

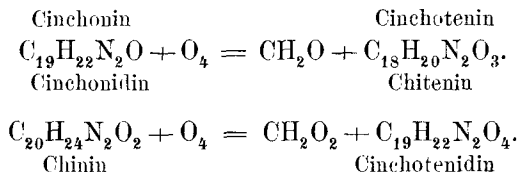
Über Chinin und Chinidin.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Eine Reihe früherer Untersuchungen¹ hat festgestellt, dass in dem Verhalten der drei Chinaalkaloïde Chinin, Cinchonin und Cinchonidin gegen Kaliumpermanganat eine bemerkenswerthe Übereinstimmung stattfindet.² Alle drei Basen spalten nämlich bei schonender Behandlung mit genanntem Oxydationsmittel ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure ab und gehen unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen in schwach basische Körper von phenolartigen Eigenschaften über.



Besagte Regelmässigkeit erstreckt sich ausserdem auf das dem Chinin isomere Chinidin (Hesse's Conchinin), wie Herr Pawlowsky im hiesigen Laboratorium nachwies, dem es gelang,

¹ Skraup. Ann. Chem. Pharm. **197**, 226, **197**, 374 und **199**, 344.

² An dieser Stelle sei mir erlaubt einer kürzlich erschienenen Arbeit der Herren C. Forst und Chr. Boehringer über Chinchotin und Hydrocinchonidin zu erwähnen. Die genannten Chemiker betrachten mit O. Hesse das Cinchotin als Hydroderivat des Cinchonins, welches auffallender Weise bei der Oxydation des letzteren entstehen solle, während ich vor einigen Jahren den Beweis zu erbringen bemüht war, dass das Cinchotin ein hartnäckig anhaftender Begleiter des Cinchonins ist. Die von den genannten Chemikern veröffentlichten Thatsachen scheinen mir aber selbst für den

aus dieser Base neben Ameisensäure einen dem Chitenin gleich zusammengesetzten und ihm aller Wahrscheinlichkeit nach bloss isomeren Körper zu erhalten.

Es scheint somit festzustehen, dass alle vier Alkaloide ein Kohlenstoffatom in besonderer und gleichartiger Stellung besitzen, ein Einblick in die herrschenden Isomerieverhältnisse und verwandtschaftliche Beziehungen ist aber dadurch nicht erlangt. Im Gegentheil stehen die durch Kaliumpermanganat entstehenden Producte ihrer Zusammensetzung nach in demselben Verhältnisse wie die Muttersubstanzen.

Nachdem die energische Spaltung des Cinchonins und Cinchonidins gezeigt hat, dass in beiden Processen dieselben Producte entstehen, war es von besonderem Interesse zu erforschen, wie die Zerfallsproducte des Chinins und Chinidins sich untereinander und zu denen der zwei vorgenannten Basen verhalten, insbesondere ob die Differenz in der Zusammensetzung CH_2O , die aus den vier Alkaloiden in ihre nächsten Abkömmlinge (Cinchotenin etc.) übergeht, auch in den Producten des weiteren Abbaues noch wahrnehmbar ist.

So wie es früher mit dem Cinchonidin und Cinchonin sich als zweckmässig erwies, wurde auch diesmal die Oxydation mit Chromsäure vorgenommen.

Fall nicht beweiskräftig genug zu sein, wenn meine direct entgegenstehenden Beobachtungen nicht vorliegen würden, welche letztere ich überdies mit aller Entschiedenheit aufrecht halte.

Im Gegentheil möchte ich meine Auffassung über das Cinchotin auch auf das Hydrocinchonidin der Herren Forst und Böhringer ausdehnen und letzteres gleichfalls als schon im käuflichen Cinchonidin fertig gebildetes Alkaloïd betrachten. Bei meinen ersten Untersuchungen über das Cinchotenidin wurde die Gegenwart des Hydrocinchonidins nicht beobachtet, die mit Chamäleonlösung erhaltene Oxydationsflüssigkeit schied auf Zusatz von Natronlauge nur etwas Mangan ab, dafür erhielt Herr Schlosser, der im hiesigen Laboratorium einige Hundert Gramm Cinchonidinsulfat mit Kaliumpermanganat oxydirte, beim Auflösen des rohen Cinchotenidins in Kalilauge geringe Mengen (etwa 2 Procent vom Rohmaterial) eines darin unlöslichen Körpers, der vielleicht das Hydrocinchonidin sein könnte.

Die Existenz des Hydrocinchonidins in manchen Sorten des gewöhnlichen Cinchonidinsulfats würde gewisse Widersprüche betreffs einiger Eigenschaften des Cinchonidins aufklären.

Oxydation des Chinins.

Schon bei den ersten im kleinen Massstabe ausgeführten Oxydationen liess sich eine gut krystallisirte Säure nachweisen, es hat aber vielfältige Versuche erfordert, ehe die günstigsten Bedingungen ihrer Abscheidung ermittelt waren. Die anfänglichen schlechten Ausbeuten wurden einer unrichtigen Wahl der Menge an Oxydationsmittel zugeschrieben, in verschiedener Weise ausgeführte, quantitativ verfolgte Operationen hoben diese Meinung und deuteten dahin, dass die Säure aus alkalischen Flüssigkeiten zum grössten Theile mit dem Chromoxyd mitgerissen werde, von dem sie kaum zu trennen ist. So war die Ausbeute unter sonst gleichen Verhältnissen im Steigen begriffen, als aufeinanderfolgend Ätzkalk, Ätzbaryt und Ätzkali zum Fällen der Oxydationsflüssigkeit in Anwendung kamen, war besser, wenn letztere in das überschüssige Fällungsmittel gegossen, als wenn die Abscheidung umgekehrt vorgenommen wurde. Nachdem sich überdies zeigte, dass mit Umgehung des Ausfällens von Chrom in Form von Chromoxyd gar kein Resultat zu erzielen ist, ob jenes als Alaun oder als Sulfat durch Alkohol abgeschieden oder aber die directe Abscheidung der Säure oder einer ihrer Verbindungen aus der Oxydationsflüssigkeit versucht wird, blieb ich bei folgendem Verfahren stehen, das noch die besten Ausbeuten lieferte.

10 Theile Chininsulfat ($[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2]\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{aq}$) werden mit etwa 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, in 200 bis 250 Theilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und eine wässrige Lösung von 20 Theilen Chromsäure so allmählig zufließen gelassen, dass der Zusatz etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden dauert. Das Oxydationsmittel kann ebensogut continuirlich wie in kleinen Antheilen zugesetzt werden.

Nach 2 bis $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wird etwa unzersetzte Chromsäure durch Zusatz von etwas Alkohol reduzirt und sodann die grüne Flüssigkeit in eine kalte Auflösung von 80—90 Grm. Ätzkali in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser unter stetem Rühren eingetragen. Die klare grüne kalische Lösung wird am besten in kupfernen Kesseln zum Kochen erhitzt und dies noch einige

¹ Ber. f. 1879, 1104.

Zeit fortgesetzt, wenn das Chromoxyd bereits vollständig ausfiel, um den Niederschlag etwas dichter und leichter filtrirbar zu erhalten.

Durch Abziehen vermittelt eines Hebers, Waschen durch Decantation, endlich auf einem Colirtuch und ganz allmähliges Pressen wird die gelbe Flüssigkeit vom Chromoxydniederschlage getrennt und nach nahezu völliger Neutralisation mit Schwefelsäure concentrirt, wobei von Zeit zu Zeit die Reaction controlirt und eher schwach alkalisch als sauer gehalten werden muss. Man lässt zwei- bis dreimal Kaliumsulfat auskrystallisiren, die letzte Mutterlauge wird sodann mit etwa dem gleichen Volum Alkohol vermischt, nach mehrstündigem Stehen die dunkelbraune Lösung vom ausgefällten Kaliumsulfat getrennt, und nachdem der Alkohol durch Abdestilliren und Eindampfen am Wasserbad verjagt ist, setzt man durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die gebildeten Säuren in Freiheit. Von letzterer genügen auf obige Mengen gerechnet 2—3 Grm. concentrirte Säure.

Das entstandene Hauptproduct fällt bald in Form bräunlich-gelber Körner aus, die insbesondere an den vom Glasstabe geritzten Stellen sich bald ansetzen, und nach etwa 6—8stündigem Stehen sich nicht mehr vermehren. Die Ausbeute betrug Maximum 50—55 Procent der theoretischen.

Die dunkelbraune Mutterlauge dieser Krystallisation enthält einen zweiten Körper saurer Natur, der nach dem Neutralisiren mit Kalilauge durch Zusatz von Alkohol von der Hauptmasse des Kaliumsulfats befreit, weder als solcher noch in Form seiner Salze irgendwie in einer, die weitere Untersuchung zulassenden Form erhalten werden konnte. Dasselbe zeigte sich, als bei der Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit, Ätzbaryt zur Abscheidung der krystallisirten Säure Schwefelsäure in Anwendung kam, und letztere durch Bleicarbonat, das in Lösung gebrachte Blei endlich durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde, kurzum möglichst Alles vermieden war, die syrupöse Säure mit fremden Körpern zu verunreinigen.

Bei Versuchen durch bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetztes Digeriren mit Silbercarbonat ein festes Silbersalz zu erhalten, reagirte die Flüssigkeit schwach alkalisch, doch schien sie keine flüchtige Base zu enthalten, welche Reaction also höchst wahrscheinlich einer geringen Menge von festem Alkali zuzu-

schreiben ist, das mit dem Baryumhydroxyd der Chromsäure oder sonst mit einem der zugesetzten Reagenzien eingeschleppt worden ist. Der feste Inhalt der Digestionsflasche lieferte, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abermals einen Syrup aus dem nach längerem Stehen bloss sehr geringe Mengen einer Krystallisation anschossen, die identisch ist mit der ersterwähnten krystallisirten Säure, die Mutterlauge blieb syrupös, ebenso der weitaus bedeutendere Rückstand, der durch Ausfällen des Silbers aus dem flüssigen Antheile des Digestionsgefässes und Eindampfen der sauren Lösung erhalten worden war.

Die Versuche, diesen Theil der Oxydationsproducte in irgend einer Weise zum Krystallisiren zu bringen, wurden durch Monate fortgesetzt und es dürfte kaum ein Mittel geben, das unversucht geblieben wäre. Der Erfolg war aber ebenso negativ, wie bei dem ähnlichen Product, das früher¹ aus dem Cinchonin und dem Cinchonidin erhalten worden ist, als einzig greifbares Resultat dieser vielfältigen Versuche ist zu verzeichnen, dass die grösste Ähnlichkeit zwischen dem amorphen Oxydationsproduct des Chinins mit denen aus dem Cinchonin und seiner isomeren Basis erkannt wurde.

Ausser den zwei schon angeführten Producten der Oxydation wurde nur noch Kohlensäure und etwas Ameisensäure nachgewiesen, sonstige flüchtige Säuren zu isoliren gelang nicht. Zweifellos steht die Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure bei diesem Prozess in engstem Zusammenhang mit deren Entstehung, wenn Chinin mit Kaliumpermanganat oxydirt wird.

Oxydation des Chinidins.

Das Chinidin liefert unter analogen Verhältnissen genau dieselben Zerfallsproducte wie das Chinin.

Die Ausfällung des Chromoxydes aus der Oxydationsflüssigkeit geschah mit überschüssigem Ätzbaryt und war, wie durch oben angeführte Beobachtung erklärlich wird, die Ausbeute an dem krystallisirten Product, sowie an dem syrupösen, geringer, als beim Chinin unter Anwendung von Kalilauge erzielt werden konnte, ganz gleich aber der jener Chininoxidationen, bei denen gleichfalls Ätzbaryt als Fällungsmittel in Anwendung kam, das ist 15—20 Procent der theoretischen. Nebenbei bemerkt, liefern

¹ Skrap. Ann. Chem. Pharm. 201 291.

letztere Operationen weit reineres Product, als solche, bei denen mit Ätzkali abgetrennt wurde.

Auch das zweite Hauptproduct der Chinidinoxidation blieb stets amorph, ebenso seine Salze.

Chininsäure.

Mit diesem Namen sei die krystallisirte Säure bezeichnet, die aus dem Chinin, sowie aus dem Chinidin entsteht. Die Reindarstellung derselben erfolgt am zweckmässigsten durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Säure aus heisser verdünnter Salzsäure, schliesslich unter Anwendung von eisenfreier Thierkohle. Es kann dieselbe aber auch durch Überführung der Chininsäure in eine Salzsäureadditionsverbindung und nachheriges Zersetzen dieser mittelst viel Wasser bewirkt werden.

Die reine Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen langen dünnen Prismen, die ausserordentlich schwer in kaltem, kaum leichter in heissem Wasser löslich sind, verdünnte Salz- und Schwefelsäure nehmen die Säure reichlich mit gelber Farbe auf, Essigsäure weit schwieriger, alkalische Lösungsmittel lösen sie leicht und ungefärbt, Äther und Benzol nehmen nur Spuren auf.

In Alkohol löst sich die Chininsäure selbst beim Kochen nur schwierig auf, die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, die an Empfindlichkeit und Schönheit der Farbe dieselbe Erscheinung bei Chininsalzen bedeutend übertrifft. In concentrirteren Lösungen ist die Fluorescenz prächtig rein blau, bei grösserer Verdünnung geht sie etwas ins Violette über. Auf Zusatz von etwa dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Volum Wasser verschwindet sie, Alkoholzusatz regenerirt die Erscheinung; auch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung vernichtet die Fluorescenz. Saure wässrige Lösungen der Chininsäure zeigen keinerlei Fluorescenzerscheinungen. Chromoxyd wird von der Chininsäure hartnäckig zurückgehalten und ist auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder verdünnter Salzsäure nicht vollständig zu entfernen, sondern bequem bloss durch häufiges Umkrystallisiren des Kalksalzes.

Im Haarröhrchen schmilzt die Chininsäure bei 280° (uncorr.) unter Zersetzung, im Kölbchen vorsichtig erhitzt, schmilzt sie zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, dann beginnt sie theilweise zu

sublimiren, indem ein grosser Theil tiefer zersetzt wird, und dabei einen schwach stechenden, sonst nicht unangenehm riechenden Dampf entwickelt; derselbe Geruch tritt noch weit charakteristischer beim Erhitzen ihrer Metallverbindungen auf, zweifellos rührt derselbe von durch Abspaltung von CO_2 entstandenem Chinolid $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ her, wie Königs die von Butlerow und Wischnegradsky¹ aus dem Chinin erhaltene Base nannte. Mit Wasserdampf ist die Chininsäure so gut wie nicht flüchtig, sie krystallisirt wasserfrei. Die bei 100—105° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

Chininsäure aus Chinin:

1. 0·2673 Grm. gaben 0·6350 Grm. CO_2 und 0·1030 Grm. H_2O .
2. 0·2728 „ „ 0·6495 „ „ „ 0·1089 „ „
3. 0·2851 „ „ 18·5 CC. N bei 747 Mm. Druck und 17·6°

Chininsäure aus Chinidin.

4. 0·2366 Grm. gaben 0·5624 Grm. CO_2 und 0·0948 Grm. H_2O .

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$
C. .	64·79	64·92	—	64·83	65·02
H .	4·28	4·43	—	4·45	4·43
N .	—	—	7·38	—	6·89

Die Chininsäure bildet, ihrer doppelten Eigenschaft als Carbonsäure und stickstoffhaltige Base entsprechend, zwei Arten von Salzen. Diejenigen, die durch Vertretung von Wasserstoff durch Metalle entstehen, sind, soweit letztere nicht eigenthümliche Färbungen bedingen, in fester Form sowohl, wie auch in Lösung ungefärbt, die Verbindungen mit Säuren erscheinen stets gelb.

Silbersalz. Durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der mit Ammoniak genau gesättigten Säure fällt ein bald pulverig werdender Niederschlag aus, der, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, krystallwasserfrei und lichtbeständig ist.

0·2544 Grm. lieferten 0·3974 Grm. CO_2 , 0·0695 Grm. H_2O und 0·0884 Grm. Ag.

0·2075 Grm. lieferten 0·0715 Grm. Ag.

¹ Ber. f. 1879, 2093.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8AgNO_3$
C. . .	42·60	—	42·58
H ..	3·03	—	2·58
Ag..	34·74	34·45	34·84

Calciumsalz. Wenn Chininsäure in kochendem Wasser suspendirt und allmählig dünne Kalkmilch bis zur vollständigen Auflösung zugesetzt wird, krystallisirt aus der zuvor mit Kohlensäure vollständig von überschüssigem Kalk befreiten Lösung beim Erkalten das Calciumsalz in weissen Nadeln, die concentrisch und zwar in der Regel derart vereinigt sind, dass im Centrum der flachen Rosetten eine Lücke ausgespart ist. Das Salz ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch reichlicher in heissem löslich, kann daher durch Umkrystallisiren bequem gereinigt werden.

Mitunter, und zwar war dies regelmässig der Fall, wenn noch unreine Chininsäure in Kalksalz verwandelt wurde, entstand entweder direct eine körnig krystallinische Verbindung, oder verwandelten sich die erst entstandenen Nadeln in grobsandige Krystalle, die auch von heissem Wasser viel schwieriger aufgenommen werden. Letztere Modification, die vermuthlich einen anderen Krystallwassergehalt besitzt, wurde nicht analysirt.

Die erstere ergab bei der Analyse:

Salz aus Chinin:

- 0·3763 Grm. lieferten 0·0443 Grm. CaO.
- 0·4663 Grm. verloren zwischen 155—200°, 0·0352 Grm. H_2O und lieferten 0·1321 Grm. $CaSO_4$.

Salz aus Chinidin:

- 0·3807 Grm. verloren zwischen 160—195° 0·0282 Grm. H_2O und lieferten 0·0447 Grm. CaO.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$.
	I.	II.	III.	
Ca. . .	8·41	8·35	8·38	8·33
H_2O ..	—	7·27	7·41	7·50

Beim Erhitzen des Kalksalzes, sowie der anderen Salze der Chininsäure destillirt ein Öl von eigenthümlichem angenehmen

Geruche, der an den des Cumarins erinnert, worauf schon weiter oben aufmerksam gemacht worden ist.

Barytsalz. Im Äusseren ist das Barytsalz dem Kalksalz sehr ähnlich, es ist jedoch schon in kaltem Wasser bedeutend löslicher. Charakteristisch ist beiden, besonders aber dem ersteren, die Zähigkeit, mit der sie gleich der freien Säure Chromoxyd festhalten. Gelegentlich einer Darstellung von Chininsäure war eine geringe Menge von Chromsäure mit in Lösung des vermittelst Kochen der Oxydationsmischung mit Ätzbaryt erhaltenen Barytsalzes gegangen und beim Eindampfen theilweise reduziert worden.

Die durch Schwefelsäure mit grüner Farbe in Freiheit gesetzte Chininsäure löste sich in Barytwasser mit smaragdgrüner Farbe ebenso bei anhaltendem Kochen mit Baryumcarbonat. Durch wiederholtes Fällen überschüssig zugesetzten Ätzbaryts fiel nur ein Theil des Chroms aus, der Rest wurde erst durch wiederholtes Umkrystallisiren des Kalksalzes beseitigt.

Das aus Chinidin mit Ätzbaryt bereitete Salz analysirt ergab:

0·3577 Grm. bis 190° erhitzt, wo Braunfärbung eintrat verloren
0·0407 Grm. H₂O und gaben 0·1124 Grm. BaCO₃.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₁ H ₈ NO ₃) ₂ Ba + 4 H ₂ O.
Ba . . .	21·85	22·34
H ₂ O . .	11·38	11·74

Kupfersalz. Eine Lösung von Chininsäure in starker Essigsäure lässt, mit Kupferacetat versetzt, nach einiger Zeit Nadeln der freien Säure fallen. Das grüne Filtrat dieser Krystallisation der Verdunstung überlassen, schied dunkelgrasgrüne Krystalle ab, denen aber stets kleine gelbliche Individuen beigemischt waren. Die Lösung des Ammonsalzes liefert nach Zufügung von essigsauerm Kupfer einen lichtgrünen flockigen Niederschlag, der schon bei längerem Stehen, fast augenblicklich beim Erwärmen in ein schweres Pulver grauvioletter Krystalle übergeht, die in Wasser fast unlöslich sind, und nach dem Auswaschen und Trocknen lichtlavendelblau erscheinen.

0·2682 Grm. verloren beim Trocknen bis 110° 0·0142 Grm.
und hinterliessen 0·0436 CuO.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₁ H ₉ NO ₃)Cu + 1½H ₂ O.
Cu...	5·29	5·46
H ₂ O .	12·98	12·82

Salzsäureverbindung der Chininsäure. Wird Chininsäure in mässig verdünnter Salzsäure kochend gelöst, krystallisiren nach dem Erkalten nicht mehr die langen gelben Nadeln der freien Säure, sondern es scheiden sich gut ausgebildete gelbe Krystalle von meist tafelariger Gestaltung ab, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge bedeutend an Grösse zunehmen. Zwischen Filtrirpapier sorgfältig getrocknet, verlieren sie an freier Luft erst nach längerer Zeit ihren Glanz und verwittern, im verschlossenen gut angefüllten Gefässe hielten sie sich Monate lang unverändert. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, beim Verdunsten scheidet sich aber zuerst wieder freie Carbonensäure ab; dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn die Krystalle auf einem Filter wiederholt mit Wasser übergossen werden.

Die Wasserbestimmungen erfolgten durch Trocknen über Schwefelsäure, die Salzsäurebestimmung in gewöhnlicher Weise mit Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Die erste Trocknung wurde in einer Salzsäuregas enthaltenden Glocke versucht, hiebei aber viel niedrigere Zahlen erhalten, als bei den folgenden in gewöhnlicher Weise ausgeführten. Der Grund dessen ist, dass wie die Salzsäurebestimmung erwies, das trockene Salz Chlorwasserstoffgas verdichtet.

Aus Chinin.

- 0·2226 Grm. lieferten 0·1128 Grm. AgCl und 0·0015 Grm. Ag.
- 0·4300 Grm. verloren 0·0535 Grm.
- 0·3036 Grm. verloren 0·0394 und lieferten dann 0·1546 Grm. AgCl und 0·0013 Grm. Ag.

Aus Chinidin:

- 0·3509 Grm. lieferten 0·1840 Grm. AgCl.

	Gefunden				Berechnet für C ₁₁ H ₉ NO ₃ HCl + 2H ₂ O
	I.	II.	III.	IV.	
HCl.	13·12	—	13·10	13·33	13·25
H ₂ O.	—	12·44	12·97	—	13·07

Herr Prof. v. Lang war so gütig, die krystallographische Bestimmung dieser Krystalle vorzunehmen und hierüber mitzutheilen:

Die Krystalle sind assymetrisch mit monosymmetrischem Habitus.

Beobachtet wurde:

$$110 \cdot 001 = 75^\circ 28'$$

$$\bar{1}10 \cdot 001 = 74^\circ 41'$$

$$110 \cdot \bar{1}10 = 55^\circ 10'$$

Die Krystalle sind verlängert in der Richtung der Zone (110.001).

Ausser der beschriebenen Salzsäureverbindung existirt noch eine zweite, die sich beim Erkalten sehr concentrirter, viel Salzsäure enthaltender Lösung in stark gelb gefärbten Nadeln abscheidet, indess nicht weiter untersucht wurde.

Platindoppelsalz. Wird eine ziemlich verdünnte und nur wenig überschüssige Salzsäure enthaltende heisse Auflösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Platinchlorid versetzt, fallen lange lichtgelbgefärbte Nadeln aus, die jedoch häufig mit dunkler gefärbten dicken Prismen vermischt sind.

Die Analyse einer vollständig homogenen Substanz aus Chinin herrührend, ergab:

1. 0.3990 Grm. lieferten 0.0870 Grm. Pt.
2. 0.4121 " " 0.0909 " "
3. 0.3716 " " 0.3615 " AgCl.
4. 0.2643 " liefert verbrannt 0.0718 Grm. H₂O.¹

	Gefunden				Berechnet für (C ₁₁ H ₉ NO ₃) ₂
	I.	II.	III.	IV.	H ₂ Cl6 Pt + 4 H ₂ O.
Pt. .	21.81	22.05	—	—	22.16
Cl. .	—	—	24.09	—	23.83
H. .	—	—	—	3.01	3.15

Die Trockenbestimmung führte zu Zahlen, die mit obiger Formel anscheinend schlecht in Zusammenhang zu bringen sind.

Der Trockenverlust betrug einmal bei 120° 2.98 Procent, bei 140° 2.93 Procent, bei höherer Temperatur trat eher Zersetzung

¹ C Bestimmung missglückte.

ein, bevor der 4 Mol. H_2O entsprechende Gewichtsverlust eingetreten wäre.

Nimmt man an, dass von den 4 Mol. H_2O ohne tiefgreifende Zersetzung nur $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O abspaltbar sind, so stehen die gefundenen Zahlen auch in guter Übereinstimmung mit der berechneten : 3·03 Procent.

Ein anderes krystallwasserfreies Platinsalz in Form orangeroth, ziemlich grosser Prismen, die aber für krystallographische Bestimmungen nicht genügend gut gebildet sind, liefert die Verdunstung der Mutterlauge vorbeschriebener Verbindung und entsteht direct, wenn von vornherein mehr Salzsäure zugesetzt wird.

Die Platinverbindung enthält etwas Deerepitationswasser, etwa 0·4 Procent, das selbst aus dem feingeriebenen Salze erst bei 160° vollständig entfernt wird.

Aus Chinin.

1. 0·3570 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0852 Grm. Pt.

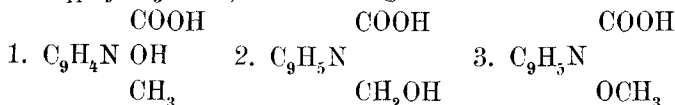
Aus Chinidin:

2. 0·3941 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0944 Grm. Pt.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$(C_{11}H_9NO_3)_2H_2Cl_6Pt.$
Pt. . 23·86	23·95	24·11 Proc.

Die nahen Beziehungen zwischen dem Chinin und Chinidin zu dem Cinchonin und Cinchonidin machten es wahrscheinlich, dass auch zwischen ihren Oxydationsproducten ein näheres Verhältniss besteht. Nachdem nun das krystallisirte Oxydationsproduct des Cinchonins und Cinchonidins, Chinolinmonocarbonsäure ist, war es naheliegend, die Chininsäure auch als Chinolinderivat, u. zw. als substituirte Monocarbonsäure, aufzufassen, welche letzteres sie nach der Zusammensetzung ihrer Salze jedenfalls ist. Die verschiedenen Möglichkeiten, die sich bei Annahme der Molekularformel $C_{11}H_9NO_3$ ergeben, habe ich, wenn auch in anderer Form, schon vor längerer Zeit (Ber. f. 1879, S. 1111) hervorgehoben, die folgenden Untersuchungen zeigen, dass die an citirtem Orte zweitangeführte Formel des Chinins der richtige Ausdruck der bisher erkannten chemischen Eigenschaften dieses Alkaloides ist.

Ein als Monocarbonsäure erkanntes Chinolinderivat der Formel $C_{11}H_9NO_3$ kann, wie dies folgende Formeln ausdrücken:¹



im Chinolinrest ausser der Carboxylgruppe noch enthalten: 1. eine Methyl- und eine Hydroxylgruppe, 2. die Gruppe CH_2OH , 3. die Gruppe OCH_3 , oder mit anderen Worten die Chininsäure entweder Carbonsäure eines Phenols des Lepidins, oder eines Chinolinecarbinols, endlich des Methyläthers eines Oxychinolins sein.

Acetylierung der Chininsäure.

Essigsäureanhydrid wirkt auch bei Temperaturen über 100 und im verschlossenen Rohr nicht ein. Nach der Liebermann'schen Methode mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat schied die erfolgte Lösung der Chininsäure nach dem Erkalten mit Wasser zusammengebracht gelbe Nadeln ab, die aus Eisessig krystallisirt, sich nach ihrem Schmelzpunkt, ihrer Zusammensetzung einem Titrationsversuch und allen sonstigen Eigenschaften als unveränderte Säure erwiesen. Dasselbe negative Resultat lieferte der Versuch, die Liebermann'sche Acetylierung im verschlossenen Rohr bei 160° vorzunehmen, wobei theilweise Zersetzung und beim Öffnen des Rohres starker Druck, herrührend von einem brennbaren Gas vorgenommen wurde.

Endlich versuchte ich die Einführung der Acetylreste in der Weise, dass Chininsäure mit 2 Mol. Natronlauge im Kölbchen unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes im Ölbade eingedampft und vollständig eingetrocknet wurde. Der Rückstand mit Acetylchlorid übergossen und unter häufigem Umschwenken im Wasserbad erhitzt, schied Chlornatrium ab, von dem ich nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol, bis keine heftige Reaction eintrat, abgoss und die Lösung, die stark nach Essigäther roch, der Verdunstung im Vacuum überliess. Auch hier war ein Acetylderivat nicht zu isoliren, blos Chininsäure gemischt mit ihrer Salzsäureverbindung war nachzuweisen.

¹ Die Annahme bloss einer Kohlenstoffseitenkette ist nach der Entstehungsart der Chininsäure und ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel von vornherein wenig wahrscheinlich.

Es wäre demnach die Existenz einer alkoholischen oder phenolartigen Hydroxylgruppe in der Chininsäure ausgeschlossen und damit die oben sub 1 und 2 angeführten hypothetischen Formeln dieser Säure.

Oxydation der Chininsäure.

Salpetersäure ist beim Erhitzen ohne Einwirkung, concentrirte Chromsäurelösung dagegen greift schon nach kurzem Kochen an. Die misslichen Erfahrungen, die aber, was Ausbeute betrifft, unter Anwendung von Chromsäure bei der Oxydation des Chinins gemacht wurden, legten mit Hinblick auf die Kostspieligkeit des Materials nahe, ein anderes Oxydationsmittel anzuwenden und wurde als solches Kaliumpermanganat gewählt, das bei Überführung der Cinchoninsäure in die Tricarbonsäure des Pyridins sich sehr gut bewährt hatte.

Die wässrige Auflösung von Chininsäure in Kaliumhydroxyd mit soviel einer 3procentigen Chamäleonlösung allmählig versetzt, dass drei Atome Sauerstoff zur Wirkung kommen, entfärbt in der Kälte sehr langsam und auch am kochenden Wasserbad nur allmählig. Die vom Mangandioxyd schliesslich abfiltrirte schwach gelbliche Flüssigkeit schied bei mässigem Schwefelsäurezusatz reichlich Krystallnadeln aus, die sich als unveränderte Chininsäure erwiesen. Die saure Flüssigkeit, mit Ätzkali sehr schwach alkalisch gemacht, nach dem Concentriren vermittelt Alkohol von der Hauptmenge des Kaliumsulfats befreit und nach Verjagen des Alkohols mit Silbernitrat gefällt, lieferte ein unlösliches Silbersalz, aus dem nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, eine zweite Quantität Chininsäure und endlich eine in Wasser weit leichter lösliche Säure erhalten wurde, die allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der Tricarboxypyridinsäure ist, die mir die Oxydation der Cinchoninsäure lieferte (Ann. Chem. **201**, 291), und die Hoogewerff und van Dorp (Ann. Chem. **214**, 84) aus allen vier bekannteren Chinaalkaloiden durch energische Oxydation mit Chamäleonlösung dargestellt haben.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei den von Hoogewerff und Dorp ausgeführten Versuchen in erster Phase

Cinchoninsäure¹, respective Chininsäure entstehen, die dann weiter erst die Tricarbonsäure liefern.

Die Tricarbonsäure wurde an ihrer sehr haltbaren Färbung durch Ferrosulfat, ihrer Kupfer- und Silberreaction, ihrer charakteristischen Form, Löslichkeitsverhältnisse, endlich ihrem Schmelzpunkte nach erkannt.

Ausser der Tricarbonsäure liess sich noch eine zweite in unreinem Zustand schwer krystallisirbare Säure isoliren, deren geringe Menge aber auch eine annähernde Charakterisirung nicht zulies.

Der Verlauf der Oxydation ist ein weiterer Beleg dafür, dass die zweitangeführte Constitutionsmöglichkeit auszuschliessen sei, und es war nun der Beweis zu erbringen, ob die Chininsäure wirklich eine Methoxylgruppe enthalte.

Einwirkung von Salzsäure.

Die ersten Versuche wurden mit einer Lösung von Chininsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, die im Einschlussrohr vor dem Zuschmelzen unter Kühlung mit Schnee-Chlorcalciummischung mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Die beim Einleiten anfänglich ausgeschiedene Salzsäureverbindung löst sich später, wenn nicht allzuwenig Lösungsmittel geboten ist, allmählig zur lichtgelben Flüssigkeit auf und nach mehrstündigem Erhitzen auf 230—240° ist das Rohr mit grossblättrigen Krystallen gefüllt, die Lösung selbst bräunlichgelb gefärbt. Später zeigte es sich, dass es genüge, Salzsäure gewöhnlicher Concentration anzuwenden und etwa 5 bis 6 Stunden auf 220—230° zu erhitzen, es ist aber immer rätlich, höchstens 1.5 Grm. Chininsäure mit 15 CC. Salzsäure in ein Rohr einzuschliessen und letzteres aus Verbrennungsröhren herzustellen.

Beim Öffnen der Rohre zeigt sich starker Druck und es entweicht ein mit grüner Farbe brennendes Gas, welches wie aus

¹ Wenn auf 1 Theil Cinchonin etwas über 7 Theile übermangansaures Kali bei Wasserbadwärme wirken, ist, wie ich fand, unter den Reactionproducten Cinchoninsäure vorherrschend und weit weniger Tricarbonsäure abscheidbar. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass unter den anderen stickstoffhaltigen Säuren, die Hoogewerff und Dorp, Ber. f. 1879, 158, als Oxydationsproduct des Chinins wahrnahmen, Chininsäure befindlich ist.

der Zusammensetzung des festen Reactionsproductes hervorgeht, Chlormethyl ist.

Wenn der Rohrinhalt nicht schon nach dem Erkalten Krystalle zeigte, bilden sich diese während des Aufblasens, oder doch beim Entleeren. Dieses geht ohne Zuhilfenahme von viel Waschflüssigkeit derart leicht vor sich, indem im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, sodann das mit der erst abgesprengten Spitze abwärts gekehrte Rohr auch an der anderen Seite geöffnet und nach dem Abfließen mit wenig heisser verdünnter Salzsäure nachgespült wird. Nach einigem Stehen wird der entstandene Brei blätteriger Krystalle durch Filtriren und Waschen mit concentrirter Salzsäure von der Lauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Ist ganz reine Chininsäure dieser Behandlung unterzogen worden, ist einmaliges Umkrystallisiren vollständig genügend, war sie aber nicht vollständig rein, sind die Krystalle mit einer humösen Substanz vermenget, die allerdings abtrennbar ist, da Salzsäure einer bestimmten Verdünnung die noch erwähnte blätterige Krystalle löst, die humösen Flecken zurücklässt, es ist aber immerhin einige Übung nöthig, um vollständige Reinheit zu erzielen. Durch Übergiessen der Krystallblätter, die eine Salzsäureverbindung sind, mit viel Wasser, tritt Zerlegung ein und es scheiden sich kleine gelbe Körner ab, denen erst durch Wiederholung des Verfahrens ein schwacher Stich ins Bräunliche benommen wird.

Die körnige Substanz ist eine Säure, die ausnahmslos gelb gefärbte Derivate liefert, es dürfte desshalb der für sie gewählte Name Xanthochinsäure gerechtfertigt sein.

Die Xanthochinsäure schliesst sich, was Löslichkeitsverhältnisse betrifft, eng an ihre Muttersubstanz, die Chininsäure an, nur wird sie von Lösungsmitteln noch schwieriger aufgenommen. Leicht löst sie sich in Alkalien und Mineralsäuren und zwar stets mit tiefgelber Farbe, organische Säuren, wie Eisessig, nehmen sie nur in der Wärme erheblich auf und liefern gleichfalls gelbliche Lösungen.

Sie zeigt keine Fluorescenzerscheinung. Erst über 300° beginnt sie unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen, sublimirt höher erhitzt theilweise und spaltet sich unter Entwicklung eines

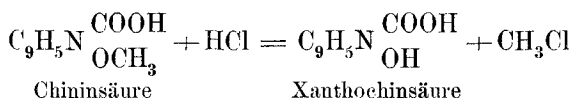
kreosotartig riechenden Dampfes, in unten näher beschriebener Art. Die Xanthochinsäure krystallisirt ohne Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

0·2644 Grm. lieferten 0·6154 Grm. CO₂ und 0·0881 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₃	Gefunden
C . . . 63·49	63·47
H . . . 3·70	3·70

Die Bildung der Xanthochinsäure geht also thatsächlich nach der Gleichung



vor sich.

Silbersalz. Die in Ammoniak gelöste Säure mit Silberlösung vermischt, liefert einen weissflockigen Niederschlag, der nach einigem Stehen dichter, stellenweise gelblich wird und nach dem Auswaschen und Trocknen auf poröser Platte vollständig eine lichtgelbe Farbe angenommen hat. Das Salz enthält Krystallwasser, verwittert über Schwefelsäure schon innerhalb 48 Stunden, bei darauffolgendem Erhitzen nimmt es eben nur merklich an Gewicht ab, erst bei 170° färbt es sich braun.

0·3433 Grm. verloren 0·0392 Grm. H₂O und lieferten 0·1127 Grm. Ag.

Berechnet für C ₁₀ H ₆ AgNO ₃ + 2H ₂ O.	Gefunden
Ag . . . 32·53	32·82
2H ₂ O . . 10·84	11·41

Kupfersalz. Dieses Salz wurde analog dem vorigen vermittelst Kupferacetat bereitet. Es entsteht augenblicklich eine zeisiggelbe, flockige Fällung die bei längerem Stehen, augenblicklich bei auch nur ganz gelindem Erwärmen in ein schweres tief dunkelgrünes Krystallpulver übergeht, das in Wasser kaum löslich ist.

0·2994 Grm. verloren bis 115° getrocknet 0·0216 Grm. und hinterliessen 0·0522 Grm. CuO.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$.	Gefunden
Cu 13·92	13·36
2H ₂ O . . 7·21	7·58

Calciumsalz. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes gestattet dasselbe, ähnlich wie die vorbeschriebenen, durch Fällen mit Chloreciumlösung darzustellen. Nach kurzem Stehen erstarrt die anfänglich klare Flüssigkeit zu einem dicken Brei feiner Nadelchen von lichtstrohgelber Farbe. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge scheidet bei freiwilliger Verdunstung nur mehr wenig ab, es entstehen hiebei aber ziemlich lange spröde Nadeln, die zum Theil concentrisch angeordnet sind.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und enthält Krystallwasser, das zum grössten Theil schon zwischen 120—130°, vollständig aber erst bei 170° entweicht. 0·3070 Grm. verloren 0·0918 Grm. und lieferten 0·0698 Grm.

Ca SO₄.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$	Gefunden
Ca 6·71	6·69
10H ₂ O . 30·20	29·90

Durch Sättigen der in Wasser suspendirten Xanthochinsäure mit kohlen saurem Kalk erhält man nach entsprechender Concentration ein dem vorigen im Äussern ganz ähnliches Salz. Dieses Darstellungsverfahren geht bei Anwendung von wenig Substanz auch ganz gut vor sich, beim Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen färbt sich die Flüssigkeit aber bald intensiv grün, man erhält Krystalle, die mit einer pulverigen in Wasser nicht unlöslichen Substanz verunreinigt sind und die nur mit Verlust durch Thierkohle entfärbt werden können, dann aber den durch Fällung erhaltenen ganz ähnlich sehen.

Baryumsalz. Wird gleichfalls am einfachsten durch Fällung erzeugt. Die in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Krystalle sind ziemlich gut entwickelt und zu lose zusammenhängenden Krusten von mattgelber Farbe vereinigt. Sie enthalten Krystallwasser, das wie beim Calciumsalz schon bei 110° zum grössten Theil sich verflüchtigt, vollständig aber erst bei 160°.

0·3370 Grm. verloren 0·0576 Grm. und lieferten 0·1248 Grm.
Ba SO₄.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O.$	
Ba . . . 22·06	21·77
6H ₂ O . . 17·39	17·09

Salzsäureverbindung. Dieser schön krystallisirende Körper, dessen schon bei der Darstellung der Xanthochinsäure erwähnt worden ist, wird aus verdünnten und wenig freie Salzsäure enthaltenden Lösungen in goldgelben Nadeln, aus concentrirten und mit viel Chlorwasserstoffsäure versetzten in etwas dunkler gefärbten Blättchen erhalten. Die concentrirte Lösung desselben in Wasser, Salzsäure und Alkohol ist braungelb gefärbt. Verdünnte Salzsäure nimmt das Salz besonders in der Wärme reichlich auf, concentrirte schwieriger, in der Kälte eben nur merklich. Wasser in nicht zu grossen Mengen löst leicht, allmählig fallen Krystalle der freien Säure aus; wird gleich viel Wasser aufgegossen, ist die Zerlegung eine momentane. Alkohol löst unverändert und zumal in der Wärme sehr leicht.

Das Chlorhydrat enthält Krystallwasser, das zur Hälfte schon über Schwefelsäure binnen 48 Stunden, oder aber bei zweistündigem Trocknen auf 100°, vollständig aber erst bei lang fortgesetztem Trocknen auf 110—120° abgegeben wird, wobei aber gleichzeitig Salzsäureverlust eintritt und eine auch nur annähernde Constanz des Gewichtes weder früher noch später bemerkbar ist. Die so verloren gegangene Salzsäure wird selbst bei langem Stehen in trockenem Salzsäuregas vollständig nicht wieder aufgenommen.

1. 0·3230 Grm. lieferten 0·1732 Grm. AgCl u. 0·0025 Grm. Ag.
2. 0·2838 Grm. verloren über Schwefelsäure 0·0194 Grm. und lieferten 0·1488 Grm. AgCl und 0·0077 Grm. Ag.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + 2 H_2O.$	I.	II.
HCl . . 13·89	13·90	14·25
1 Mol. H ₂ O . 6·88	—	6·83

Schwefelsäureverbindung. Xanthochinsäure mit so viel Normalschwefelsäure übergossen, dass je 1 Mol. beider Verbindungen in Wechselwirkung tritt, wird weder in der Kälte noch beim Kochen erheblich gelöst. Auch beim Eindampfen bleibt die Hauptmenge der gelben Körnchen unverändert, selbst wenn noch Schwefelsäure zugesetzt wird; auf Zusatz von Alkohol und etwas Schwefelsäure tritt jedoch rasch Lösung ein und nach dem Erkalten scheiden sich reichlich goldgelbe Prismen ab, deren Mutterlauge nur noch wenig feste Substanz gelöst enthält. Trotz des Schwefelsäureüberschusses sind die gelben Krystalle keine saure, sondern eine neutrale salzartige Verbindung, die Krystallwasser enthält, von dem zwei Drittheile beim Trocknen bis 130° entfernt werden, der Rest aber auch bei 190° nicht abgegeben wird.

0·2622 Grm. verloren bis 130° 0·0192 Grm. H_2O .
 0·2607 Grm. lieferten 0·1113 Grm. $BaSO_4$
 0·3082 Grm. verloren 0·0218 Grm. H_2O und lieferten
 0·1347 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für	(Gefunden		
$(C_{10}H_7NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.	I.	II.	III.
H_2SO_4 18·14	—	17·96	18·38
2 Mol. H_2O 6·66	7·32	—	7·07

Platindoppelsalz. Beim Vermischen der salzsauren Lösung von Xanthochinsäure mit Platinchlorid bildet sich fast augenblicklich ein Haufwerk breiter Nadeln von gelbbrauner Farbe und lebhaftem Glanze, die nach dem Pressen und Trocknen dem Musivgold ähnlich erscheinen. Das einermal, wo wenig freie Salzsäure in Lösung war, wurde die Verbindung durch Waschen mit Wasser, das anderemal, wo ausserdem Salzsäure im starken Überschusse zugesetzt wurde, nur durch Absaugen und Abpressen von anhaftender Mutterlauge befreit, in beiden Fällen war die Zusammensetzung der Krystalle dieselbe.

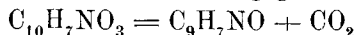
1. 0·2702 Grm. verloren bis 120° 0·0218 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0406 Grm. Pt.
2. 0·2904 Grm. lieferten 0·1906 Grm. $AgCl$ u. 0·0032 Grm. Ag .
3. 0·3125 Grm. verloren bis 105° getrocknet 0·0248 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0473 Grm. Pt.

Aus diesen Zahlen lässt sich zwanglos nur die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt + 6H_2O$ berechnen. Dass nicht ein blosses Gemisch eines normal zusammengesetzten Platinsalzes mit freier Säure vorliegt, dafür spricht einerseits das homogene Aussehen, andererseits der Umstand, dass zwei verschiedene Darstellungen unter wechselnden Bedingungen dieselbe Substanz lieferten.

Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt + 6H_2O$.	Gefunden		
	I.	II.	III.
$6H_2O = 8.48$	8.07	—	7.93
Pt = 15.31	15.03	—	15.13
Cl = 16.65	—	16.60	—

Verhalten der Xanthochinsäure bei höherer Temperatur.

Wird die freie Säure in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen mittelst eines Bades von Eisenfeile erhitzt, so tritt erst oberhalb 300° Verflüssigung ein und es entweicht später stürmisch Kohlensäure. Hat die Gasentwicklung bei vorsichtigem Erhitzen aufgehört, so beträgt der Gewichtsverlust wenig mehr, als sich für die Zersetzungsgleichung



berechnet.

Das Gasableitungsrohr enthält ein geringes gelbes Sublimat unveränderter Säure, die Schmelze im Kölbchen ausser etwas kohligter Substanz eine Substanz von gleichzeitig basischen und phenolartigen Eigenschaften, die nach diesen und ihrem sonstigen Charakter als ein Oxychinolin aufzufassen sein wird.

In Folge einer äusseren Veränderung, die mir den Abschluss dieser Arbeit nahelegte, konnte dieser Theil der Untersuchung nicht beendet werden, ich behalte mir jedoch vor, über dieses Oxychinolin demnächst weitere Mittheilung zu bringen.

Es lässt sich heute aber schon die Constitution der Chinsäure dahin präcisiren, dass sie ein carboxylirtes, methoxylirtes Derivat des Chinolins oder, was weniger wahrscheinlich, einer isomeren Base ist. Die Überführung der Chinsäure in dieselbe Tricarboxypyridinsäure, wie sie aus der Cinchoninsäure entsteht, spricht einmal dafür, dass thatsächlich das Chinolin, welches einen

Theil des Cinchoninmoleküls ausfüllt, auch im Chininsäure liefernden Rest enthalten ist, sie beweist aber auch, dass die Methoxylgruppe der letztgenannten Säure nicht im Pyridin-, sondern im Benzolring angenommen werden muss. Weiters folgt, dass auch die Carboxylgruppe der Chininsäure unmittelbar mit dem Pyridinrest und an derselben Stelle in Verbindung steht, an der die Cinchoninsäure ihre Carboxylgruppe besitzt.

Trotz vieler Mühe ist die Untersuchung der aus dem Chinin Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin durch Oxydation entstehenden syrupösen Säuren nur wenig fortgeschritten, alle Beobachtungen weisen aber auf die Identität dieser aus verschiedenen Alkaloiden derivirenden Körper hin.

Bewahrheitet sich diese, wie ich glaube nicht grundlose Vermuthung, dann besitzen die vier genannten Pflanzenbasen ein und denselben Rest gemeinschaftlich und dieser Rest ist, wie noch nicht abgeschlossene Versuche bestätigen, derjenige, der bei der Spaltung des Chinins und Cinchonins mit Ätzkali, Äthylpyridin liefert.¹ Der andere Rest ist für die Alkaloidpaare verschiedener Zusammensetzung verschieden, gleich bei den isomeren Alkaloiden und die einzige Differenz, die sich für diesen Theil des Moleküls und somit für die Alkaloide vielleicht selbst ergibt, ist, dass an Stelle des Wasserstoffs in dem einen, die Gruppe OCH_3 in dem anderen eingetreten ist.

Künftige Untersuchungen müssen erst lehren, ob noch weitere Unterschiede in der Constitution bestehen oder nicht, ob insbesondere der Hydroxylgruppe, die nach Hesse's neuester Arbeit in den Chinaalkaloiden befindlich ist und die zweifellos in keinem der stickstoffhaltigen Kerne sitzt, hierin eine besondere Rolle zuzuschreiben kommt.

Die Thatsache, dass die isomeren aber optisch entgegengesetzt wirkenden Alkaloide die gleichen Spaltungsproducte liefern, könnte ja etwa auf sogenannte physikalische Isomeriegründe hindeuten und es wäre die vollständige Erkenntniss dieser gegenwärtig so vielfach untersuchten Körper dann schwieriger, als man heute, wo eine gewisse Orientirung schon erreicht ist, vielleicht glauben sollte.

¹ Butlerow und Wischnegradsky Ber. f. 1879, 1480 u. 2093.

Ich möchte daher zum Schlusse nur kurz erwähnen, dass mir die bisher erkannten Thatsachen allerdings dafür zu sprechen scheinen, dass ein Rest der Fettsäuregruppe die Verbindung der beiden stickstoffhaltigen Kerne im Cinchonin, Chinin und auch in ihren Isomeren herstellt, wie es Wischnegradsky (Ber. f. 1879, 1480, dann Wischnegradsky-Krakau Ber. f. 1880, 2310) annimmt, dass aber gewichtige Gründe seiner ferneren Anschauung entgegenstehen, dass die Stickstoffatome an der Verkettung des Moleküls besonderen Antheil nehmen.

Die Pietät für einen so früh dahingeshiedenen Fachgenossen erheischt es wohl, diese Auseinandersetzung zu verschieben, bis das experimentelle Material mehr als die blosse Negation gestattet.
