es scheint demnach, dass der Amylalkohol durch äusserst geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Verbindung verunreinigt ist, welche bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes Ammoniak oder sonst ein stark basisches Gas entbindet.

Biinnen 4—5 Stunden ist die Einwirkung beendet; nach Abreiben des Alkohols im Dampfströme schwimmt auf der Natronlauge ein strengflüssiges braunes Oel, welches leicht und ohne Rückstand in Aether geht, daher kein unverändertes Cinchonin mehr enthält (wie dies bei der Hydrirung mit Aethylalkohol stets der Fall gewesen). Die getrocknete ätherische Lösung zeigt oft petroleumähnliche Fluorescenz.

Versucht man es, direct aus diesen öligen Hydrobasen durch Salzbildung oder durch Einwirkung von Jodmethyl, Benzoylchlorid oder Brom zu charakteristischen Derivaten zu gelangen, so gelingt es in keinem Falle, ein krystallisirtes Product zu fassen; doch habe ich bereits in meiner ersten diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung angeführt, dass es vielleicht mit Hilfe von salpetriger Säure möglich sein wird, aus diesem Basengemenge eine einheitliche secundär-tertiäre oder discundäre Base in Form ihres Nitrosamins¹⁾

¹⁾ In der Originalmittheilung steht infolge eines bedauerlichen Druckfehlers »Nitrotannin-« statt »Nitrosaminfällung«.

zu isoliren; diese Reaction, welche ich damals nicht weiter verfolgte, führt hier nun in der That zum Ziele. — Giebt man zur salzsauren Lösung der Hydrobasen concentrirtes Kaliumnitrit im Ueberschuss, so scheidet sich ein weisslich-gelbes, bald nachdunkelndes, ätherunlösliches Oel ab, welches nach stundenlangem Stehen kleine wawellartige Krystalle absetzt; wiederholt man die Operation, so erhält man eine erneute Abscheidung, die nach geraumer Zeit wieder Spuren von Krystallen aufweist; doch ist es auf diese Weise unmöglich, zu grösseren Mengen dieser Verbindung zu gelangen. Durch eine Abänderung des Verfahrens glückte es mir, diesen Körper in fast theoretischer Ausbente direct aus den Hydrobasen, wie sie nach Verjagen des Aethers hinterbleiben, zu erhalten. Man schichtet die ätherische Lösung der Basen über eine concentrirte wässrige Kaliumnitritlösung (welche zwei Molekeln des Salzes enthält), macht nun mit der erforderlichen Menge fünffach normaler Schwefelsäure die salpetrige Säure frei und schüttelt kräftig um; im Momente scheidet sich ein schweres intensiv gelbes Oel ab, welches beim Reiben mit dem Glasstabe sofort erstarrt, sich gut absaugen und durch Waschen mit Wasser von mitgerissenem Kaliumsulfat befreien lässt. Aus 10 g roher Hydrobase 10 g rohe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung. Nach einmaligem Krystallisiren aus absolutem Alkohol wiederholt man diese Operation mit Hülfe von Alkoholbenzol oder Alkoholbenzylmethylalkohol so lange, bis der constante Schmelzpunkt 200° erreicht ist. Die so gereinigte Verbindung zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise, schmilzt unter Zerfall und Ausstossen brauner Dämpfe bei 200° , letzteres Verhalten zeigt sie auch concentrirten Säuren gegenüber, ist ungemein schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; wenn einmal genügend rein, so lässt sie sich am vortheilhaftesten aus kochendem Wasser krystallisiren; hieraus in sternförmig gruppirten, feinen, seidenglänzenden gelben (aus organischen Medien schwächer gefärbten) Nadelchen, die bei 110° nichts an Gewicht verlieren und äusserst schwer verbrennlich sind.

1. Analyse: Gef. Proc.: C 59.59, 59.42, H 6.87, 6.93, 6.90, N 15.26, 15.16.

1. Schiffchen-Analysen, behufs genauer Ermittlung der Wasserstoffzahl, hierbei ist eine vollständige Verbrennung unmöglich; Substanz aus organischen Solventien krystallisirt; 110° trocken.

2. Analyse. Gef. Procente: C 60.16.

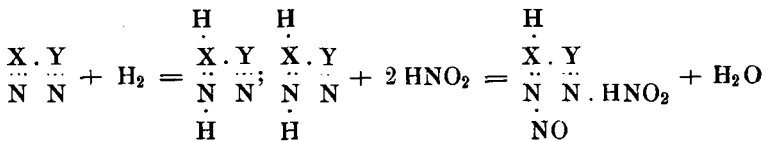
2. Innig mit dem Oxydationsmittel gemengt und 4 Stunden in Jenaer Hartglas geglüht; Substanz aus Wasser krystallisirt; 110° trocken.

Berechnet für $C_{19}H_{26}N_4O_4$.

Procente: C 60.96, H 6.95, N 14.97.

Die Natur dieses somit nach $C_{19}H_{26}N_4O_4$ zusammengesetzten Cinchoninderivates ergibt sich ohne weiteres aus folgenden Reactionen:

Versetzt man die klare wässrige Lösung in der Kälte mit Natronlauge, so scheidet sich eine schneeweiße Verbindung ab, die jedoch bald gelb und harzig wird, diese löst sich spielend in Aether; der gewaschene und chlorcalciumtrockene Aether zum Theil verdampft, hinterlässt einen halbfesten Rückstand, welcher die Liebermann'sche Reaction in vorzüglicher Weise zeigt, mithin eine Nitroverbindung ist. — In der ausgeätherten wässrigen Flüssigkeit wurde die salpetrige Säure durch α -Naphthylamin und Sulfanilsäure unzweideutig nachgewiesen, andererseits — nach Zerstörung dieser Säure mittels Harnstoff und Schwefelsäure — die Abwesenheit von Salpetersäure durch das Ausbleiben der empfindlichen Diphenylaminreaction constatirt. Diese Befunde gestatten die folgende Auflösung der analytisch bewiesenen Formel: $C_{19}H_{26}N_4O_4 = [NO \cdot C_{19}H_{25}N_2O]HNO_2 =$ »salpetrigsaures Nitroso-Tetrahydrocinchonin«. — Die Erklärung des ganzen Reactionsverlaufes ist somit eine höchst einfache. Cinchonin giebt mit Natrium und Amylalkohol behandelt »Tetrahydrocinchonin« (welches meines Wissens bisher noch Niemand beobachtete, blos Hesse ganz richtig vorhersah ¹⁾); diese secundär-tertiäre Base reagirt mit nascirender salpetriger Säure in doppelter Art; das secundäre Stickstoffatom wird nitrosirt, am tertiären erfolgt einfache Salzbildung:



Das freie »Nitrosotetrahydrocinchonin«, welches mir bisher nur in ganz untergeordneter Menge zur Verfügung stand, scheint aus Aether zu krystallisiren; hoffentlich werden dies auch noch einige andere Salze thun. Ich möchte noch einige Reactionen dieser Base mittheilen; in Chloroformlösung entfärbt sie sehr verdünntes Bromchloroform, es scheidet sich auch bald ein äusserst zersetzlicher fester Körper ab. In essigsaurer Lösung wird verdünntes Permanganat momentan entfärbt. Fügt man zur Nitroverbindung in Aether Jodmethyl, so wird fast augenblicklich ein fast farbloses Additionsproduct in fester Form abgeschieden, welches jedoch an der Luft sehr rasch verharzt. Diese Reaction scheint mir wichtig zur Beurtheilung der Frage, in welcher Hälfte der Molekel die Hydrirung stattgefunden. Es ist mehr wie wahrscheinlich, dass die Addition von Jodmethyl am tertiären und nicht am nitrosirten Stickstoff erfolgt ²⁾; da sie

¹⁾ Diese Berichte 18, 1425.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Halogenalkylen auf Nitrosamine scheint nichts Näheres bekannt zu sein. Ich werde vielleicht die Frage einer experimentellen Prüfung unterziehen.

andererseits momentan und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt und zu einem farblosen Producte führt (welches noch näher untersucht werden soll), so ist in gegenwärtigem Falle dasjenige Stickstoffatom tertiär geblieben, an welches auch im Cinchonin selbst das Halogenalkyl oder die Säure herantritt, unter Bildung der gewöhnlichen farblosen Halogenalkylate bzw. der einfach sauren Salze, folglich ist das andere Stickstoffatom nitrosirt, jenes, das auch die schwerer entstehenden und feurig gelb gefärbten Jodalkylate bildet. Es erfolgt somit die Hydrirung in der Chinolinhälfte des Alkaloids unter Bildung von Tetrahydrochinolin; diejenige Hälfte, welche bei der Oxydation in der Cinchoninsäure erhalten ist, wird bei der Hydrirung in Mitleidenschaft gezogen, indem sich »Tetrahydrocinchonin« bildet, ein Verhalten, welches demjenigen anderer mehrkerniger Ringsysteme vollkommen entspricht. Meine nächste Aufgabe soll nun die Reindarstellung und Beschaffung grösserer Mengen von Nitrosotetrahydrocinchonin sein, um durch Abspaltung der Nitrosogruppe (mit Hilfe von Reductionsmitteln) zu einem wirklichen »Tetrahydrocinchonin« zu gelangen, welches durch Oxydation mit essigsauerm Silber in Cinchonin zurückzuverwandeln wäre.

339. P. Friedlaender und J. Weisberg: Ueber die Oxydation des Nitronaphtalins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Wiederholt schon wurde bei der Oxydation von Naphtalin- und Indenderivaten neben Phtalsäure in mehr oder weniger grossen Mengen die Bildung von Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure beobachtet, so bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf β -Naphtol¹⁾, β -Naphtolcarbonsäure²⁾, Naphtalin³⁾, Hydrindencarbonsäure⁴⁾.

Hinsichtlich der Oxydation des Nitronaphtalins fanden wir nur eine ältere Angabe von Guareschi⁵⁾, nach welcher unter verschiedenen Versuchsbedingungen neben Dinaphtyl (?) hierbei nur Nitroptalsäure entstehen soll.

Diese Angabe ist indessen nicht correct. Kocht man Nitronaphtalin mit ca. der 5fachen Menge Kaliumpermanganat in wässriger

1) R. Henriques, diese Berichte 18, 1607.

2) M. Schöpf, diese Berichte 26, 1121.

3) J. Tscherniac, D. R.-P. 79693 vom 23. März 1894.

4) E. Scherks, diese Berichte 18, 378. 5) Diese Berichte 10, 294.