

Alloxazin ist sehr beständig. Saure Einflüsse scheinen ganz wirkungslos zu sein. Mehrstündiges Kochen mit Aetzalkalien lässt die Verbindung ganz unverändert. Erst beim Schmelzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein. Unter den Producten derselben habe ich freies Ammoniak und reichliche Mengen von Blausäure nachgewiesen. Krystallisationsfähige Substanzen waren nur in äusserst geringer Menge entstanden. Diese abnorme Beständigkeit gegen Alkalien ist übrigens, wie auch aus meinen früheren Untersuchungen hervorgeht <sup>1)</sup>, allen Alloxanabkömmlingen eigen, in denen der Alloxanrest durch Vermitte- lung zweier benachbarter C-Atome einem Pyrazinring angegliedert ist. Es ist das um so mehr erwähnenswerth, als das freie Alloxan und seine Derivate (unter andern auch das Hydrazon <sup>2)</sup>, durch Alkalien auffallend leicht zersetzt werden.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

#### 404. Ed. Lippmann: Ueber das Apochinin und sein Drehungsvermögen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der Wiener Universität.]

(Eingegangen am 5. August.)

Hesse hat in diesen Berichten 28, 1301, entgegengesetzt den von mir und F. Fleissner gefundenen Thatsachen, die Reinheit seines Apochinins vertheidigt. Er meint, das dasselbe frei von Hydrochlorapochinin und Isomeren des Chinins (nicht Isochinin, wie Hesse irrtümlich schreibt) gewesen sei. Langes Erhitzen (10 Stunden) befördere die Bildung des ersteren. Diese Ansicht von Hesse steht nicht im Einklang mit unseren Versuchen, da wir auch bei kürzerer Erhitzungsdauer und Anwendung einer noch verdünnteren Säure die Bildung der Hydrochlorbase nicht vermeiden konnten.

In den Ann. d. Chem. 205, 324 behauptet Hesse, dass das frisch gefällte Apochinin ziemlich gut von Ammon und Natronlauge gelöst werde, schwer dagegen die lufttrockene Verbindung. Dieses Citat, welches Hesse in den Berichten unvollständig wiedergiebt, steht im vollkommenen Widerspruch mit den von mir gefundenen Thatsachen; reines von Isomeren des Chinins getrenntes Apochinin löst sich ausnehmend leicht in Lauge wie die Oxychinoline etc., gleichgiltig, ob die Base frisch gefällt worden, oder ob dieselbe längere Zeit vorher ge-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2363, 3029; 27, 2116.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4140.

trocknet wurde. Gegenüber Chlorwasser und überschüssigem Ammon verhält sich das reine Alkaloïd anscheinend indifferent, es entsteht keine grünlich-gelbe Färbung.

Das von Hesse angeführte Verfahren: Lösen in Essigsäure — Fällen mit Ammon bewirkt keine Trennung von Hydrochlorapochinin, sodass wir genöthigt waren, die verdünnte Salzsäure durch verdünnte Jodwasserstoffsäure zu substituiren<sup>1)</sup>. Dann gelingt es, durch Erhitzen mit Silbernitrat die Flüssigkeit vollkommen zu entjoden, indem wahrscheinlich das Hydrojodapochinin, welches sich nur in kleinen Mengen bildet, in ein isomeres Apochinin umgesetzt wird. Die mit Aether ausgeschüttelte Base erhielten wir, wenn diese vollkommen getrocknet war, in krystallinischer Form. Die Krystalle sind vollkommen farblos, so lange sie ätherhaltig sind. Nach langwierigem Trocknen bei 110° verlieren dieselben ihren Krystalläther, wobei sie sich gelb färben, um von Alkohol mit brauner Farbe gelöst zu werden.

Prof. Julius Mauthner war so gefällig, das Drehungsvermögen der so dargestellten schwach gelb gefärbten Krystalle zu messen und mir hierüber Folgendes mitzuthellen:

Als Lösungsmittel wurde 97 proc. Alkohol benutzt.

$c = 0.7877$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = -1.71^\circ$  (Mittel aus 3 proc. Ablesungen zwischen 1.69 und 1.74°).

Daraus ergibt sich  $[\alpha]_D = -217.1^\circ$ .

Hesse hat das Drehungsvermögen der amorphen Base zu  $-178.1^\circ$  bestimmt. Was nun die von Hesse bezweifelte Bildung der Isomeren des Chinins betrifft, so ist dieselbe wahrscheinlich als erstes Umwandlungsproduct des Chinins zu betrachten. In einem späteren Stadium erfolgt erst unter Abspaltung von Chlormethyl die Bildung des Apochinins. Mit der sehr schwierigen Ausarbeitung dieser Reaction sind wir zur Zeit noch beschäftigt, können hierüber nur Folgendes mittheilen: Bisher wurde eine in Aether sehr schwer lösliche, dem Chinin isomere, bei 170—171° scharf schmelzende Base erhalten. Aus ihrer ätherischen Mutterlauge wurde ein gut krystallisirtes Sulfat dargestellt, welches einer Base entspricht, die man aus Weingeist umkrystallisiren konnte. Dieselbe schmolz bei 209—211°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .

Procente: C 74.07, H 7.40.

Gef. » » 74.02, » 7.56.

Eine eingehende Untersuchung soll in den Monatsheften f. Chem. seiner Zeit veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 16, 34.