

Experimentelles.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte *Methylcinchotoxin* wurde aus dem Cinchoninjodmethylat gewonnen. Die Spaltung dieses Jodmethylats vollzieht sich nicht nur in alkalischer ¹⁾, sondern, wie Rabe und Denham gefunden haben ²⁾, auch in essigsaurer Lösung. Die letztere Methode eignet sich nach unseren Erfahrungen recht gut zur Bereitung grösserer Mengen des Methylcinchotoxins, besonders wenn man zu der Reactionsflüssigkeit noch Natriumacetat hinzufügt.

109 g Cinchoninjodmethylat, 1200 ccm Wasser, 130 g Eisessig und 130 g Natronlauge (1:3) wurden 72 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Abscheidung der Base geschah in der früher geschilderten Weise. Ausbeute 70 g.

Ueber die Verwandlung des Methylcinchotoxins in *Isonitroso-methylcinchotoxin* erübrigen sich nähere Angaben, da inzwischen Rhode und Schwab ³⁾ eine genaue Darstellungsweise der früher nur ölig erhaltenen Isonitrosoverbindung beschrieben haben. Wir möchten nur ergänzend bemerken, dass man zweckmässig so lange Kohlensäure einleitet, als noch Base ausfällt, und dass die zunächst als Oel auftretende Substanz durch Animpfen und Reiben rasch in den kristallinischen Zustand übergeht.

Spaltung des Isonitroso-methylcinchotoxins.

Die Spaltung wurde in folgender Weise durchgeführt: In eine Auflösung von 33.7 g Isonitrosoverbindung (1 Mol.) in 300 ccm Chloroform trägt man langsam unter gutem Umschütteln und Köhlen mit Eiswasser 30 g fein pulverisirtes Phosphorpentachlorid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) ein. Anfangs geht das Chlorid in Lösung, später verwandelt es sich in eine schmierige Masse, und alsbald beginnt ein dunkel gefärbtes Oel zu Boden zu sinken. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden fügt man vorsichtig Eiswasser hinzu, versetzt die abgetrennte wässrige Lösung mit überschüssigem Alkali und leitet sofort Wasserdampf ein. Das gebildete Nitril findet sich in den ersten Antheilen des wässrigen Destillates. Es wird durch Zusatz von festem Alkali abgeschieden, mit Hülfe von Aether gesammelt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat fractionirt destillirt. Ausbeute 3 g analysenreiner Substanz.

Nitril des Methylmerochinens.

Das Nitril, eine wasserhelle Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch, siedet bei 252–255° (F. g. i. D.) und 741 mm Druck. Es besitzt einen stark basischen Charakter, ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

¹⁾ Diese Berichte **13**, 2293 [1880]; **38**, 309 [1905]. Ann. d. Chem. **277**, 279 [1893].

²⁾ Diese Berichte **37**, 1674 [1904]. ³⁾ Diese Berichte **38**, 306 [1905].

0.1788 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.1587 g H₂O. — 0.1994 g Sbst.: 28.5 ccm N (13°, 754 mm).

C₁₀H₁₆N₂. Ber. C 73.17, H 9.76, N 17.07.

Gef. » 73.06, » 9.94, » 16.92.

Das *Jodmethylat* der Nitrilbase scheidet sich aus der Lösung äquivalenter Mengen Base und Jodmethyl in Methylalkohol in Form feiner weisser Nadelchen vom Zersetzungspunkt 264—265° ab.

0.2944 g Sbst.: 0.2256 g AgJ.

C₁₁H₁₉N₂J. Ber. J 41.50. Gef. J 41.59.

Das *Pikrat* ist wenig charakteristisch. Es fällt aus der alkoholischen Lösung als ein erstarrendes Oel aus. Schmp. 93—95°.

Dagegen ist das *Pikrolonat* durch Schwerlöslichkeit und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Man gewinnt es aus der alkoholischen Lösung in prachtvollen prismatischen Nadeln vom Schmp. 194—195°. Es ist unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol und leicht löslich in heissem Alkohol.

0.2190 g Sbst.: 37.8 ccm N (20.5°, 745.5 mm).

C₂₀H₂₄O₅N₆. Ber. N 19.60 Gef. N 19.32.

Das *Chloraurat* erhält man aus der angesäuerten Lösung von Base und Goldchloridwasserstoffsäure als ein rasch erstarrendes Oel. Schmp. 121—123°.

0.1613 g Sbst.: 0.0626 g Au.

C₁₀H₁₇N₂AuCl₄. Ber. Au 39.00. Gef. Au 38.80.

Cinchoninsäure.

Neben dem Nitril des Methylmerochinens entsteht, wie schon oben erwähnt, die Cinchoninsäure. Zu ihrem Nachweise wurde die bei der Beckmann'schen Reaction resultirende saure Lösung mit überschüssigem Barytwasser gekocht, dann in der Wärme Kohlensäure eingeleitet und nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Baryumsalze abfiltrirt. Die aus dem Filtrat durch Einengen gewonnenen Salzmassen wurden, soweit sie organische Substanz enthielten, wieder in Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat und wenig Essigsäure versetzt. Es fiel die Cinchoninsäure in Form des veilchenblauen Kupfersalzes (ca. 5 g) aus. Bei der Zerlegung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff resultirte eine Substanz, die bei 100° zwei Moleküle Krystallwasser abgab und nunmehr bei 253° schmolz. Die Säure ist also identisch mit der Cinchoninsäure¹⁾.

0.3121 g lufttrockener Sbst. verloren bei 100° 0.0534 g H₂O. — 0.0964 g bei 100° getrockneter Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₀H₇O₂N + 2H₂O. Ber. H₂O 17.22. Gef. H₂O 17.43.

C₁₀H₇O₂N. Ber. N 8.09. Gef. N 8.31.

¹⁾ Weidel, Ann. d. Chem. 173, 84 [1874]; Skraup, Ann. d. Chem. 201, 301 [1880].

Die Untersuchung des Nitrils aus Isonitrosomethylcinchotoxin wird fortgesetzt und die Spaltung auf andere Isonitrosotoxine ausgedehnt.

490. H. Decker und Percy Remfry: Studien in der Chinolinreihe.

I. Mittheilung: Ueber 5-(ana-) Chinaldinderivate.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Die nächste Veranlassung zu diesen Versuchen ist die im Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 39 [1905] erschienene Abhandlung von E. Alber, in der das von Doebner und Miller¹⁾ dargestellte 5-Amino-chinaldin für das 7-Derivat gehalten wird. Wie hier gezeigt wird liegt kein Grund vor, zwischen dem von Alber neuerdings gewonnenen wahren 7-Aminochinaldin und jenem 5-Derivat eine andere Art von Isomerie als die Stellungsisomerie anzunehmen, um ihre Verschiedenheit zu erklären. In Richter's Lexikon ist auch richtig das entsprechende Nitrochinaldin als 5-Derivat bezeichnet, während das daraus entstehende Aminoderivat und die ganze Reihe mit diesem zusammenhängender CH_3 -, COOH -, SO_3H -, CN -, etc. Substitutionsproducte noch als 7-Derivate katalogisirt sind; im Hauptband IV des Beilstein'schen Handbuchs sind alle noch als 7-Derivate angeführt, während der Ergänzungsband S. 199 neben der 7-Stellung auch die Möglichkeit der 5-Stellung bestehen lässt.

Eine Arbeit von Gerdeissen²⁾ schien nämlich früher die Ansicht, das Nitrochinaldin vom Schmp. 82^0 wäre das 7-Derivat, zu stützen. Derselbe unterwarf das entsprechende Aminochinaldin einer weiteren Chinolincondensation. Nach seinen Ueberlegungen könnten sich aus dem 7-Derivat (I.) zwei Condensationsproducte bilden, ein Methylphenanthroliu (II.) und ein isomerer Körper mit vier neben einander geordneten Ringen (anthracenoïder Typus), während aus dem 5-Derivate bloß ein einziger Körper, ein Methylphenanthrolin (V.), entstehen kann. Nun erhielt Gerdeissen allerdings zwei Isomere, von denen sich eines als Methylderivat des Phenanthrolins erwies, während die Constitution des zweiten unaufgeklärt geblieben ist. Aus der Entstehung dieses zweiten Isomeren, dem die anthracenoïde Form zugeschrieben worden ist, ist der bestimmte Schluss auf die 7-Stellung der Aminogruppe gezogen worden.

Durch eine spätere Arbeit Marckwald's³⁾ hat sich jedoch eine der Voraussetzungen dieses Schlusses als irrhümlich erwiesen. Letzterer

¹⁾ Diese Berichte 17, 1702 [1884].

²⁾ Diese Berichte 22, 245 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 274, 331 [1893].