

Danach liegt gar nicht das erwartete  $\beta$ -Hydrocuprein vor, vielmehr hat sich während der Operation das um 1 Atom Sauerstoff ärmere Hydrocuprean gebildet. Mit Hydrocuprein gemischt, wurde eine starke Depression des Schmelzpunktes beobachtet, mit Hydrocuprean aber nicht. Ferner zeigte die Substanz die gleiche Löslichkeit, die gleichen Eigenschaften und besonders gleichartig die Reaktion mit Natronlauge-Bromwasser, so daß an der Identität mit Hydrocuprean kein Zweifel besteht.

Hamburg, Chemische Abteil. d. Instituts f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.

**143. G. Giemsa und J. Halberkann: Über China-Alkaloide, V. Mitteilung<sup>1)</sup>; Stereoisomere Verbindungen des Hydrocupreans.**

(Eingegangen am 11. März 1921.)

Das Hydrocuprean, dessen Entstehen und Eigenschaften in der voranstehenden Veröffentlichung beschrieben wurden, ist zufolge seiner Zusammensetzung und Bildung ein Hydrocuprein, in dem der sekundäre Alkohol zum Kohlenwasserstoff reduziert ist. Es lag nun nahe, zu versuchen, auf anderem Wege zu ihm zu gelangen, und, obwohl dies vielleicht unnötig erscheint, die Identität sicher zu stellen. Es konnte entweder identisch sein mit dem aus Hydrochininen oder dessen Äthyl-homologen nach erfolgter Reduktion und anschließender Verseifung oder in umgekehrter Reihenfolge der Operationen erhaltenen Phenol, es konnte sich aber auch als übereinstimmend erweisen mit dem Reduktions- und Verseifungsprodukt von Desoxychinin oder von Desoxychinidin. Die Versuche lehrten jedoch, daß letztere Phenole stereoisomer, aber nicht identisch mit Hydrocuprean sind, während die Entscheidung für das Phenol, das durch Reduktion des Hydrochinens und nachfolgende Verseifung bzw. durch Reduktion des Hydrocupreans entstehen sollte, noch in der Schwebe bleiben muß, weil die Reduktionen sich nicht verwirklichen ließen. Da die Zwischenprodukte zum Teil noch nicht bekannt sind, mögen sie kurz hier erwähnt sein.

Zur Darstellung aller Chloride diente die Methode von Comstock und Königs<sup>2)</sup>, Kochen der Alkaloide in Chloroform-Lösung

<sup>1)</sup> I.—IV. Mitteilung: B. 51, 1325 [1918]; 52, 906 [1919]; 53, 732 [1920]; 54, 1167 [1921].

<sup>2)</sup> W. J. Comstock und J. Königs, B. 17, 1988—1989 [1884]; 18, 1223 [1885].

mit Phosphorpentachlorid; die Chinene, die Homologen und Isologen des Chinens, wurden durch Erhitzen der Chloride mittels alkoholischen Kalis<sup>1)</sup>, die Desoxyverbindungen durch Behandeln der Chloride mit Eisen in schwefelsaurer Lösung bereitet<sup>2)</sup>.

Das dem Chinen homologe Äthyl-cupreen wurde aus dem noch unbekanntem Äthyl-cupreinchlorid (Schmp. 130°) als ein in der Kälte starres, fast farbloses Öl erhalten. Die Verseifung beider zum Phenol, das Cupreen genannt wird, lieferte auch uns kein charakterisiertes Produkt<sup>3)</sup>, und obgleich die Analysen annähernd stimmende Werte ergaben, ist doch wahrscheinlich, wie auch die geringe Drehung anzeigt, daß eine weitergehende Veränderung vor sich gegangen ist, die bei den nicht hydrierten Alkaloiden regelmäßig einzutreten scheint. Deshalb wurden die entsprechenden hydrierten Verbindungen hergestellt, aus dem Hydrochinin das Chlorid (Schmp. 144°) und daraus das Hydrochinon, das mit 2 Mol. Wasser krystallisierend, bei 78—79° schmilzt, und aus Äthyl-hydrocuprein das Chlorid (Schmp. 147°) und aus diesem das Äthyl-hydrocupreen, ein zähfließendes, hellgelbliches Öl. Beide Äther lieferten bei der Verseifung mit Salzsäure (D. 1.125) unter Druck das Phenol Hydrocupreen, das mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, wasserhaltig bei 85—86°, wasserfrei bei 155° schmilzt. Das Hydrocupreen verhält sich in vielem dem Hydrocuprein ähnlich. Die Lösung in Schwefelsäure (D. 1.84) fluoresciert grünblau, und die Reaktion mit Natronlauge-Bromwasser ergibt bei etwas anderer Trübungsfarbe eine grüne Fluorescenz, die nicht ganz so kräftig ist wie bei Hydrocuprein. Die Versuche, letzteres aus dem Hydrocupreen durch Reduktion herzustellen, waren nicht von Erfolg gekrönt; alle Bemühungen trotz Anwendung der verschiedensten Verfahren blieben vergeblich. Trotzdem darf wohl angenommen werden, daß beide Isologe sind. Dagegen könnte die geringe Rechtsdrehung des Hydrocupreens sprechen, die durch die Anlagerung von Wasserstoff wahrscheinlich nicht größer würde, wie es erforderlich wäre, um die Drehung des Hydrocupreens zu erreichen.

Die neutralen chlorwasserstoffsauren Salze des Chinens, des Hydrochinens und besonders des Hydrocupreens sind intensiv gelb gefärbt.

Desoxy-chinin<sup>4)</sup> und sein Homologes, das Desoxy-äthylcuprein, ließen sich nicht zu einem einheitlichen Phenol verseifen,

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 2 auf S. 1189.

<sup>2)</sup> W. Königs, B. 28, 3145—3147 [1895].

<sup>3)</sup> W. J. Comstock und J. Koenigs, B. 18, 1226 [1885].

<sup>4)</sup> W. Königs, B. 28, 3144 [1895]; 29, 372 [1896]; P. Rabe, A. 373, 107 [1910].

dagegen erhält man aus Desoxy-hydrochinin lange farblose Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, und aus Desoxy-äthyl-hydrocuprein ein Öl, das Desoxy-hydrocuprein zu benennende, wohl charakterisierte Phenol. Es gleicht in seinen äußeren Eigenschaften sehr dem Hydrocuprean, schmilzt bei 182° (191—191.5°)<sup>1)</sup> und gibt mit ihm eine starke Schmelzpunktsdepression. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert rein blau, und gleichfalls entsteht bei der Reaktion mit Natronlauge-Bromwasser statt einer grünen eine blaue Fluorescenz.

Die neutralen, chlorwasserstoffsauren Salze des Desoxy-hydrochinins und des Desoxy-hydrocupreins sind im Gegensatz zu denen der Hydrocuprean-Reihe farblos.

Das aus Desoxy-hydrochinidin gewonnene Phenol ist gleichfalls mit dem Hydrocuprean nicht identisch und steht nach seiner Fluorescenz, die in Schwefelsäure rein blau ist, dem Desoxy-hydrocuprein näher. Zum Unterschiede von letzterem krystallisiert Desoxy-hydrocupreidin aus Äther mit 2 Mol. Wasser (Schmp. 96—97°), kommt aber aus Chloroform + absolutem Äther wasserfrei heraus und schmilzt nun bei 176—177° (183—183.5°)<sup>1)</sup>.

Das als Ausgangsmaterial dienende Hydrochinidin war durch katalytische Reduktion des Chinidins erhalten worden, das auf gleiche Weise, wie nachher bekannt wurde, schon hergestellt war<sup>2)</sup>. Es liefert, wie das natürlich vorkommende Alkaloid, zwei Formen des basischen Sulfates, je nach der Temperatur der Lösung. Oberhalb 20° bilden sich Nadeln, die nicht 2 Mol., sondern 3 Mol. Wasser halten<sup>3)</sup>, unterhalb 20° krystallisieren Prismen, die weder 8 noch 14 Mol.<sup>4)</sup>, sondern 18 Mol. Wasser besitzen, die größtenteils sehr schnell abgestoßen werden. Das Hydrochinidinchlorid wurde nicht krystallinisch erhalten (nach Heidelberg und Jacobs<sup>1)</sup>), Schmp. 93—93.5°) und deshalb als Harz zur Desoxyverbindung weiter verarbeitet.

Vorliegende Arbeit war schon abgeschlossen und niedergeschrieben, als wir durch das Chemische Zentralblatt die weitgehend gleichartigen Arbeiten von Heidelberg und Jacobs kennen lernten (s. Nachschrift in der Einleitung unserer 4. Mitteilung).

<sup>1)</sup> M. Heidelberg und W. A. Jacobs, C. 1920, III 549 und 550.

<sup>2)</sup> A. Irschick, Dissertat., Jena 1913; M. Heidelberg und W. A. Jacobs, C. 1919, III 614.

<sup>3)</sup> O. Hesse, B. 15, 3008 [1882].

<sup>4)</sup> C. Forst und Chr. Böhringer, B. 14, 1955 [1881]; 15, 1656 [1882]; O. Hesse, B. 15, 856, 3008 [1882].

## Versuche.

## Chininchlorid.

Dargestellt aus chlorwasserstoffsauerm Chinin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chloroform-Lösung. Das Chlorid enthält kein Krystallwasser, wie Beilstein III, 817 irrigerweise angibt, was von anderer Seite<sup>1)</sup> schon berichtet ist.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 2.1552$ )  $+ 62.6^\circ$ ; Rabe<sup>1)</sup> fand im 99-proz. Alkohol bei  $15^\circ$  ( $c = 1.9465$  und  $1.966$ )  $+ 60.36^\circ$  und  $+ 61.03^\circ$ .

## Chinen.

Diese sowohl aus dem Chinidinchlorid als auch aus dem Chininchlorid<sup>2)</sup> schon hergestellte Verbindung wurde durch Kochen letzteren Chlorides mit alkoholischem Kali bereitet. Die Isolierung über das Zinkchlorid-Doppelsalz ist nicht nötig; man kocht das erhaltene Öl mit Benzin (Sdp.  $60-100^\circ$ ) aus, gießt nach völligem Erkalten vom Umgelösten ab, bringt das aus der Lösung zurückbleibende, fast farblose Öl auf Eis, bis unter Reiben Krystallisation erfolgt, was durch Impfen beschleunigt werden kann und krystallisiert aus 50-proz. Aceton um. Farblose, meist vierkantige Säulchen, die wasserhaltig gegen  $67^\circ$  mit geringer Trübung schmelzen, bei höherem Erhitzen wieder erstarren und erneut etwas trübe bei  $90-91^\circ$  schmelzen. Comstock und Königs geben als Schmp.  $81-82^\circ$  an, nach Beginn des Sinterns bei  $75^\circ$ . Der Gehalt an Krystallwasser wurde den Angaben entsprechend zu  $2H_2O$  gefunden, das über Schwefelsäure innerhalb 2 Tagen abgegeben wird. (Ber. 10.53. Gef. 10.19, 10.22.)

$\alpha_D^{20}$  der wasserfreien Substanz in absolutem Alkohol ( $c = 1.5892$ )  $+ 52.5^\circ$ .

Neutrales, chlorwasserstoffsaureres Salz. Die Lösung der Base in Methylalkohol wird mit Chlorwasserstoff-Äther, dann mit Essigester bis zur geringen Trübung versetzt; bei freiwilligem Verdunsten krystallisieren lange, feine, chromgelbe Nadeln, Schmp.  $182^\circ$  (nach Heidelberger und Jacobs  $180-185^\circ$ ).

0.2175 g Sbst.: 11.37 ccm  $\frac{1}{10}$ - $NO_3$  Ag (nach Volhard).

$C_{22}H_{22}ON_2, 2HCl$  (379.2). Ber. HCl 19.24. Gef. HCl 19.07.

## Äthyl-cupreinchlorid.

Das benötigte Äthyl-cuprein kann aus Cuprein anstatt mit Diäthylsulfat<sup>3)</sup> mittels Toluol-*p* sulfonsäure-äthylesters (Ausbeute  $62\%$ ,

<sup>1)</sup> P. Rabe, A. 373, 103-104 [1910].

<sup>2)</sup> W. J. Comstock und J. Königs, B. 17, 1989 [1884]; 18, 1223 [1885].

<sup>3)</sup> G. Giemsa und J. Halberkann, B. 51, 1331 [1918].

unter Außerachtlassung des wiedergewonnenen Phenoles) bereitet werden, das Chlorid selbst wurde analog dem Chininchlorid aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze in Chloroform-Lösung mittels Phosphor-pentachlorid erhalten. Farblose, prismatische Krystalle, die bei 130° schmelzen.

0.1244 g Sbst.: 0.3215 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O, 0.0118 g Cl. — 0.1002 g Sbst.:  
0.2604 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O, 0.0098 g Cl.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl (356.8). Ber. C 70.66, H 7.06, Cl 9.94.  
Gef. » 70.49, 70.90, » 7.54, 7.25, » 9.48, 9.78.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 2.2892$  und  $1.0404$ ) + 55.5° und + 56.2°

#### Äthyl-cupreen.

Aus vorstehendem Chlorid analog dem Chinen gewonnen. Aus Petroläther verbleibt ein gelbliches, fast farbloses, in der Kälte starres Öl, das sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther schwieriger löst, in salpetersaurer-wäßriger Lösung blaugrün fluoresciert, Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung augenblicklich reduziert und die Thalleiochin-Reaktion sehr schön gibt.

0.1011 g Sbst.: 0.2934 g CO<sub>2</sub>, 0.0721 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> (320.8). Ber. C 78.71, H 7.55.

Gef. » 79.17, » 7.98.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 1.7384$ ) + 36.5°.

#### Cupreen.

Bereits Comstock und Königs<sup>1)</sup> haben nach einer einseitigen Mitteilung dieses Phenol herzustellen versucht und erhielten eine chlorhaltige, nicht näher untersuchte Base, über die sie später nicht mehr berichtet haben. Zur Darstellung diente in unseren Versuchen das krystallisierte Chinen, das durch 7-stündiges Erhitzen mit der 5-fachen Menge Salzsäure (D. 1.125) im Rohr auf 150° verseift wurde. Jedoch war das erhaltene Produkt nicht krystallinisch zu bekommen, weder aus Äther, noch aus verd. Aceton, noch nach fraktionierter Ausschüttelung. Aus Äther hinterbleibt es als ein in allen organischen Flüssigkeiten leicht löslicher, farbloser Firnis, der weder Fluorescenz zeigt in salpetersaurer Lösung, noch die Thalleiochin-Probe liefert. Schwefelsäure-Permanganat wird sofort reduziert. Die Substanz sintert gegen 85° und schmilzt unscharf bei 110°.

0.0733 g Sbst.: 0.2115 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> (292.3). Ber. C 78.04, H 6.90.

Gef. » 78.72, » 6.99.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 1.3130$ ) + 11.8°.

<sup>1)</sup> B. 18, 1226 [1885].

## Hydrochininchlorid.

Das benötigte Hydrochinin wurde durch katalytische Reduktion des Chinin-Monochlorhydrates in wäßriger Lösung mittels Nickels dargestellt, das Chlorid analog dem Chininchlorid. Große, farblose, vierkantige Prismen, Schmp. 144° (Heidelberger und Jacobs: 143—144°). Die Substanz färbt sich am Lichte gelb. Kaliumpermanganat wird nicht reduziert. Thalleiochin-Reaktion positiv, keine Fluorescenz in salpetersaurer Lösung. Die neutralen Salze lösen sich in der Kälte mit gelblicher, in der Hitze mit gelber Farbe.

0.1035 g Sbst.: 0.0103 g Cl. — 0.1027 g Sbst.: 0.2627 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O, 0.0107 g Cl.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl (344.8). Ber. C 69.63, H 7.31, Cl 10.28.

Gef. • 69.78, » 7.54, » 9.95, 10.42.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 3.0136$ ) + 43.0° (nach Heidelberger und Jacobs + 42.1°).

## Hydro-chinen.

In gleicher Weise wie Chinen bereitet. Die ätherische Lösung des erhaltenen Rohproduktes kocht man längere Zeit mit Tierkohle, versetzt das eingeeignete Filtrat mit der 3-fachen Menge Petroläther und trennt sofort von den sich ausscheidenden braunen Flocken ab. Alsbald krystallisieren zu Rosetten vereinigte, farblose, säulenförmige, bisweilen verzweigte Nadeln, die weiterhin aus verd. Alkohol, besser aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert werden, aus dem die Substanz bisweilen in verzweigten, gezackten Nadeln oder sechskantigen Säulchen herauskommt. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Base liegt bei 78—79°. In Petroläther schwer, in allen sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die salpetersaure-wäßrige Lösung fluoresciert, Kaliumpermanganat wird augenblicklich reduziert, die Thalleiochin-Probe ergibt eine schöne grüne Farbe. Wie Chinen enthält auch dieses Hydroprodukt 2 Mol. Krystallwasser, die über Schwefelsäure innerhalb zweier Tage abgestoßen werden.

0.1034 g Sbst.: 0.0104 g Verlust. — 0.5072 g Sbst.: 0.0527 g Verlust.

2H<sub>2</sub>O. Ber. 10.46. Gef. 10.06, 10.39.

0.0930 g Sbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> (308.3). Ber. C 77.88, H 7.85.

Gef. » 78.03, » 7.85.

$\alpha_D^{20}$  der wasserfreien Substanz in absolutem Alkohol ( $c = 2.6780$ ) + 29.5°.

Neutrales chlorwasserstoffsaurer Salz. Aus einer Lösung der Base in Methylalkohol-Essigester krystallisieren nach Zufügen ätherischer Salzsäure beim freiwilligen Eindunsten tiefgelbe, feine, lange Nadeln, Schmp. 209°.

0.1948 g Sbst.: 10.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -NO<sub>3</sub> Ag (Volhard).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, 2HCl (381.2). Ber. HCl 19.13. Gef. HCl 19.10.

### Äthyl-hydrocupreinchlorid.

Dieses Chlorid bildet große, farblose, glasglänzende, meist vierkantige, prismatische Säulen vom Schmp. 147°, die sich wie Chininchlorid am Lichte gelb färben, die Thalleiochin-Reaktion schwächer als die Ausgangsbasis liefern und in salpetersaurer-wässriger Lösung nicht fluorescieren. Leicht löslich in verdünnten Säuren, mit gelblicher Farbe, in Benzol und Chloroform, mäßig in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aceton und Äther, sehr schwer löslich in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit gelber Farbe. Ausbeute 81%.

0.1029 g Sbst.: 0.2652 g CO<sub>2</sub>, 0.0721 g H<sub>2</sub>O, 0.0099 g Cl.

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>2</sub>Cl (358.8). Ber. C 70.27, H 7.59, Cl 9.80.

Gef. » 70.24, » 7.66, » 9.62.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 0.8484$  und  $2.6644$ ) + 37.7° und + 37.2°.

### Äthyl-hydrocupreen.

Darstellung analog dem Chinen. Nach zweckentsprechender Reinigung aus Petroläther wurde ein zähfließendes, etwas gelbliches Öl erhalten, das sich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löst und in salpetersaurer-wässriger Lösung grün, höchstens bläulichgrün fluoresciert. Thalleiochin-Probe positiv, Schwefelsäure-Permanganat wird sofort entfärbt.

0.0952 g Sbst.: 0.2722 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub> (322.3). Ber. C 78.22, H 8.13.

Gef. » 78.01, » 8.13.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 1.0916$ ) + 29.8°.

### Hydro-cupreen.

Hydro-chinen oder Äthyl-hydrocupreen werden mit der 5-fachen Menge Salzsäure (D. 1.125) durch 7-stündiges Erhitzen im Rohr auf 145–150° entalkyliert. Die verdünnte saure Lösung, hernach die natron-alkalische Lösung, werden mit Äther ausgeschüttelt, dann die Substanz aus soda-alkalischer Flüssigkeit in reichlich Äther aufgenommen, der nach dem Trocknen und Behandeln mit Tierkohle einen zu einem bräunlichgelben Pulver zerreiblichen Firnis hinterläßt. Derselbe wird in angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert und nach jeweiligem geringem Zusatz von Soda fraktioniert ausgeäthert, wobei zuerst Schmierer entfernt werden. Die letzten Ex-

trakte wäscht man mit Sodawasser, löst den Ätherrückstand in Aceton, den man bis zur bleibenden Trübung mit Wasser vermischt, und filtriert alsbald ab, worauf die Substanz nach einiger Zeit zu krystallisieren beginnt. Wiederholt aus verdünntem Aceton krystallisiert: farblose, derbe, vierkantige Säulchen, die in Petroläther unlöslich sind und sich in Äther nur schwierig, in allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Wasserhaltig schmelzen sie bei 85—86°; nach dem Trocknen bei 105°, wobei sie zu einem glasigen Firnis zusammenfließen, kontrahiert sich die Substanz bereits gegen 65°, schmilzt aber erst bei 155°. Die farblosen Lösungen der Base nehmen leicht eine rötliche Farbe an. Die sauren-wäßrigen Lösungen fluorescieren nicht, die schwefelsaure Lösung reduziert Permanganat augenblicklich, die Reaktion mit Bromwasser-Ammoniak tritt nur schwachgrün ein, wobei auch in stärkster Verdünnung eine grüne Fluorescenz wahrnehmbar wird. Eine konz. alkoholische Lösung, nicht eine wäßrige, wird durch wenig Eisenchlorid braunrot gefärbt. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure ist farblos, fluoresciert jedoch grünblau, mehr grün als eine solche Lösung des Hydrocupreans. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Fluorescenz.

0.5509 g Sbst.: nach 2 Stdn. bei 70°, dann 1 Stde. bei 105°, 0.0585 g Verlust.

$2\text{H}_2\text{O}$ , Ber. 10.91. Gef. 10.62.

Die getrocknete Substanz nimmt an der Luft kein Wasser wieder auf.

0.1099 g Sbst.: 0.3102 g  $\text{CO}_2$ , 0.0758 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$  (294.8). Ber. C 77.51, H 7.54.

Gef. » 77.00, » 7.72.

$\alpha_{\text{D}}^{20}$  der wasserfreien Substanz in absolutem Alkohol ( $c = 1.4006$ ) + 27.1°.

Wird etwas des Phenols in Natronlauge gelöst, und diese mit verd. Bromwasser überschichtet, so bildet sich ein olivgrauer Ring, beim Schwenken eine mehr bräunlichrote Scheibe und schließlich eine trübe Mischung; auf weiteren Zusatz von Bromwasser klärt sich die Flüssigkeit unter schwacher Gelbgrünfärbung, wobei eine geringe grüne Fluorescenz bemerkbar wird.

Neutrales chlorwasserstoffsäures Salz. Beim Verreiben des Phenols mit Salzsäure (D. 1.125) entsteht das in dieser Säure schwer lösliche Hydrochlorid, das in Wasser, Aceton und Alkohol leicht löslich ist. Aus Salzsäure (D. 1.06) krystallisiert es in gelben, vierkantigen, zu Büscheln vereinigten Säulen. Vor der Wasserbestimmung lag die Substanz 48 Stdn. an der Luft.

0.5321 g Sbst.: bei 120° Verlust 0.0706 g. — 0.2896 g Sbst.: 13.85 ccm  $^{7/10}\text{-NO}_3\text{Ag}$  (Volhard).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2, 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (421.2). Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.83, HCl 17.32.

Gef. » 13.27, » 17.42.

Schmelzpunkt des wasserfrei krystallisierten Salzes (aus Methylalkohol-Essigester) 167°, nach Beginn des Sinterns gegen 150°.

0.1628 g Sbst.: 8.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -NO<sub>3</sub>Ag. — 0.2307 g Sbst.: 10.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -NO<sub>3</sub>Ag (Volhard).

Ber. HCl 19.86. Gef. HCl 20.05, 19.67.

### Desoxy-chinin.

Aus Chininchlorid durch Behandeln mit Eisendraht in schwefelsaurer Lösung. Die Base fällt sehr gerne ölig aus; am besten geeignet erwies sich zur Reinigung anhaltendes Turbinieren einer bis zur Trübung mit Wasser versetzten eiskalten Aceton-Lösung, wobei sich allmählich farblose Krystalle aussondern, die, umkrystallisiert, lange, flache Nadeln oder Tafeln bilden und wasserhaltig, wie Koenigs<sup>1)</sup> angibt, bei 51—52°, nach Rabe<sup>2)</sup> beim langsamen Erhitzen bei 48° schmelzen. In Petroläther schwer löslich, in sonstigen organischen Flüssigkeiten teils unter Wasserabscheidung leicht löslich. Fluorescenz in salpetersaurer-wässriger Lösung blau, Thalleiochin-Reaktion positiv, Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Schwefelsäure (D. 1.84) löst farblos mit stark blauer Fluorescenz.

Das Krystallwasser ist ziemlich locker gebunden und wird deshalb schwankend gefunden; es wird schon unterhalb 18° beim Liegen der Substanz an der Luft unter Krümeligwerden bereits nach kurzer Zeit teilweise abgegeben. Die einmal entwässerte Substanz nimmt kein Wasser wieder auf. Die in der Hitze geschmolzene Base erstarrt, bisweilen noch während des Erhitzens, über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse vierkantiger Doppelpyramiden, die bei 94° schmelzen. Eine nur 1 Stde. auf Ton an der Luft aufbewahrte Probe enthielt 13.30 % Wasser, Koenigs<sup>1)</sup> fand 12.41 % (ber. für 2 $\frac{1}{2}$  Mol. 12.74), jedoch dürfte der Gehalt nur 2 H<sub>2</sub>O (ber. 10.46) entsprechen, der nach 24-stündigem Liegen einmal zu 10.05, in drei weiteren Bestimmungen zwischen 7.0—7.8° ermittelt wurde. Rabe<sup>2)</sup> fand gleichfalls 2 H<sub>2</sub>O.

0.1155 g (wasserfreie) Sbst.: 0.3296 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> (308.3). Ber. C 77.88, H 7.85.

Gef. > 77.85, > 7.99.

$\alpha_D^{20}$  der wasserhaltigen Substanz in absolutem Alkohol (c = 1.8064) — 89.4°, der wasserfreien Substanz (c = 0.9128 und 1.6175) — 99.9° und — 99.6°. Rabe<sup>2)</sup> fand für die wasserhaltige Substanz in 99-proz. Alkohol bei 15° (c = 2.252) — 93.0°, für die wasserfreie Substanz bei 20° (c = 2.021) — 97.7°.

Neutrales chlorwasserstoffsaureres Salz: Die Base wurde in Äthylalkohol gelöst, mit Chlorwasserstoff-Äther versetzt und mit Essigester bis zur beginnenden Trübung vermischt. Bei freiwilliger Verdunstung kry-

<sup>1)</sup> W. Königs, B. 29, 372 [1896].

<sup>2)</sup> P. Rabe, A. 373, 107 [1910].

stallisieren fast farblose, etwas gelblich gefärbte Nadelchen, die gegen 130° unsharp schmelzen.

0.2002 g Sbst.: 10.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -NO<sub>3</sub> Ag (Volhard).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, 2HCl (381.2). Ber. HCl 19.13. Gef. HCl 18.91.

#### Desoxy-äthyl-cuprein,

Es wurde aus Äthyl-cupreinchlorid hergestellt und bildet ein zähes, wenig gelbliches Öl, das einmal, später nicht wieder krystallinisch erhalten wurde. In seinen Eigenschaften verhält sich die Verbindung wie das Methyl-Homologe. Mit Salzsäure (D. 1.06) bildet sich das darin schwer lösliche Dichlorhydrat.

0.1068 g Sbst.: 0.3065 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub> (322.3). Ber. C 78.22, H 8.13.

Gef. » 78.29, » 8.48.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol (c = 1.4816) -98.5°.

#### Desoxy-cuprein.

Weder aus Desoxy-chinin noch aus Desoxy-äthyl-cuprein konnte nach der Verseifung mit Salzsäure (D. 1.125) unter Druck bei 145° ein charakterisiertes Produkt gewonnen werden. Die entalkylierte Substanz verblieb nur als Firnis, aus dessen Zusammensetzung auf tieferegreifende Umwandlungen zu schließen ist (c = 69.96 und 71.14 anstatt ber. 77.51).

#### Desoxy-hydrochinin.

Dargestellt aus Hydrochinin-chlorid. Aus 50-proz. warmem Aceton krystallisiert es in farblosen, flachen, zentimeterlangen Nadeln in Büscheln. Rasch erhitzt, zieht es sich gegen 61° zusammen, schmilzt trübe bei 68—69°, erstarrt wieder weitgehend und schmilzt erneut bei 95°. Fluorescenz und Thalleiochin-Reaktion wie bei der entsprechenden Vinylverbindung, gegen Permanganat relativ beständig.

Über Schwefelsäure zerfließen die Krystalle zu einem farblosen Firnis, der schließlich ganz fest wird und an der Luft unter Krystallisation das Wasser bis 2H<sub>2</sub>O wieder aufnimmt (2H<sub>2</sub>O ber. 10.40, gef. 8.38 bis 10.24).

0.5612 g Sbst.: über Schwefelsäure in 4 Tagen Verlust 0.0809 g. — 0.6344 g Sbst.: ebenso, Verlust 0.0921 g. — 0.1367 g Sbst.: bei 105° Verlust 0.0202 g.

Ber. 3H<sub>2</sub>O 14.84. Gef. 3H<sub>2</sub>O 14.42, 14.52, 14.70.

0.1165 g wasserfreie Sbst.: 0.3318 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub> (310.3). Ber. C 77.38, H 8.45.

Gef. » 77.70, » 8.49.

$\alpha_D^{20}$  der wasserhaltigen Substanz in absolutem Alkohol ( $c = 2.2896$ )  $-80.15^\circ$ , berechnet für die wasserfreie Substanz ( $c = 1.9500$ )  $-94.1^\circ$  (Heidelberger und Jacobs: wasserhaltig [ $c = 1.244$ ]  $-77.5^\circ$ ).

Neutrales chlorwasserstoffsäures Salz wurde wie bei Desoxychinin gewonnen. Lange, zarte, farblose, vierkantige Nadelchen.

0.2471 g Sbst.: 12.65 ccm  $\frac{1}{10}$   $\text{NO}_3$  Ag (Volhard).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ON}_2$ , 2HCl (383.2). Ber. HCl 18.99 Gef. HCl 18.67.

#### Desoxy-äthyl-hydrocuprein.

Diese Verbindung wurde sowohl aus dem Äthylhydrocupreinchlorid durch Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Eisenspänen als auch durch katalytische Reduktion des Desoxyäthylcupreins mittels Palladiums hergestellt; in diesem Falle verbrauchte 1 g der Ausgangsbasis, gelöst in 40 ccm Alkohol, nach 20 Minuten 73.6 ccm Wasserstoff, berechnet 69.6 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm).

Die Verbindung war nicht krystallinisch zu erhalten; sie bildet ein dickes, wenig gelbliches Öl, das in Wasser und Alkalien unlöslich, in allen organischen Flüssigkeiten leicht löslich ist. Fluorescenz der sauren Lösungen blau, gegen Permanganat eine gewisse Zeit beständig und gibt mit Bromwasser-Ammoniak Grünfärbung. (Heidelberger und Jacobs erhielten die Substanz durch Äthylierung des Phenols und beschreiben nur das Monochlorwasserstoff Salz, Nadeln, Schmp.  $185-186^\circ$ .)

0.0951 g Sbst.: 0.2717 g  $\text{CO}_2$ , 0.0757 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{ON}_2$  (324.3). Ber. C 77.74, H 8.70.

Gef. » 77.94, » 8.91.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 1.6952$ )  $-85.6^\circ$ .

#### Desoxy-hydrocuprein.

Desoxyhydrochinin oder Desoxyäthylhydrocuprein werden mit der 5-fachen Menge Salzsäure (D. 1.125) im Rohr 8 Stdn. auf  $145^\circ$  erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, das Filtrat erst sauer, dann natron alkalisch ausgeäthert, und schließlich das Phenol aus soda alkalischer Flüssigkeit mit viel Äther ausgeschüttelt, dessen Rückstand man zweckmäßig nochmals in verd. Säure löst und wiederum nach Zusatz von Soda mit Äther extrahiert. Die Auszüge werden getrocknet, mit Tierkohle gekocht und von Äther befreit, wobei die Base als Firnis hinterbleibt, den man in wenig Chloroform löst und mit Äther vorsichtig versetzt. Aus der sofort filtrierten Lösung scheiden sich alsbald zu derben Rosetten vereinigte, flache, tafelige Nadeln ab. Sehr geeignet zur Krystallisation erweist sich auch verd. Aceton, aus dem beim Stehen in Rosetten ange-

ordnete, vier- seltener sechskantige Säulchen erscheinen. Schmp. 182° (nach Heidelberger und Jacobs 191—191.5°). Die Löslichkeit entspricht dem stereoisomeren Phenol, dem Hydrocuprean: Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkoholen, mäßig in Aceton; schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Äther, sehr schwer löslich in Tetrachlormethan, unlöslich in Wasser und Petroläther. Konz. Natronlauge löst trübe, anscheinend unter Abscheidung des Natriumsalzes. Eine konz. alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid rot gefärbt, in wäßriger Verdünnung entsteht keine Färbung. Das Phenol fluoresciert in salpetersaurer-wäßriger Lösung nicht; die schwefelsaure Lösung reduziert Kaliumpermanganat augenblicklich unter Grüngelbfärbung der Lösung. Mit Bromwasser-Ammoniak tritt nur eine schwache Grüngelbfärbung auf, gleichzeitig aber eine starke grüne Fluoreszenz, die beim Verdünnen mit Wasser grün bleibt, auf Zusatz von Alkohol aber rein blau wird. Die farblose Lösung der Base in Schwefelsäure (D. 1.84) fluoresciert schön blau, nach Zusatz von Wasser nicht mehr.

0.0993 g Sbst.: 0.2813 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> (296.3). Ber. C 76.99, H 8.16.

Gef. » 77.28, » 8.40.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol (c = 1.2324 und 1.7200) — 79.1° und — 80.2° (Heidelberger und Jacobs: [c = 0.973] — 77.1°).

Ein Gemisch dieses Phenoles mit dem Hydrocuprean vom Schmp. 173° zeigte eine sehr starke Erniedrigung des Schmelzpunktes: Kontraktion und Sintern bei 128° beginnend, klare Schmelze bei 140°.

Beim Überschichten einer Lösung der Substanz in Natronlauge mit verd. Bromwasser entsteht ein bläulich-grüner Ring, beim Vermischen eine blaugraue, schnell grau werdende Trübung, die sich auf Zusatz weiteren Bromwassers aufhellt und klärt. Die nun farblose Lösung fluoresciert blau. Eine weitere Menge Bromwasser gibt eine schwache Grünfärbung, aber Nachlassen der Fluoreszenz, die niemals so kräftig ist wie die entsprechende grüne Fluoreszenz des Hydrocupreans.

Neutrales chlorwasserstoffsäures Salz: Aus der wasserfreien ätherischen Lösung der Base fällt absolut ätherische Salzsäure das Hydrochlorid ölig aus, das aus Alkohol auf Zusatz von Äther wieder ölig herauskommt. Aus Alkohol auf Zusatz von Essigester krystallisieren allmählich farblose, mikroskopisch feine, lange Nadelchen, die bei 90° zu sintern beginnen und bei 112° schmelzen.

0.3796 g Sbst.: 0.2916 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, 2 HCl (369.2). Ber. HCl 19.75. Gef. HCl 19.55.

#### Desoxy-chinidin.

Das Chinidinchlorid wurde nicht krystallisiert, sondern als Rohprodukt weiter verarbeitet. Die Desoxyverbindung besitzt die von

Königs<sup>1)</sup> und von Rabe<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften. Schmp. wasserhaltig 82°. Zur krystallinischen Abscheidung empfiehlt es sich, die mit Wasser verdünnte, noch eben klare Aceton-Lösung im Kältegemisch zu turbinieren und die gewonnenen Krystalle aus 50-proz. Aceton umzukrystallisieren. Die Verbindung hält 2 Mol. Wasser (ber. 10.46, gef. 10.17), die wasserfreie Substanz nimmt das Wasser nur unvollkommen wieder auf, nach 8 Tagen 8.6%.  $\alpha_D^{20}$  der wasserhaltigen Base in absolutem Alkohol ( $c = 1.7684$ ) + 174.4°, berechnet für wasserfreie Substanz + 194.2°. Rabe<sup>2)</sup> fand für die wasserfreie Substanz bei 20° + 211.1° ( $c = 2.023$ ).

### Hydro-chinidin.

Das Hydrochinidin wurde zuerst als Begleiter des Chinidins gefunden; es entsteht auch aus diesem durch katalytische Reduktion. So dargestellt, bildet es farblose, prismatische, meist vierkantige Säulen, die, getrocknet, bei 167—168° schmelzen. Nach Forst und Böhringer<sup>3)</sup> sowohl als auch nach Hesse<sup>4)</sup> enthalten sie 2½ Mol. Wasser, das größtenteils schon an der Luft fortgehen soll, was nicht bestätigt werden konnte; denn auch über Schwefelsäure wird nicht einmal der Verlust für 1 Mol. H<sub>2</sub>O erreicht (gef. 4.41 und 5.23). Nach Irschick<sup>5)</sup> handelt es sich überhaupt nicht um Wasser, sondern um Krystallalkohol. Die getrocknete Base nimmt an der Luft kein Wasser auf.

0.0990 g Sbst.: 0.2659 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (326.3) Ber. C 73.58, H 8.03.

Gef. » 73.27, » 8.23.

$\alpha_D^{20}$  der getrockneten Substanz in absol. Alkohol ( $c = 2.0216$  und 2.6304) + 231.3° und + 230.4°;  $\alpha_D^0$  in 1 Vol. 96-proz. Alkohol + 2 Vol. Chloroform ( $c = 2.3544$ ) + 233.6°. Irschick<sup>6)</sup> fand für  $\alpha_D^{15}$  in absol. Alkohol ( $c = 0.4$ ) + 237.5°, nach älteren Angaben ist die Drehung ungefähr wie die des Chinidins.

Dieses durch katalytische Reduktion dargestellte Hydrochinidin gibt, ebenso wie dies für das natürlich vorkommende Produkt beschrieben ist, zwei Formen des basischen Sulfates; das eine krystallisiert in drusig gruppierten Nadeln, das andere in derben, glashellen, farblosen, sechskantigen, tafelförmigen Prismen.

<sup>1)</sup> W. Königs, B. 28, 3147 [1895].

<sup>2)</sup> P. Rabe, A. 373, 107 [1910].

<sup>3)</sup> C. Forst und Chr. Böhringer, B. 14, 1955 [1881]; 15 1656 [1882].

<sup>4)</sup> O. Hesse, B. 15, 856 [1882].

<sup>5)</sup> A. Irschick, Dissertat., Jena 1913.

<sup>6)</sup> Dissertat., Jena 1913.

Die Nadeln enthalten nicht, wie Hesse<sup>1)</sup> angibt, 2, sondern 3 Mol. H<sub>2</sub>O; sie entstehen bei der Krystallisation oberhalb 20°. Das wasserfreie Sulfat schmilzt bei 214° und nimmt an der Luft kein Wasser wieder auf. Die Wasserbestimmung erfolgte nach 18-stündigem Liegen der Nadeln an der Luft.

0.1455 g Subst.: Verlust bei 125° 0.0099 g. — 0.1159 g Subst.: 0.0080 g.  
Ber. 3 H<sub>2</sub>O 6.72. Gef. 3 H<sub>2</sub>O 6.80, 6.90.

0.1356 g wasserfreie Subst.: 0.0432 g SO<sub>4</sub>Ba.  
(C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (750.7). Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 13.07. Gef. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 13.38.

Die Prismen bilden sich bei der Krystallisation unterhalb 10°. Nach Forst und Böhringer<sup>1)</sup> enthalten sie 12 H<sub>2</sub>O, nach Hesse<sup>1)</sup> 8 H<sub>2</sub>O; nach 1½-stündigem Liegen der Krystalle an der Luft, als eben sichtbar Entglasung begann, fanden wir 21.26 und 19.74 (ber. für 12 H<sub>2</sub>O 22.36, für 8 H<sub>2</sub>O 16.11), dagegen nach scharfem Abpressen zwischen Fließpapier und 10 Minuten langem Liegenlassen auf 18 Mol. stimmende Werte.

0.3035 g Subst.: Verlust bei 125° 0.0905 g. — 0.5252 g Subst.: bei 110°, 0.1614 g Verlust. — 0.6169 g Subst.: nach 2 Tagen über Schwefelsäure, 0.1885 g Verlust.

Ber. 18 H<sub>2</sub>O 30.17. Gef. 18 H<sub>2</sub>O 29.32, 30.73, 30.56.

Die wasserfreien Prismen nahmen an der Luft unschärf 2 Mol. H<sub>2</sub>O wieder auf (ber. 4.58, gef. 5.43, 3.84).

0.3119 g wasserfreie Subst.: 0.0988 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> 13.31.

### Hydrochinidinchlorid.

Dasselbe wurde nicht krystallinisch erhalten (nach Heidelberger und Jacobs cremefarbige Platten, Schmp. 93.5—95°) trotz zahlreicher Versuche unter Benutzung verschiedenster Lösungsmittel; es wurde als bräunliches Harz isoliert und weiter verarbeitet.

0.1378 g Subst.: 0.3548 g CO<sub>2</sub>, 0.0923 g H<sub>2</sub>O, 0.0134 g Cl. — 0.1014 g Subst.: 0.2609 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O, 0.0096 g Cl. — 0.1051 g Subst.: 0.2683 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O, 0.0104 g Cl.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>Cl (344.8).

Ber. C 69.63,

H 7.31,

Cl 10.28.

Gef. » 70.24, 70.19, 69.64, » 7.49, 7.17, 7.25, » 9.72, 9.46, 9.90.

Darnach bestand das harzige Produkt, wenn es auch nicht ganz rein war, jedenfalls der Hauptsache nach aus Hydrochinidin-chlorid. Die letzte Analyse war mit einem durch fraktionierte Ausschüttelung erhaltenen Präparat ausgeführt, das sich gegen Permanganat relativ beständig erwies.

<sup>1)</sup> s. Einleitung.

Bei nochmaliger Behandlung dieses Chlorides mit der ursprünglichen Menge Phosphorpentachlorid in Chloroform wurden einheitliche Krystalle isoliert: farblose, konzentrisch gruppierte vierkantige, öfters an den Enden dachförmig abschließende Säulen, die bei  $191^{\circ}$  schmelzen und deren Zusammensetzung für ein Hydrochinindichlorid spricht, also dem Hydrochinidinchlorid, in dem ein Wasserstoff durch Chlor vertreten wird. Darüber soll gelegentlich später berichtet werden.

#### Desoxy-hydrochinidin.

Die Dehalogenisierung des Hydrochinidin-chlorides wurde in bekannter Weise in schwefelsaurer Lösung durch Eisendraht bewirkt. Das Rohprodukt wurde in Aceton-Lösung mit Tierkohle entfärbt und dem Filtrate die gleiche Menge Wasser zugesetzt. Allmählich scheiden sich farblose Kryställchen ab, die man rechtzeitig isoliert, ehe ein Öl ausfällt, und krystallisiert wiederholt aus 50 proz. Aceton um. Farblose, derbe, meist vierkantige, teils verwachsene Säulen, die bei  $72-73^{\circ}$  trübe schmelzen (nach Heidelberg und Jacobs  $81-83^{\circ}$ , wasserfrei  $68.5-70^{\circ}$ ); beim höheren Erhitzen verstärkt sich die Trübung, die bei  $95-97^{\circ}$  schwindet. Thalleiochin-Probe positiv, blaue Fluorescenz in salpetersaurer-wäßriger Lösung (auch in schwefelsaurer; nach Heidelberg und Jacobs purpurn), relativ unbeständig gegen Schwefelsäure-Permanganat. Die Krystalle halten 2 Mol.  $H_2O$ , die nicht verwittern. Analyse, nach 24-stündigem Liegen der Substanz an der Luft, bei  $110^{\circ}$ .

0.4711 g Sbst.: 0.0493 g Verlust. — 0.3903 g Sbst.: 0.0407 g Verlust.  
Ber. 2  $H_2O$  10.40. Gef. 2  $H_2O$  10.46, 10.43.

0.1148 g wasserfreie Sbst.: 0.3250 g  $CO_2$ , 0.0862 g  $H_2O$ .  
 $C_{20}H_{26}ON_2$  (310.3). Ber. C 77.38, H 8.45.  
Gef. » 77.23, » 8.40.

$\alpha_D^{20}$  der wasserhaltigen Substanz in absol. Alkohol ( $c = 2.0064$ ) +  $133.6^{\circ}$ , berechnet für die wasserfreie Substanz +  $148.9^{\circ}$  (Heidelberg u. Jacobs):  
 $\alpha_D^{22.5}$  anscheinend der wasserhaltigen Substanz [ $c = 1.124$ ] +  $167.3^{\circ}$ .

#### Desoxy-hydrocupreidin.

Das Desoxy-hydrochinidin wurde mit der 5-fachen Menge Salzsäure (D. 1.125) durch 7-stündiges Erhitzen auf  $145^{\circ}$  im Rohr verseift. Aus wasserhaltigem Äther scheiden sich bei genügender Konzentration derbe, aus Täfelchen bestehende Krystallwarzen aus, die meist einen rötlichen Ton besitzen; sie enthalten Krystallwasser, sintern über  $80^{\circ}$  und schmelzen trübe bei  $96-97^{\circ}$ ; höher erhitzt steigt das Säulchen gegen  $148^{\circ}$  und wurde gegen  $160^{\circ}$  erst völlig klar. Aus

verd. Aceton krystallisieren derbe, zugespitzte Nadeln, Schmp. gleichfalls 97°

Die Bestimmung des Wassers erfolgte 24 Stdn. nach der Isolierung.  
1.5134 g Sbst.: nach 10 Tagen über Schwefelsäure 0.1703 g Verlust.  
Ber. 2 H<sub>2</sub>O 10.85. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 11.25.

Aus Chloroform krystallisieren auf Zusatz trocknen Äthers aus der leicht getrübbten Mischung harte, anscheinend aus flachen Nadelchen zusammengesetzte Warzen, die, wiederholt umkrystallisiert, bei 176—177° (Heidelberger und Jacobs: 183—183.5°) schmelzen. In Schwefelsäure (D. 1.84) farblos mit blauer Fluorescenz löslich, die beim Verdünnen mit Wasser schwindet.

0.1129 g Sbst.: 0.3193 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> (296.3). Ber. C 76.99, H 8.16.  
Gef. • 77.16, » 8.07.

$\alpha_D^{20}$  in absolutem Alkohol ( $c = 1.0196$ ) + 151.0° (Heidelberger und Jacobs:  $\alpha_D^{24}$  [ $c = 0.991$ ] + 183.7°).

Das Gemisch dieses Phenoles mit Hydrocuprean (173°) und auch mit Desoxy-hydrocuprein (182°) zeigte starke Senkung des Schmelzpunktes. Nach Sintern gegen 138—140° erfolgte Schmelzen bei 148—150° resp. 150—155°.

In Natronlauge gelöst und mit schwachem Bromwasser überschichtet, bildet sich ein olivgrünlich-grauer Ring, beim Mischen eine graue, etwas rötliche Trübung, die nach Zusatz von etwas mehr Bromwasser verschwindet und einer grünlichgelblichen Farbe Platz macht, wobei eine verhältnismäßig starke blaue Fluorescenz auftritt.

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

**144. Karl Freudenberg, Otto Böhme  
und Alfred Beckendorf: Raumisomere Catechine.  
(7. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.)**

[Aus den Chem. Laboratorien der Universität Kiel  
und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Februar 1921.)

Die Catechine sind krystallinische Polorogucin-Abkömmlinge, die überaus leicht in amorphe Gerbstoffe übergehen und ohne Zweifel vielen natürlichen Gerbstoffen zugrunde liegen. Der Hauptvertreter dieser Klasse, das Gambir-Catechin, läßt sich nach einer Vorschrift von Kostanecki und Lampe<sup>1)</sup> durch Methylierung, Reduk-

<sup>1)</sup> B. 40, 720 [1907].