

Danach sind jedenfalls die oben citirten Sätze von V. Meyer, Piloty und mir nicht »hinfällig« — so lange derartige Formeln nicht widerlegt sind.

Dass die eben angeführte Structurformel dem blauen Additionsproduct von Trimethyläthylen und Stickstofftrioxyd wirklich zukommt, soll damit nicht gesagt sein; es ist sogar »voraussetzungsloser«, ihm vorläufig überhaupt gar keine Structurformel in dem üblichen Sinne beizulegen, sondern dasselbe als eine rein additionelle Verbindung zwischen dem Aethylenkörper und dem Stickstofftrioxyd nach Art der Hydrate anzusehen, in denen Wasser bezw. Stickstofftrioxyd zwar natürlich auch durch chemische Kräfte, aber nicht durch Valenzeinheiten im Sinne der Structurchemie fixirt, sondern nach A. Werner coordinirt werden. Danach dürfte der Uebergang des blauen Additionsproductes in das farblose, echte Oxim in erster Linie einen Uebergang einer additiven Verbindung in eine echte »Valenz-Verbindung« bedeuten. Die schöne Entdeckung von J. Schmidt kann aber durch eine derartige Deutung an Interesse nicht verlieren, sondern nur gewinnen, da man ihr alsdann die Auffindung einer neuen Isomerie zwischen einer sogenannten molekularen Verbindung (im Sinne der alten Ausdrucksweise) und einer einheitlichen Structurverbindung zu verdanken hat.

### 503. Wilhelm Koenigs und Hans Schönwald:

Ueber die Anlagerung von schwefliger Säure an Conchinin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der k. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Am Schluss einer Mittheilung von W. Koenigs und Max Höppner<sup>1)</sup> sind ganz kurz einige Beobachtungen erwähnt über die Bildung von Sulfosäuren durch Anlagerung von schwefliger Säure an das Chinin, das Cinchonin, das Cinchen und das Merochinen. Besonderes Interesse schien uns eine krystallisirte Sulfosäure zu bieten, welche sich in sehr geringer Menge beim dreiwöchentlichen Stehen einer Lösung von Chinin in bei 0° gesättigter schwefliger Säure ausgeschieden hatte. Bei 20-stündigem Erhitzen einer solchen Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° hatte sich dagegen keine Spur dieser Krystalle gebildet.

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche erhielten wir ebenfalls nur sehr schlechte Ausbeuten an diesem Chininderivat (in der Wärme

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2364 [1898]. Etwas ausführlicher in der Dissert. von Hrn. Dr. Höppner, München (1898, S. 62—66.)

hatte sich dasselbe ebenfalls überhaupt nicht gebildet), während sich nach mehrwöchentlichem Stehen von Conchinin in wässriger, gesättigter, schwefliger Säure grössere Mengen einer krystallisirten Sulfosäure gebildet hatten. Da dieselbe in Folge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser leichter zu isoliren und zu reinigen war, so haben wir uns vorläufig auf das Studium dieses Additionsproductes von schwefliger Säure an Conchinin beschränkt. Die hierbei gemachten Erfahrungen hoffen wir später dann auch bei den anderen Chinaalkaloïden verwerthen zu können.

Durch Anlagerung von schwefliger Säure an das Conchinin entsteht eine einbasische Sulfosäure,  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$ , welche mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Das Ammoniumsalz und die gut krystallisirenden halogenwasserstoffsauren Salze sind wasserfrei. Durch Chromsäure wird die Sulfosäure  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$  in verdünnter, schwefelsaurer Lösung zu Chininsäure (*p*-Methoxy-Chinolin- $\gamma$ -Carbonsäure) oxydirt. Sie enthält also die schwefelhaltigen Gruppen an dem mit dem *p*-Methoxy-Chinolin-Rest verknüpften Atomcomplex.

Die Sulfosäure  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$  entsteht aus dem Conchinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , durch Addition von 1 Mol.  $H_2SO_3$  und von  $SO_2$ . Da das Conchinin ebenso wie das Chinin, das Cinchonin und Cinchonidin sehr leicht 1 Mol. Halogenwasserstoff an Kohlenstoff addirt<sup>1)</sup>, also eine Aethylenverbindung (wahrscheinlich eine Vinylgruppe) enthält, so war die Anlagerung von 1 Mol.  $H_2SO_3$  an diese doppelte Kohlenstoffbindung unter Bildung einer gesättigten Sulfosäure vorauszusehen. Die Reaction ist ganz analog der Entstehung von Taurin<sup>2)</sup> aus Vinylamin und schwefliger Säure. In der That scheint denn auch die Sulfosäure eine gesättigte Verbindung zu sein, da sie rauchende Jodwasserstoffsäure nicht addirt und mit Bromwasser kein Additions-, sondern nur ein Monobromsubstitutions-Product zu bilden scheint. Allerdings wird Permanganat in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung sofort entfärbt. Die dabei entstehende neue Sulfosäure, welche noch näherer Untersuchung bedarf, enthält noch zwei Atome Schwefel und ist nach der Formel  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_8$  oder  $C_{20}H_{28}N_2S_2O_8$  zusammengesetzt.

Vollständig unerwartet und noch nicht aufgeklärt ist die Addition der ausser dem Molekül  $H_2SO_3$  addirten Gruppe  $SO_2$  an das Conchinin.

Zur Darstellung des Additionsproductes von schwefliger Säure wurden 10 g reines, gepulvertes Conchinin in einer starkwandigen Flasche mit 200 ccm Wasser übergossen und unter Kühlung mit Eis gasförmige schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Das

<sup>1)</sup> Schubert und Skraup, Wiener Monatsh. 12, 667, sowie Lippmann und Fleissner, Wiener Monatsh. 13, 433.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte 21, 2667 [1888].

Alkaloïd löst sich vorübergehend auf zu schwefligsaurem Salz, bei weiterem Einleiten scheiden sich dann weisse, krystallinische Flocken aus. Die kalt gesättigte Lösung wird wohlverschlossen 2—3 Tage stehen gelassen und dann nochmals unter Eiskühlung mit Schwefligsäure gesättigt. Diese Operation wird noch drei Mal wiederholt nach je 2—3-tägigem Stehenlassen der luftdicht verschlossenen Flasche bei Kellertemperatur. Die anfangs ausgefallenen krystallinischen Flocken lösen sich bald wieder, die ursprünglich gelblich-grüne Farbe der Lösung geht in helles Gelb über, und nach dem Verlauf von 14 Tagen hat sich gewöhnlich schon ein Theil der gebildeten Sulfosäure in schönen, gelben Kryställchen ausgeschieden, welche auf dem Filter abgesaugt werden. Die Hauptmenge der Sulfosäure wird aber durch die schweflige Säure in Lösung gehalten. Da beim Einengen auf dem Wasserbade Braunfärbung und Harzbildung eintrat, so wurde die schweflige Säure aus dem Filtrat durch Absaugen an der Wasserluftpumpe unter Anwendung eines Capillarröhrchens bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils entfernt und dann in einer Schale im Vacuumexsiccator zur Verdunstung hingestellt. Nach einigen Tagen scheiden sich erhebliche Mengen der Sulfosäure aus. Die Ausbeuten schwankten zwischen 6 und 8 g roher Sulfosäure, welche sich klar in Soda löste, aus 10 g Conchinin.

Die rohe Sulfosäure wird durch Lösen in verdünntem Ammoniak, Filtriren und Ausfällen mit verdünnter, überschüssiger Essigsäure, Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure + 20 Vol. Wasser) oder verdünnter Schwefelsäure gereinigt, wodurch sie in Form schwach gelblicher Kryställchen ausgeschieden wird. In den schönsten und derbsten Krystallen fällt sie aus der ammoniakalischen Lösung durch verdünnte Essigsäure aus. Zur weiteren Reinigung wird nochmals in Ammoniak gelöst, durch stark verdünnte Salzsäure gefällt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Die so erhaltene Säure ist chlorfrei und enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung uns grosse Schwierigkeiten bei der Analyse bereitete. Anfangs wurden einige Schwefelbestimmungen (nach Carius) mit der im Toluolbade getrockneten Substanz ausgeführt, welche 12.93, 13.11 und 12.97 pCt. Schwefel ergaben. Dieselben sprechen also für die Addition von 2 Mol.  $H_2SO_3$  an das Conchinin. Indessen liess sich durch Erhitzen im Toluolbade kein völlig constantes Gewicht erzielen, und die Substanz fing an, sich bei längerem Erhitzen in demselben zusammenzuballen, und wurde missfarbig, indem offenbar schon eine geringe Zersetzung begann. Da in Folge dessen die Elementaranalysen je nach der Länge des Trocknens unter sich verschiedene Werthe ergaben, so wurde die Sulfosäure in der Folge nur mehr im Wasserstoffstrom und Alkoholbade (bei  $72.5^\circ$ )

bis zum constanten Gewicht getrocknet, wodurch eine schwache Gelbfärbung, jedoch keine Zersetzung und Zusammenballung stattfand.

0.3059 g Sbst. verloren nach  $2\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen im Alkoholbade 0.0258 g an Gewicht (entsprechend 8.43 pCt.). — 0.1946 g Sbst. verloren 0.0164 g (8.43 pCt.). — 0.1834 g Sbst.: 0.3233 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1709 g Sbst.: 0.3014 g  $\text{CO}_2$ , 0.0932 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2344 g Sbst.: 12.1 ccm N ( $11^\circ$ , 723.5 mm). — 0.1572 g Sbst.: 0.1497 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \frac{1}{2} \text{aq.}$  C 48.29, H 5.84, N 5.63, S 12.88.  
» 48.08, 48.10, » <sup>1)</sup> 6.06, » 5.86, » 13.10.

Die lufttrockne Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$  würde also 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, von welchem sie  $2\frac{1}{2}$  Moleküle im Alkoholbade verliert.

Ber. für  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Verlust 8.30. Gef. 8.43.

Hiernach schien also das Conchinin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{SO}_3$  addirt zu haben. Eine vollständige Austreibung des Krystallwassers war wegen beginnender Zersetzung der Substanz nicht ausführbar. Indessen zeigen die Analysen einiger wasserfreier Salze, des Ammoniumsalzes und der gut krystallisirenden halogenwasserstoffsauren Salze der Sulfosäure, dass derselben im wasserfreien Zustande die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_7$  zukommt.

Die Sulfosäure ist in Wasser, selbst in der Hitze, und in den meisten organischen, indifferenten Lösungsmitteln, sowie in Eisessig schwer löslich. Sie besitzt keinen Geschmack und ertheilt dem Wasser eine deutlich saure Reaction, indem blaues Lakmuspapier roth gefärbt wird. In Alkalien, Kalk- und Baryt-Wasser löst sie sich leicht und zersetzt in der Wärme auch sehr leicht Carbonate, z. B. Baryum-, Blei- und Calcium-Carbonat, unter Bildung leicht löslicher, nicht krystallisirender Salze. Von verdünnten Mineralsäuren (Halogenwasserstoffsäuren, Salpeter-, Schwefel- oder Phosphor-Säure) wird die Sulfosäure beim Erwärmen leicht aufgenommen. Die verdünnt schwefelsaure Lösung fluorescirt blau und giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die für Chinin und Conchinin charakteristische smaragdgrüne Färbung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt sich die Sulfosäure zunächst intensiv gelb und scheidet dann schwer verbrennbare Kohle ab. Sie besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, scheint aber bei ca.  $260^\circ$  eine tiefgreifende Zersetzung zu erfahren.

In stark verdünnter Salzsäure (z. B. 1:20) löst sich die Sulfosäure beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen Kryställchen wieder aus, die kein Chlor enthalten. Löst man aber die Verbindung (1 g) in heisser, concentrirter Säure (spec. Gewicht 1.07; 17 ccm), so scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung das salzsaure Salz aus, welches mit Salzsäure derselben Concentration ge-

<sup>1)</sup> Die Wasserstoff-Bestimmung verunglückte.

waschen und für die Analyse im Vacuumexsiccator über Natronkalk und concentrirter Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet wurde.

0.1341 g Sbst.: 0.2311 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1011 g Sbst.: 0.0280 g AgCl. — 0.1399 g Sbst.: 7.1 ccm N (11°, 722.5 mm).

0.1931 g Sbst.: 0.3331 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.2335 g Sbst.: 0.0667 g AgCl. — 0.1296 g Sbst.: 0.1184 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.HCl. Ber. C 47.38, H 5.33, N 5.53, S 12.64, Cl 7.01.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.HCl. Ber. » 45.76, » 5.53, » 5.34, » 12.20, » 6.77.

Gef. » 47.00, » 5.63, » 5.75, » — » 6.85.

Gef. » 47.05, » 5.68, » — » 12.56, » 7.06.

Das salzsaure Salz ist rein weiss. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen schwärzt es sich allmählich; bei ca. 260° beginnt deutliche Zersetzung unter Aufblähen und Gasentwicklung. Löst man das Salz in viel Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in der Wärme, so scheidet sich beim Erkalten die freie Säure in gelben Krystallen aus. Das salzsaure Salz dissociirt also durch viel Wasser.

Löst man 1 g Sulfosäure in 26 ccm Bromwasserstoffsäure (1 Vol. Säure vom spec. Gewicht 1.49 + 3 Vol. Wasser) in der Hitze, so fällt beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung das Bromwasserstoffsalz in feinen, weissen, flimmernden Nadelchen aus. Dieselben werden zunächst mit Bromwasserstoff derselben Concentration, darauf mit absolutem Alkohol gewaschen und für die Analyse im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure und Natronkalk bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.1782 g Sbst.: 0.2833 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O. — 0.1652 g Sbst.: 0.0573 g AgBr. — 0.1825 g Sbst.: 0.1567 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.HBr. Ber. C 43.56, H 4.90, Br 14.52, S 11.62.

Gef. » 43.36, » 5.11, » 14.76, » 11.51.

Wäscht man das Bromwasserstoffsalz auf dem Filter mit Wasser aus, oder löst man dasselbe in warmem Wasser unter Zusatz von wenig Bromwasserstoff, so findet Dissociation statt, und man erhält die gelblich gefärbte, bromfreie Sulfosäure.

Das Ammoniumsalz der Sulfosäure bleibt beim Eindunsten ihrer Lösung in überschüssigem Ammoniak im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure als harter, schwach gelblich gefärbter, hygroskopischer Lack zurück, der durch wenig kaltes Wasser zu einer neutral reagirenden Lösung aufgenommen wird. Die concentrirte, wässrige Lösung wird durch Alkohol amorph gefällt.

Zur Analyse wurde das über Schwefelsäure eingetrocknete Ammoniumsalz gepulvert und im Vacuum bis zur Gewichtconstanz getrocknet. Dasselbe schmolz unter Zersetzung bei 212°.

0.1843 g Sbst.: 0.3309 g CO<sub>2</sub>, 0.1011 g H<sub>2</sub>O. — 0.1441 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{20}H_{26}N_2S_2O_7 \cdot NH_3$ . Ber. C 49.28, H 5.95, N 8.62.

$C_{20}H_{28}N_2S_2O_8 \cdot NH_3$ . Ber. » 47.52, » 6.14, » 8.32.

Gef. » 48.97, » 6.10, » 8.63.

Das Ammoniumsalz der Sulfosäure enthält demnach nur 1 Mol. Ammoniak. Die durch Anlagerung von schwefliger Säure erhaltene Sulfosäure besitzt also im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$ . Die wasserhaltige Säure enthält 4 Mol. Krystallwasser ( $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7 + 4H_2O$ ), von welchen sie  $2\frac{1}{2}$  Mol. im Alkoholbade verliert. Das Ammoniumsalz ist rechtsdrehend.

0.4012 g Ammoniumsalz, in 9.5696 g  $H_2O$  gelöst, drehten im 1 dem-Rohr  $60^\circ 33'$  nach rechts. Das spec. Gewicht der Lösung betrug bei  $19.5^\circ$  1.013. Demnach

$$[\alpha]_D^{19.5^\circ} = + 160^\circ 42'.$$

Das Baryumsalz wurde durch Lösen der Sulfosäure in überschüssigem reinem Barythydrat, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, Kochen und Eindunsten der vom Baryumcarbonat filtrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure in Form eines amorphen, in Wasser leicht löslichen, beträchtlich gelb gefärbten Lackes erhalten. Die Lösung des Baryumsalzes färbt sich beim Einengen auf dem Wasserbade gelb bis roth-braun und wird schliesslich ganz missfarbig. Versuche, das Baryumsalz durch vorsichtiges Fällen der concentrirten, alkalisch reagirenden, wässrigen Lösung mit Alkohol krystallisirt zu erhalten, ergaben immer nur amorphe, schleimig flockige Niederschläge.

Aus der wässrigen Lösung wurde durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat ein käsiger, weisser Niederschlag des Silbersalzes erhalten, welches in reinem Wasser beträchtlich leichter löslich ist als in Silberlösung. Das Silbersalz wurde in heissem Wasser gelöst und schied sich beim Erwärmen des Filtrates in schwach gelblich gefärbten, amorphen, käsigen Flocken aus. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1901 g Sbst.: 0.0485 g AgCl. — 0.1577 g Sbst.: 0.2372 g  $CO_2$ , 0.0667 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{25}N_2S_2O_7 \cdot Ag$ . Ber. C 41.59, H 4.33, Ag 18.73.

Gef. » 41.02, » 4.70, » 19.21.

Für die einbasische Natur der Sulfosäure sprechen, ausser der Zusammensetzung des Silber- und des Ammonium-Salzes, auch zwei Titrationen.

Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass die Säure, welche ja in Wasser sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung in überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge gelöst und das überschüssige Alkali mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung zurücktitrirt wurde. Zu dem ersten Versuche wurden 0.4655 g lufttrockner Säure benutzt; dieselben erforderte bis zur Neutralisation 9.1 cem

Alkali (ber. 8.6 ccm für 1 Mol. KOH bei der Säure  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7 + 4 H_2O$ ). Zu dem zweiten Versuche wurde ein im Alkoholbade und Wasserstoffstrome getrocknetes Präparat verwandt. 0.2600 g verbrauchten 5.6 ccm Alkali (ber. 5.2 ccm für 1 Mol. KOH bei Zugrundelegung der Formel  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7 + 1\frac{1}{2} H_2O$ ).

Die Oxydation der durch Anlagerung von schwefliger Säure an Conchinin gebildeten Sulfosäure wurde nach der von Skraup <sup>1)</sup> für die Oxydation des Chinins und Conchinins zu Chininsäure angegebenen Vorschrift ausgeführt durch Kochen mit der doppelten Menge Chromsäure in stark verdünnter Schwefelsäure. Die überschüssige Chromsäure wurde durch Schwefligsäure reducirt. Nach Ausfällen der Schwefelsäure und des Chromoxyds durch Kochen mit Barytwasser und Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde die Lösung des Baryumsalzes heiss mit Kupfersulfat versetzt. Die aus Baryumsulfat und grauviolettem, organischem Kupfersalz bestehende Fällung wurde auf das Filter gebracht, ausgewaschen, das Kupfersalz durch Behandlung mit heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Kupfer aus dem Filtrat durch Fällen mit Schwefelwasserstoff im kochenden Wasserbade entfernt. Die eingeeengte und allmählich im Vacuum über Schwefelsäure und festem Natron eingedunstete Lösung hinterliess schwach gelblich gefärbte Kryställchen, welche in heissem Wasser suspendirt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure gelöst wurden. Beim Erkalten schieden sich prächtige Krystalle ab, welche sich als schwefel- und chlor-frei erwiesen. Zur Analyse wurden dieselben noch zwei Mal in derselben Weise umkrystallisirt und bei 105° getrocknet.

0.1475 g Sbst.: 0.3510 g  $CO_2$ , 0.0616 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_9NO_3$ . Ber. C 65.02, H 4.43.

Gef. » 64.90, » 4.64.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 280°. Das Kupfersalz fiel aus der Lösung des Ammoniumsalses auf Zusatz von Kupferacetat als lichtgrüner, flockiger Niederschlag aus. Derselbe ging schon bei längerem Stehen, sofort aber beim Erwärmen in ein schweres Pulver grauvioletter Krystalle über, die in Wasser fast unlöslich waren. Das Platindoppelsalz schied sich in langen, licht gelb gefärbten Nadeln aus, als die ziemlich verdünnte, nur wenig überschüssige Salzsäure enthaltende heisse Lösung der Säure mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und langsam erkalten gelassen wurde. Die durch Oxydation der Säure  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$  erhaltene Säure zeigt also in Zusammensetzung und Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit der Chininsäure von Skraup.

Die Abspaltung von Sulfogruppen aus der Sulfosäure erfolgt nur sehr schwer, sowohl durch Säuren wie durch Alkalien.

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 2, 589 [1881].

So waren nach 6-stündigem Erhitzen von 0.2842 g lufttrockner Sulfosäure mit 32 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) im kochenden Wasserbade auf Zusatz von Chlorbaryum nur 0.0586 g Baryumsulfat ausgefallen, entsprechend 8.68 pCt. Schwefelsäure, während sich bei Abspaltung von 1 Mol. Schwefelsäure 18.08 pCt. berechnen würden. Die anfangs hellgelb gefärbte Lösung hatte sich dabei dunkler gefärbt.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0.2834 g lufttrockner Sulfosäure mit 40 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.106 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 155° erhitzt. Die Lösung hatte auch hier wieder eine dunkle Färbung angenommen. Im erkalteten Rohr war merkwürdiger Weise gar kein Druck vorhanden, also nicht einmal Chlormethyl abgespalten worden. Der Rohrinhalt besass einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. Durch Chlorbaryum wurden 0.0757 g Baryumsulfat gefällt, entsprechend 11.24 pCt. Schwefelsäure.

Versuche, durch 5—6-stündiges Erhitzen mit 25-procentiger wässriger Phosphorsäure unter Zusatz einer zur Bindung der Schwefelsäure mehr als genügenden Menge Barythydrat im geschlossenen Rohr auf 170—180° oder auf 200° zu einer schwefelfreien Base zu gelangen, verliefen resultatlos. Auch in diesen Fällen war kein Druck im Rohr; es hatte sich zwar ziemlich viel Baryumsulfat gebildet, indessen hatte sich in ersterem Falle der Rohrinhalt rothbraun, im letzteren tief-schwarz gefärbt und roch intensiv nach Schwefelwasserstoff. Es hatte offenbar eine tiefgreifende Zersetzung stattgefunden, und es gelang nicht, eine krystallisirte Base zu isoliren.

Nach 5-stündigem Kochen der Sulfosäure mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler war nur sehr wenig Baryumsulfat gebildet worden. Beim Ansäuern fiel eine schwer lösliche Verbindung aus, welche das Aussehen der ursprünglichen Sulfosäure hatte. Die Beständigkeit derselben gegen Barytwasser sowohl wie gegen Halogenwasserstoffsäuren und 25-procentige Phosphorsäure machen es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass ein Theil der angelagerten schwefligen Säure etwa in ähnlicher Weise an das Molekül des Conchinins gebunden ist, wie dies Brunck und Graebe<sup>1)</sup> bei den lockeren Additionsproducten der Chinolinbasen mit Bisulfiten beobachtet haben. Die Additionsproducte des Chinolins und Alizarinblaus z. B. zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in ihre Componenten. Alkalischmelzen verliefen sehr wenig glatt, indem sich das gelöste Salz der Sulfosäure als Oelschicht auf der concentrirten Alkalilauge abschied und erst bei hoher Temperatur tiefgreifende Zersetzung erfolgte. Bei 12-stündigem Erhitzen von 1 g Sulfosäure mit 1.5 g Natron und 4 g Amylalkohol im Oelbade auf 155° wurde nur eine sehr geringe Menge einer in Aether löslichen Base gewonnen, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1783 [1882].

schwefelfrei war und in Salzsäurelösung mit Cadmiumchlorid nach längerem Stehen ein in schönen Nadelchen krystallisirendes Salz gab.

Am leichtesten erfolgte die Abspaltung von Schwefelsäure aus der Sulfosäure durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die verdünnte salzsaure Lösung; es gelang so, nahezu die Hälfte des Schwefels in Form von Schwefelsäure abzuspalten.

0,2574 g lufttrockner Säure wurden in 50 ccm Wasser unter Erwärmen und tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde erkalten gelassen, kalt mit 3 ccm einer 5-procentigen Nitrit-Lösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und heiss mit Chlorbaryum versetzt. Es fielen 0,1041 g Baryumsulfat aus, entsprechend 17,02 pCt. Schwefelsäure, während sich für 1 Mol. Schwefelsäure 18,08 pCt. berechnen. Bei einem zweiten, in ähnlicher Weise ausgeführten Versuche betrug die Menge der abgespaltenen Schwefelsäure sogar 17,76 pCt.

Leider gelang es nicht, das durch die Abspaltung von 1 Mol. Schwefelsäure gebildete Conchininderivat zu isoliren, oder etwa im Filtrat vom Baryumsulfat mit Sicherheit durch die Liebermann'sche Reaction ein Nitrosamin nachzuweisen.

Um zu prüfen, ob die Sulfosäure ebenso wie das Conchinin im Stande sei, Jodwasserstoff am Kohlenstoff zu addiren, wurden 0,5 g des trocknen salzsauren Salzes in 5 ccm rauchenden Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1,96) in einem Stöpselgläschen geschüttelt, bis Lösung eingetreten war, und dann die Lösung, vor Licht geschützt, 8 Tage sich selbst überlassen. Fast die ganze Menge der Sulfosäure, 0,45 g, konnte unverändert wiedergewonnen werden.

Ebenso wenig fand Addition von Brom an Kohlenstoff statt bei Einwirkung von trockenem Brom oder Bromwasser auf die Sulfosäure; es bildet sich hierbei lediglich ein Monobromsubstitutionsproduct. Versetzt man die kalte Lösung der Sulfosäure in verdünnter Schwefelsäure mit Bromwasser bis zur beginnenden Bildung eines sehr schwer löslichen gelbbraunen Perbromids, welches man durch Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure zersetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein sehr voluminöser, schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Bromirt man in verdünnter Salzsäurelösung, so ist im Filtrat von der geringen Menge ausgeschiedenen Perbromids keine Schwefelsäure nachzuweisen.

Zur Reinigung wird das Bromderivat abfiltrirt, in Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure- bzw. Salzsäure-Reaction gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es trat Gewichtsconstanz ein.

0.2216 g Subst.: 0.0774 g AgBr, 0.1788 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Br. Ber. Br 14.57, S 11.66.

Gef. » 14.86, » 11.10.

Die Elementaranalysen ergaben sowohl für Kohlenstoff wie Wasserstoff zu niedrige Werthe. Vielleicht liegt ein sauerstoffreicherer Körper vor. Jedenfalls lässt aber die Brombestimmung auf ein Substitutionsproduct, nicht etwa auf ein Additionsproduct schliessen. Das Bromderivat entfärbt in verdünnter Schwefelsäurelösung bei 0° Kaliumpermanganatlösung ebenso wie die ursprüngliche Sulfosäure.

Während die Sulfosäure rauchenden Jodwasserstoff nicht addirt und mit Bromwasser lediglich ein Substitutionsproduct bildet, wird dieselbe in verdünnter phosphorsaurer oder schwefelsaurer, eiskalter Lösung von Kaliumpermanganat momentan angegriffen. 3 g lufttrockne Sulfosäure wurden in 10 ccm 30-procentiger Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung und unter Rühren mittels einer Turbine allmählich durch den Tropftrichter mit 23 ccm 3-procentiger Kaliumpermanganatlösung (nahezu 2 $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kaliumpermanganat) versetzt. Die Oxydation ging schliesslich nur sehr langsam von statten. Neben Braunstein scheidet sich das sehr schwer lösliche Oxydationsproduct aus, welches noch eine geringe Menge der ursprünglichen Sulfosäure enthielt. Zur Reinigung wurde das Product mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins versetzt, auf ein Filter gebracht, in verdünntem Ammoniak gelöst und mit verdünnter schwefliger Säure eben angesäuert. Das in silbergrauen, flimmernden Blättchen ausgefallene Oxydationsproduct wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus stark verdünnter, heisser Salpetersäure umkrystallisirt. Man erhält so das Oxydationsproduct in schönen, weissen, sechseckigen Blättchen. Dasselbe ist in verdünnter Schwefelsäurelösung bei 0° gegen Kaliumpermanganat beständig. Die Mutterlauge zeigt schöne, blaue Fluorescenz. Das Oxydationsproduct giebt noch die Chininreaction mit Chlorwasser und Ammoniak. Auf dem Platinblech erhitzt, färbt es sich zunächst intensiv gelb und scheidet dann unter Entwicklung unangenehm riechender Dämpfe sehr schwer verbrennliche Kohle ab. Von Wasser wird es nur sehr schwer, leichter von verdünnten Mineralsäuren beim Erwärmen aufgenommen. Mit concentrirter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 + 2 Vol. Wasser) giebt es ein gelbes, salzsaures Salz, welches aber noch leichter dissociirt als das der ursprünglichen Sulfosäure. Dasselbe verliert die Salzsäure schon beim Erhitzen auf 75—95°; im Vacuumexsiccator nahm es kein constantes Gewicht an.

Die durch Oxydation entstandene neue Sulfosäure enthält noch die beiden Atome Schwefel.

0.1620 g Subst. (lufttrocken): 0.1406 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Ber. S 11.43. Gef. S 11.34.

Eine zweite Schwefelbestimmung mit einem im Dampftrockenschranke getrockneten Präparate ergab 11.89 pCt. Schwefel. Da sich indessen bei dieser Temperatur schon eine geringe Zersetzung durch Zusammensintern und Verfärbung zu erkennen gab, so wurde zu den folgenden Analysen des Oxydationsproductes durch 5-tägiges Stehenlassen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2247 g Subst. (lufttrocken) verloren im Vacuum 0.0128 g an Gewicht = 9.70 pCt., während sich für  $C_{20}H_{28}N_2S_2O_9 + 3 H_2O$  9.70 pCt.  $H_2O$  berechnen.

0.1841 g vacuumtrockner Subst.: 0.3205 g  $CO_2$ , 0.0988 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{28}N_2S_2O_9$ . Ber. C 47.62, H 5.55.

$C_{20}H_{30}N_2S_2O_9$ . Ber. » 47.43, » 5.93.

Gef. » 47.48, » 5.96.

Das Ammoniumsalz, durch Verdunsten einer Lösung der reinen Sulfosäure in reinem Ammoniak im Vacuum über Schwefelsäure in Form einer schwach gelben, amorphen, hygroskopischen Substanz erhalten, wurde für die Analyse bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1230 g Subst.: 0.2153 g  $CO_2$ , 0.0726 g  $H_2O$ . — 0.1259 g Subst.: 8.8 ccm N ( $18^\circ$ , 723.5 mm).

$C_{20}H_{26}N_2S_2O_8 \cdot NH_3$ . Ber. C 47.71, H 5.76, N 8.35.

$C_{20}H_{28}N_2S_2O_8 \cdot NH_3$ . » » 47.52, » 6.14, » 8.31.

Gef. » 47.74, » 6.56, » 7.68.

Das Oxydationsproduct scheint also den Analysen zu Folge im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_8$  oder  $C_{20}H_{28}N_2S_2O_8$  zu besitzen, im wasserhaltigen Zustand dagegen 4 Mol. Wasser zu enthalten, von welchem es 3 Mol. im Vacuum verliert. Dasselbe würde demnach aus der ursprünglichen Sulfosäure,  $C_{20}H_{26}N_2S_2O_7$ , durch Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff oder von 1 Mol. Wasser hervorgegangen sein und unterscheidet sich von derselben hauptsächlich durch die Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat in kalter, schwefelsaurer Lösung. Das Oxydationsproduct hatte selbst bei 9-stündigem Kochen mit concentrirtem Barytwasser (Sdp.  $140-145^\circ$ ) nur Spuren von Baryumsulfat abgeschieden. Aus der Lösung des Baryumsalzes liess sich durch Ausfällen mit verdünnter Essigsäure fast die ganze Menge des Oxydationsproductes unverändert wiedergewinnen.

Zur Aufklärung der Natur dieser Säure, sowie des Additionsproductes von schwefliger Säure an das Conchinin bedarf es noch weiterer Versuche.

Zum Schlusse seien noch Versuche erwähnt, in derselben Weise wie beim Conchinin schweflige Säure auch an das Chinin anzulagern. Die Bildung einer Sulfosäure liess sich zwar immer dadurch nachweisen, dass man nach Absaugen der Schwefligsäure die Lösung mit überschüssiger Soda behandelte, von den stets erheblichen Mengen un-

unveränderten Chinins abfiltrirte und die alkalische Lösung zur Entfernung etwa gelösten Chinins mit Aether ausschüttelte. Die alkalische Lösung erhielt dann stets reichliche Mengen organischer Substanz. Indessen ist es uns bisher nur ein einziges Mal gelungen, ein krystallisirtes Additionsproduct von schwefliger Säure an Chinin zu isoliren und zwar auf folgende Weise.

10 g Chinin wurden, in 200 ccm Wasser suspendirt, in der beim Conchinin beschriebenen Weise mit schwefliger Säure unter Eiskühlung wiederholt gesättigt. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich 0.5 g einer krystallisirten, in Soda löslichen, schwefelhaltigen Substanz ausgeschieden. Dieselbe wurde kurze Zeit mit reinem, überschüssigem, kohlensaurem Calcium gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Filtrat enthielt Calcium und zeigte im Polarisationsapparate Linksdrehung, während das Ammoniumsalz des Additionsproductes von schwefliger Säure an das Conchinin rechtsdrehend ist. Aus der erwärmten, wässrigen Lösung wurde das Calcium durch einen kleinen Ueberschuss von 10-procentiger, wässriger Oxalsäure ausgefällt und das Filtrat vom Calciumoxalat im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt. Nach längerem Stehen hatten sich weisse, in Büscheln vereinigte, schimmelpilzähnliche Kryställchen ausgeschieden, welche, auf ein Filter gebracht, zur Entfernung der geringen Menge überschüssiger Oxalsäure mit Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet wurden. Zur Analyse wurde die Substanz im Alkoholbade und im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei dieselbe eine gelbliche Färbung annahm.

0.1161 g Sbst.: 0.1079 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius bei 250°).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. S 13.11. Gef. S 12.78.

Leider reichte die Substanzmenge nicht hin zu einer Verbrennung. Von dem Additionsproduct des Conchinins unterscheidet sich das des Chinins namentlich durch die bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser und ferner durch die Linksdrehung des Calciumsalzes.

Trotz wiederholter Versuche ist es uns bisher nicht wieder gelungen, dieses Additionsproduct des Chinins in krystallisirter Form zu gewinnen. Wir erhielten dasselbe oder Salze desselben (Baryum- oder Calcium-Salz) immer nur in amorphem Zustande.