

**277. Paul Rabe und Ernst Ackermann:
Notiz über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cinchonin.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. April 1907.)

Vor mehr als 30 Jahren hat H. Weidel¹⁾ die Einwirkung von Salpetersäure auf Cinchonin studiert. Als Oxydationsprodukte konnte er Cinchoninsäure, α -Carbocinchomeronsäure, Cinchomeronsäure und Nitrodioxychinolin (Chinolsäure) gewinnen. Wir haben die Untersuchung dieser Reaktion aufgenommen und beschreiben in der vorliegenden kurzen Mitteilung eine Verbindung, die sich vom Cinchonin durch einen Mehrgehalt von N_2O_5 unterscheidet. Die neue Verbindung $C_{19}H_{20}N_4O_6$ ist ebenso wie die Muttersubstanz eine zweisäurige Base, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure und wird durch Kaliumpermanganat im Gegensatz zum Cinchonin nur langsam angegriffen. Es ist daher die Annahme gerechtfertigt, daß bei ihrer Bildung die Vinylgruppe des Cinchonins in einer noch näher aufzuklärenden Weise beteiligt ist.

Base $C_{19}H_{20}N_4O_6$.

Zu ihrer Darstellung wurden 50 g cinchotinfreies Cinchonin mit der achtfachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.3 im Ölbade auf ca. 100—110° unter Nachfüllen der verdampften Säure erhitzt. Die Reaktion ist beendet, sobald der durch Ammoniak entstehende Niederschlag nach seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure Kaliumpermanganat nicht mehr sofort entfärbt. Das trat unter den angegebenen Verhältnissen nach etwa 48-stündigem Erhitzen ein. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wurde mit dem halben Volumen Eiswasser verdünnt und mit einem nicht zu geringen Überschuß von Ammoniak versetzt. Die ausgefallene Base wurde mit Ammoniak wiederholt ausgewaschen und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 4 g.

0.2106 g Sbst.: 0.4383 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.3113 g Sbst.: 0.6495 g CO_2 , 0.1428 g H_2O . — 0.2402 g Sbst.: 27.9 ccm N (11.5°, 772 mm). — 0.2132 g Sbst.: 24.8 ccm N (16°, 763).

$C_{19}H_{20}N_4O_6$. Ber. C 57.00, H 5.00, N 14.00.
Gef. » 56.76, 56.90, » 5.11, 5.10, » 14.16, 13.79.

¹⁾ Ann. d. Chem. **173**, 76 [1874]. Man vergleiche auch Hlasiwetz, Ann. d. Chem. **167**, 88 [1873]; Weidel, Jahresberichte von Liebig und Kopp **1875**, 770; Weidel und v. Schmidt, diese Berichte **12**, 1152 [1879]; Claus und Muchall, diese Berichte **12**, 362 [1885].

Die Verbindung $C_{19}H_{22}N_4O_6$ ist eine zweisäurige Base. Sie ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, leicht löslich in Mineralsäuren. Sie löst sich gar nicht in Äther und Ligroin, sehr schwer in Benzol, Chloroform und kaltem Alkohol, schwer in kochendem Alkohol. Aus Alkohol scheidet sich die Base in fast weißen, wolligen Nadelchen ab, die bei ca. 238° unter lebhafter Gasentwicklung und Schwärzung schmelzen. Die relative Beständigkeit gegen Permanganat ist oben schon erwähnt worden.

Das *Dichlorhydrat* krystallisiert aus Alkohol in Form weißer, prismatischer Nadelchen, die unter vorhergehendem Sintern bei ca. 238° sich ähnlich wie die Base zersetzen.

0.2190 g Sbst.: 0.1310 g AgCl.

$C_{19}H_{20}N_4O_6 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 15.01. Gef. Cl 14.80.

Abbau zur Cinchoninsäure.

10 g der Verbindung $C_{19}H_{20}N_4O_6$ wurden nach den Angaben von Skraup¹⁾ mit Chromsäure oxydiert. Aus der Oxydationsflüssigkeit konnten wir bisher nur die Cinchoninsäure in einer Ausbeute von 2.5 g auf dem üblichen Wege über das Kupfersalz hinweg isolieren. Die gewonnene Substanz zeigte sämtliche Eigenschaften, die als charakteristische für die Cinchoninsäure in der Literatur angegeben sind. Wir begnügen uns mit der Mitteilung einer Stickstoffbestimmung.

0.1758 g Sbst.: 12.1 ccm N (11° , 754 mm).

$C_{10}H_7NO_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.11.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Chinaalkaloide ausgedehnt.

278. William Küster: Über das Hämopyrrol.

[Aus dem chemischen Institut der Tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.]

(Eingegangen am 16. April 1907.)

Über meine die Oxydation des Hämopyrrols betreffenden Versuche habe ich in diesen »Berichten« zwei Mitteilungen gemacht. Ich konnte zunächst²⁾ nachweisen, daß das Hämopyrrol durch Chromsäure zu dem Imid einer bisubstituierten Maleinsäure oxydiert wird, und daß durch Verseifung des letzteren mittels Barytwasser ein Bariumsalz entsteht, dessen Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform Analogien mit den entsprechenden Eigenschaften des Bariumsalzes der

¹⁾ Ann. d. Chem. **201**, 294 [1880].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2948 [1902].