

Im Anschluß daran möchte ich noch kurz auf den Vorteil der Preglschen Stickstoffmethode aufmerksam machen, auch für den qualitativen Nachweis dieses Elementes. Die Lassaignesche Probe ist nicht so empfindlich wie wohl allgemein angenommen wird. Beim 2.4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol ist z. B. mit 3 mg Substanz (bei Anwendung von Kalium) der Nachweis des Stickstoffs noch sehr unsicher, und erst nach 24 Stunden ist das Resultat definitiv verwertbar. Ähnliche Resultate geben zahlreiche stickstoffhaltige Verbindungen. Diese Gewichtsmenge von 3 mg genügt jedoch vollkommen, um nach Pregl bereits innerhalb einer Stunde in absolut eindeutiger Weise den Stickstoffgehalt festzustellen, und zwar gleich quantitativ. Auch bei noch verunreinigten Körpern weiß man dann aus der festgestellten Menge sofort, ob der gefundene Stickstoff in dem Körper selbst oder in einer Verunreinigung enthalten ist.

Wir wenden deshalb seit 1914 in allen Fällen, wo nur wenig oder sehr wertvolles Material vorhanden ist, statt der Lassaigneschen Probe stets die Stickstoffbestimmung nach Pregl an.

---

**134. G. Giemsa und J. Halberkann: Über China-Alkaloide.  
I. Mitteilung: Cuprein, Hydro-cuprein und deren Methyl- und  
Äthyläther.**

(Eingegangen am 17. Mai 1918.)

Anläßlich der katalytischen Reduktion des Cupreins zu Hydro-cuprein wurde beobachtet, daß dieses unerwartet ebenso wie Cuprein selbst und wie Chinin in saurer Lösung Kaliumpermanganat augenblicklich reduziert, trotzdem genau die zur Überführung der Vinylgruppe in die Äthylgruppe nötige Menge Wasserstoff verbraucht wurde. Diese Beobachtung stand in Widerspruch zu der Angabe von Hesse<sup>1)</sup>, daß das Hydro-cuprein, welches er durch Verseifen des Hydro-chinins erhalten hatte, gegen Permanganat sehr widerstandsfähig sei. Es mußte deshalb trotz Widerstrebens ein andersartiger Verlauf der Reaktion in Betracht gezogen werden, so daß der Vinylrest intakt blieb, oder, was am wenigsten wahrscheinlich schien, daß die Reduktion in einer Nebenreaktion verlief, und das Cuprein bzw. die Hauptmenge desselben nicht berührt wurde. Ferner war nicht von der Hand zu weisen, daß das gebildete Hydro-cuprein sich durch die Isolierung nachträglich veränderte. Die beiden

---

<sup>1)</sup> A. 241, 281.

letzteren Mutmaßungen erwiesen sich durch die Untersuchung der neutralen Sulfate als hinfällig, wobei in Berücksichtigung der dritten Möglichkeit die Isolierung der Hydrobase durch Umsetzung des Hydrochlorids mit Natriumsulfat umgangen wurde. Während die basischen Sulfate des Cupreins und des Hydro-cupreins ohne Wasser krystallisieren und auch sonst keine Unterschiede aufweisen, da es nicht gelang, ein von Hesse<sup>1)</sup> und auch von Oudemans<sup>2)</sup> beschriebenes basisches Cupreinsulfat mit 6 Mol Krystallwasser darzustellen, erwiesen die neutralen Sulfate, daß die ganze Menge des Cupreins durch die Reduktion einheitlich verändert wird. Das neutrale Cupreinsulfat krystallisiert in Tafeln mit 2 Mol Wasser, von denen eins sehr fest haftet und erst bei hoher Temperatur abgegeben wird; dagegen bildet das neutrale Hydro-cupreinsulfat Oktaeder mit 4 Mol Wasser, die über Schwefelsäure schnell entlassen werden.

So blieb also nur noch übrig, an eine nicht an der Vinylgruppe ansetzende Reduktion zu denken. Bei der Prüfung verschiedener Handelspräparate von Hydro-cuprein, die natürlich alle aus Hydro-chinin gewonnen sind, fanden wir nun, daß sie sämtlich durch Permanganat sofort oxydiert werden. Sonach beruht die Angabe von Hesse, daß das Hydro-cuprein beständig sei, auf einem Irrtum.

Durch die Überführung des aus Cuprein erhaltenen Hydro-cupreins in den Methyl- und Äthyläther konnte deren Identität mit dem Hydro-chinin aus Chinin bzw. der entsprechenden Äthylhydroverbindung (Optochin) festgestellt werden, so daß also die Reduktion des Cupreins in normaler Weise verlaufen war. Dieses Hydro-cuprein besitzt die von Hesse angegebenen Eigenschaften, abgesehen vom Schmelzpunkt, den Hesse mit 168—170° und Pum<sup>3)</sup> mit 170° viel zu niedrig angeben, da er tatsächlich bei 204° liegt.

Die leichte Oxydierbarkeit des Hydro-cupreins kann nur durch die freie Phenolgruppe bedingt sein, und die Verätherung gibt dem Molekül einen relativ starken Schutz gegen Permanganat, wodurch Hesse die leichte Trennung und Isolierung des natürlich vorkommenden Hydro-chinins vom Chinin gelang.

In salpeter- oder schwefelsaurer Lösung zeigt Cuprein bekanntlich nicht die geringste Fluorescenz. Bei Anstellung der Thalleiochin-Reaktion, die wenig ausgesprochen eintritt, entsteht jedoch in der ammoniakalischen Flüssigkeit eine blaue Fluorescenz, die besonders schön in einer alkoholischen Lösung des Thalleiochins wahrzunehmen ist. Andere China-Alkaloide, z. B. Chinin und Chinidin, verhalten sich ähnlich.

<sup>1)</sup> A. 230, 59.

<sup>2)</sup> R. 8, 147 [1839].

<sup>3)</sup> M. 16, 68.

## Versuche.

## Cuprein.

Das uns zur Verfügung stehende basische Roh-Cupreinsulfat wurde in alkalischer Lösung mittels Äther von Nebenalkaloiden befreit und in das neutrale Sulfat übergeführt. Zur Isolierung der Base wurde das Sulfat ins Hydrochlorid verwandelt (ebenso Oudemans), da das mit Ammoniak entstehende basische Sulfat infolge seiner Schwerlöslichkeit sich größtenteils der weiteren Umsetzung entzieht. Aus verdünntem Alkohol farblose, prismatische Täfelchen ohne Krystallwasser. Ber. für  $1\text{H}_2\text{O}$  5.49, gef. 1.28. Schmp. 201—202°.

0.1318 g Sbst.: 0.3588 g  $\text{CO}_2$ , 0.0873 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (310.3) Ber. C 73.48, H 7.14.

Gef. » 73.21, » 7.41.

Oudemans, der in Cuprein aus verdünntem Alkohol immer 1.3 % Wasser fand, hält dieses für Krystallwasser und formuliert deshalb  $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Er begründet dies mit der Änderung des Aussehens der Base beim Erhitzen: erst ein sandiges Pulver, wandle es sich in eine viel feinere Masse um, und die krystallinische Struktur sei mehr verschieden. Da wir eine Schädigung der Krystalle auch unter dem Mikroskop nicht wahrnehmen konnten, handelt es sich nicht um Krystallwasser, sondern nur um Feuchtigkeit.

Aus Äther krystallisiert die Base in derben, farblosen Drusen, die aus prismatischen Nadelchen oder Täfelchen zusammengesetzt sind, gegen 185° schmelzen und beim Übergießen mit absolutem Alkohol entglasen. Schmp. 202°, nach längerem Trocknen bei 125°, nach Hesse 198°, nach Hoogewerff (bei Oudemans) 197°. Über Schwefelsäure verlieren die Krystalle kein Wasser, und das entwässerte Produkt nimmt an der Luft kein Wasser wieder auf.

0.1706 g Sbst.: Verlust bei 125° 0.0181 g.

$2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. 10.40. Gef. 10.61.

$\alpha_{\text{D}}^{20}$  in 96-proz. Alkohol ( $c = 0.8428$ ) — 174.4°, in Methylalkohol ( $c = 0.5266$ ,  $t = 23^\circ$ ) — 175.7°. Nach Oudemans in absolutem und 97-proz. Alkohol ( $c = 0.6895$ —1.78,  $t = 16$ —17°) — 173.5° bis 175.5°, nach Howard und Chick<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung — 163.5°, nach Grimaux and Arnaud<sup>2)</sup> in absolutem Alkohol  $\alpha_{\text{D}} = 173.3^\circ$ .

Mit Chlor und Ammoniak entsteht nach Hesse eine intensiv dunkelgrüne Farbe. Nach unseren Beobachtungen gibt sowohl Chlorwasser als auch Bromwasser nur eine schwache Gelbfärbung, die all-

<sup>1)</sup> C. 1909, I 1014.

<sup>2)</sup> Bl. [8] 7, 309.

mählich grüner wird, aber vielmals schwächer als bei Chinin, wobei eine bisher noch nicht beschriebene blaue Fluoreszenz auftritt.

Basisches Cupreinsulfat. Aus der farblosen, heißen, methyl- oder amyalkoholischen Lösung farblose Nadelchen ohne Krystallwasser. In kochendem Wasser mit gelber Farbe löslich, beim Erkalten farblose, glänzende, konzentrisch gruppierte, teils verzweigte Nadelchen ohne Krystallwasser. Schmp. 257° unter stürmischer Zersetzung.

0.1207 g Sbst.: 0.2810 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O. — 0.1346 g Sbst.: 0.0436 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.2843 Sbst.: 0.0915 g SO<sub>4</sub>Ba.

(C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (718.7) Ber. C 63.47, H 6.45, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 13.65.

Gef. » 63.51, » 6.60, » 13.61, 13.52.

In mehreren Versuchen gelang es nicht, ein Salz mit 6 Mol Wasser zu erhalten, wie es Hesse und Oudemans beschreiben. Howard und Chick fanden das Sulfat gleichfalls wasserfrei.

Neutrales Cupreinsulfat. Aus Wasser in großen, glashellen, etwas gelblich gefärbten, prismatischen Tafeln mit 2 Mol Wasser, deren eines sehr locker sitzt und schnell bei 100°, innerhalb 24 Stunden auch über Schwefelsäure abgegeben wird, worauf in letzterem Falle keine weitere Abnahme erfolgt. Die Krystalle entglasen, werden porzellanartig trübe und nehmen das Wasser an der Luft rasch wieder auf. Das zweite Mol Wasser wird erst völlig bei 130—140° entlassen, wobei die getrübten Krystalle zu einem schwefelgelben Pulver zerfallen, wohl infolge geringer Zersetzung, da die Farbe nach dem Erkalten teilweise erhalten bleibt. Beide Mol Wasser werden an der Luft schnell wieder angezogen.

0.6152 g Sbst.: Verlust über Schwefelsäure 0.0251 g; dann bei 130—140° 0.0494 g. — 0.5239 g Sbst.: Verlust nach 1 Stunde bei 100° 0.0213 g, dann bei 130—140° 0.0416 g.

1 Mol H<sub>2</sub>O. Ber. 4.05. Gef. 4.08, 4.07.

2 » » » 8.11. » 8.03, 7.94.

In Übereinstimmung mit Oudemans fanden wir 2 Mol Wasser, entgegen den Angaben von Hesse und Howard und Chick, die 1 Mol Wasser annahmen. Die 1-proz. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot, etwas violettstichig gefärbt.  $\alpha_D^{22}$  in Wasser (c = 1.1824) —197.9°; nach Oudemans (c = 0.905—2.7660, t = 19—19.5°) —202.4 bis —196.1°, Mittel —198.25°.

#### Hydro-cuprein.

Dasselbe ist von Hesse<sup>1)</sup> aus Chinin beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck hergestellt worden. Die Reduktion des Cupreins zum Dihydro-cuprein erfolgte glatt nach dem Verfahren von C. Paal<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> A. 241, 281.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 236488 und Diss. von A. Karl, Erlangen 1911.

mittels 1-proz. Palladiums, das auf Calciumcarbonat oder auf sorgfältig gereinigte Infusorienerde niedergeschlagen ist. Die Reduktion von 1 g Base in 20 ccm Alkohol mit 2 g Katalysator bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur war nach 20 Minuten vollzogen: ber. 72.75 ccm, z. B. verbraucht 73.7 ccm H (0°, 760 mm). Ein Zusatz von Wasser beeinflusst die Schnelligkeit der Reaktion, ist jedoch bei der Isolierung der Base hinderlich, die aus dem Filtrat als farbloser Firnis hinterbleibt.

Die Reduktion des Cupreins als chlorwasserstoffsäures Salz verlief gleichfalls schnell mit dem von C. Kelber<sup>1)</sup> angegebenen 10-proz. Nickel-Katalysator auf Infusorienerde. Die Wasserstoff-Aufnahme bei Anwendung von 1 g Base in 50 ccm Wasser mit 5 g Katalysator bei herrschendem Druck und Zimmertemperatur war nach 30 Minuten beendet: ber. 72.75 ccm, verbraucht 74.6 ccm H (0°, 760 mm). Aus dem eingeeengten Filtrat wurde durch Umsetzen mit Natriumsulfat das schwerer lösliche Sulfat erhalten. Will man die Base direkt isolieren, dann ist es erforderlich, die geringe Menge gelösten Nickels durch Lauge abzuscheiden. Aus dem Filtrat läßt sich die Hydrobase durch Kohlensäure oder mittels Ammoniumchlorids in Freiheit setzen, doch ist in letzterem Falle ein Aussalzen oder Ausschütteln mit Chloroform angezeigt.

Zur Reduktion des chlorwasserstoffsäuren Cupreins erwies sich obiger Palladium-Katalysator weder in wäßriger noch in alkoholischer Lösung brauchbar.

Hydro-cuprein ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol, weniger leicht in Äther und essigsäurem Äthyl, in Petroläther fast unlöslich. Aus heißem Benzol scheidet es sich beim Erkalten gallertig ab. Durch fraktionierte Fällung mit Äther-Petroläther vorgereinigt, krystallisiert es aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadelchen, die aus Chloroform-Benzol zu Warzen vereinigt herauskommen. Schmp. 204°; die Angaben von Hesse und von Pum, 168—170° resp. 170°, lauten viel zu niedrig.

0.1401 g Sbst.: 0.3739 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (312.3). Ber. C 73.04, H 7.75.

Gef. » 72.81, » 7.89.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol für die gefällte Base ( $c = 0.7944$ ) —155.5°, für die krystallisierte Base ( $c = 1.0044$ ) —154.8°. Die mit Salpetersäure bereitete Lösung zeigt auch bei subtilster Prüfung keine Fluorescenz. In alkoholischer Lösung verhält es sich gegen Chlor- bezw.

<sup>1)</sup> B. 49, 55 [1916].

Bromwasser-Ammoniak ebenso wie Cuprein, und es tritt auch wie dort ohne Bildung einer Grünfärbung die blaue Fluoreszenz auf.

Basisches Hydro-cupreinsulfat. Aus heißer wäßriger Lösung farblose, feine, lange Nadelchen ohne Krystallwasser.

0.2402 g Sbst.: 0.0768 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ . Ber.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  13.57. Gef.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  13.43.

Neutrales Hydro-cupreinsulfat. Aus Wasser wenig gelblich gefärbte, glänzende, derbe Oktaeder, aus wäßrigem Aceton farblose, lange, prismatische, meist in Drusen angeordnete Nadeln. Beide Krystallformen enthalten 4 Mol Wasser, die über Schwefelsäure schnell abgestoßen werden. In kaltem Wasser schwer, in heißem reichlich mit gelber Farbe löslich.

0.2736 g Sbst. aus Aceton: Verlust bei  $120^\circ$  0.0402 g, 0.1330 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .  
— 0.2187 g Sbst. aus Aceton: Verlust über Schwefelsäure 0.0333 g, 0.1068 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.5114 g Sbst. aus Wasser: Verlust über Schwefelsäure 0.0776 g, 0.2480 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.2397 g Sbst. aus Wasser: Verlust bei  $120^\circ$  0.0366 g, 0.1157 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2, \text{SO}_4\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (482.4).

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  14.94,

$\text{SO}_4\text{H}_2$  20.33.

Gef. > 14.69, 15.23, 15.17, 15.27, > 20.42, 20.51, 20.37, 20.28.

Das wasserfreie Salz, das ohne Zersetzung bei  $203^\circ$  schmilzt, nimmt an der Luft 1 Mol Wasser wieder auf. Thalleiochin- und Eisenchlorid-Reaktion wie bei Cupreinsulfat. Die wäßrige Lösung nimmt in der Hitze gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder schwindet, eine Folge von Dissoziation, da die basischen Salze wie beim Cuprein in Lösung gelb gefärbt sind. Ein Zusatz von Säure zu der heißen, gelben Lösung verursacht sofort Entfärbung.

### Alkylierung von Cuprein und Hydro-cuprein.

Methyl-cuprein (Chinin), Äthyl-cuprein (Chinäthylin), sowie einige höhere Homologe sind bereits von Grimaux und Arnaud<sup>1)</sup> durch Umsetzen des Cuprein-Natriums in entsprechend alkoholischer Lösung mit Alkylbromiden oder den Chloriden, besser mit Alkylnitratem unter Druck dargestellt worden. Wie wir feststellten, führt auch die Verwendung von Alkylsulfaten und zwar schon in der Kälte zum Ziele, analog der Überführung des Morphins in Kodein<sup>2)</sup>. Allerdings gab uns die Methylierung mit Dimethylsulfat trotz sorgfältiger Reinigung nur schlechte Ergebnisse, dagegen erfolgt sie mittels Diazomethan in berechneter Menge in glatter Weise.

### Methyl-cuprein (Chinin).

Die Ätherifizierung wurde mittels Dimethylsulfats in methylalkoholischer Lösung und berechneter Menge Natriumhydroxyd oder

<sup>1)</sup> Bl. [3] 7, 304; C. r. 112, 774; 114, 548 und 672; 118, 1808.

<sup>2)</sup> Merck, D. R.-P. 102684.

durch Versetzen einer amyalkoholischen Lösung<sup>1)</sup> mit der molekularen Menge Diazomethan in wenig Äther ausgeführt. Zur Charakterisierung diente das basische Sulfat, das bei 120° getrocknet wurde.

0.4220 g Sbst. mittels Dimethylsulfats: 0.1316 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.1601 g Sbst. mittels Diazomethans: 0.0509 g SO<sub>4</sub>Ba.

(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (746.7). Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 13.14. Gef. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 13.10, 13.36.

Das basische Chininsulfat soll über Schwefelsäure sein Krystallwasser bis auf 2 Mol abgeben<sup>2)</sup>. Diese Angabe ist nicht richtig, da das Sulfat, zuletzt langsam, aber völlig entwässert wird. Zur Kennzeichnung kann jedoch die Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an der Luft dienen, da bereits nach 24 Stunden nach Aufnahme von 2 Mol Wasser Gewichts Konstanz eintritt. Wie nachträglich bekannt wurde, ist dies schon von Hesse und Jobst festgestellt worden. Aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen mögen wahllos zwei mitgeteilt sein.

0.6636 g Sbst.: Zunahme 0.0323 g. — 1.2160 g Sbst.: Zunahme 0.0581 g. 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 4.60. Gef. 4.64, 4.56.

#### Methyl-hydrocuprein.

Die Verbindung wurde durch katalytische Reduktion des Methylcupreins und durch Methylierung des Hydrocupreins mittels Dimethylsulfats und Diazomethans erhalten. Zur Analyse diente das basische Sulfat, das sich gegen Kaliumpermanganat relativ beständig zeigt.

0.3326 g Sbst.: 0.1015 g SO<sub>4</sub>Ba.

Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 13.07. Gef. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 12.82.

Nach 24-stündigem Liegen an der Luft enthält es 6 Mol Wasser, das über Schwefelsäure restlos entlassen wird. Das getrocknete Salz nimmt innerhalb 24—48 Stunden die für 4 Mol berechnete Menge Wasser auf, jedoch mit nicht so scharfer Konstanz wie beim Chinin, abhängig von der Feuchtigkeit der Luft.

0.8705 g Sbst.: Zunahme nach 48 Stunden 0.0838 g.

4 H<sub>2</sub>O. Ber. 8.76. Gef. 8.78.

#### Äthyl-cuprein.

Aus Cuprein-Natrium in Alkohol mittels Diäthylsulfats. Die mit Ammoniak gefällte Base enthält 1 Mol Wasser (ber. 5.06, gef. 5.54). Sie bildet wasserfrei ein weißes Pulver, außer in Petroläther leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, aus denen sie als Firnis hinterbleibt. Durch fraktionierte Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther

<sup>1)</sup> Pschorr, Jaeckel und Fecht, B. 35, 4387 [1903].

<sup>2)</sup> Beilstein III, 809; Hesse und Jobst, A. 119, 363.

erhält man sie analysenrein. Schmp. 165—166°, nach Grimaux und Arnaud 160°.

0.1604 g Sbst.: 0.4368 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (338.3). Ber. C 74.49, H 7.74.

Gef. » 74.29, » 7.65.

$\alpha_D^{20}$  bei zwei Präparaten verschiedener Darstellung in absolutem Alkohol (c = 1.2148 und 1.5916) —158.9° und —157.9°, nach Grimaux und Arnaud —169.4°.

Basisches Äthyl-cupreinsulfat. Aus der heißen, wäßrigen Lösung farblose, glänzende, feine, verfilzte, flach-prismatische Nadelchen mit 1 Mol Wasser, das nach dem Trocknen an der Luft schnell wieder aufgenommen wird.

0.5436 g Sbst.: 0.0116 g H<sub>2</sub>O (über Schwefelsäure), 0.1608 g SO<sub>4</sub>Ba.

Ber. H<sub>2</sub>O 2.27, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 12.37.

Gef. » 2.13, » 12.43.

Neutrales Cupreinsulfat. Aus konzentrierter wäßriger Lösung derbe, farblose Prismen mit 7 Mol Wasser, bestimmt im groben Krystallmehl nach 2-stündigem Liegen an der Luft, bis zum gleichbleibenden Gewicht.

0.6704 g Sbst.: 0.1556 g H<sub>2</sub>O (über Schwefelsäure). — 0.6098 g Sbst.: 0.1426 g H<sub>2</sub>O (bei 120°), 0.2495 g SO<sub>4</sub>Ba.

Ber. 7H<sub>2</sub>O 22.42, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 17.44.

Gef. » 23.21, 23.38, » 17.19.

Beim längeren Erhitzen auf 120° färbt sich das Sulfat wenig gelb. Wasserfrei erweicht es gegen 160° und schmilzt bei 163—164°; an der Luft nimmt es 2 Mol Wasser wieder auf (ber. 7.63, gef. 7.83 und 7.89).

### Äthyl-hydrocuprein.

Diese Base wird von der Firma Zimmer & Co. in Frankfurt a. M., durch Entmethylierung des Hydrochinins und Äthylierung des so erhaltenen Hydrocupreins dargestellt, unter dem Namen Optochin als salzsaures Salz in den Handel gebracht.

Aus dem Cuprein gewannen wir diese Verbindung sowohl durch Reduktion des Äthylcupreins als auch durch Äthylieren des Hydrocupreins. Sie wurde nicht krystallinisch erhalten; aus organischen Lösungsmitteln bleibt sie als Firnis zurück, aus den Salzlösungen fällt sie Ammoniak in weißen, bald zusammenballenden Flocken mit 1 Mol Wasser (ber. 5.03, gef. 4.84). Die Base bildet ein lockeres, weißes Pulver, das in den meisten organischen Lösungen sehr leicht, in Äther weniger leicht löslich, in niedrig siedendem Petroläther fast unlöslich ist. Petroläther, Sdp. 100—150°, löst heiß reichlich, beim Erkalten scheidet sich die Base gallertig ab. Sie sintert bei 122°, wird bei 126° durchsichtig und schmilzt bei 130° zusammen. Die Optochin-

base und ein Gemisch verhielten sich fast gleich, nur lagen die betr. Punkte 1—2° tiefer.

0.1184 g Sbst.: 0.3219 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (340.3). Ber. C 74.05, H 8.29.

Gef. » 74.17, » 8.24.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 1.1020$  und  $1.3888$ ) —144.3° und —143.6°; für die Optochinbase wurde gefunden ( $c = 1.2168$  und  $1.4420$ ) —140.8° und —141.6°. Die Winkel differieren demnach nur wenig.

Das basische chlorwasserstoffsäure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und bleibt daraus als strahlig-krystallinische Masse zurück. Das im Handel befindliche salzsaure Optochin ist das basische Salz (ber. HCl 9.68, gef. 9.54), das kein Krystallwasser enthält (in einer Probe 1.78 Feuchtigkeit) und keine Struktur besitzt.

Basisches Äthyl-hydrocupreinsulfat krystallisiert, wie das entsprechende Hydro-chininsulfat, in farblosen, glänzenden, langen, konzentrisch gruppierten, prismatischen Nadeln mit 4 Mol Wasser.

0.6909 g Sbst.: 0.0612 g H<sub>2</sub>O (bei 120°). — 3.4700 g Sbst.: 0.3021 g H<sub>2</sub>O (bei 120°).

4H<sub>2</sub>O. Ber. 8.47. Gef. 8.72, 8.86.

0.8840 g wasserfreie Sbst.: 0.1148 g SO<sub>4</sub>Ba.

Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 12.60. Gef. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 12.56.

Das wasserfreie Sulfat schmilzt bei 235° und nimmt je nach der Feuchtigkeit der Luft 1—2 Mol Wasser wieder auf. Die kochende, wäßrige Lösung nimmt ebenso wie beim Hydrochinin leicht eine blaugrüne bis blaue Farbe an, aus der das Salz farblos oder doch nur wenig gefärbt krystallisiert. Ammoniak schlägt mit der Base den Farbstoff nieder, der in alkoholischer Lösung Dichroismus (grünblau und violettstichig-rot) zeigt.

Neutrales Äthyl-hydrocupreinsulfat ist in Wasser, Alkohol und in Alkohol-Chloroform (1 + 2 Vol.) sehr leicht löslich und ist nur schwierig krystallinisch zu bekommen, da der Krystallisationspunkt leicht überschritten wird, worauf es als Salzmasse zurückbleibt. Aus Wasser farblose, große Prismen, die 7 Mol Wasser enthalten und sehr bald verwittern.

0.6579 g Sbst.: 0.1460 g H<sub>2</sub>O (über Schwefelsäure).

7H<sub>2</sub>O. Ber. 22.34. Gef. 22.19.

0.2805 g wasserfreie Sbst.: 0.1503 g SO<sub>4</sub>Ba.

Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 22.37. Gef. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 22.51.

Hamburg, Chem. Abt. des Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankheiten.