

Beiträge zur Kenntniss der Tetrahydrocinchoninsäure.

Von Dr. H. Weidel.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 5 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Jänner 1882.)

Die vorliegende Abhandlung soll die Kenntniss der Eigenschaften und der Reactionsverhältnisse der Tetrahydrocinchoninsäure,¹ welche ich vor Jahresfrist beschrieben und durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Cinchoninsäure erhalten habe,² erweitern. Diese Hydrosäure dürfte wie es scheint, ein nicht geringes Interesse für sich in Anspruch nehmen, weil voraussichtlich durch die weitere Bearbeitung derselben sich That-sachen ergeben werden, die zu gerechtfertigten Schlüssen in Bezug auf die Constitution des Cinchonins Veranlassung geben können.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Chinolin, sowie einige Substanzen, welche von demselben deriviren, Wasserstoff addiren, scheint eine, für diese Körperklasse besonders charakteristische Eigenschaft zu sein. Dies geht aus den Untersuchungen von

¹ Monatshefte d. Chem. 1881. 29.

² Was die Darstellung der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure anbelangt, so habe ich in dem ersten kurzen Berichte hierüber angegeben, dass es nöthig ist, um gute Ausbeuten an diesem Körper zu erzielen, Zinnchlorür von Anbeginn der Reaction anwesend sein zu lassen. Man kann aber von der Zugabe dieses Chlorids Umgang nehmen, wenn die Lösung der Cinchoninsäure in concentrirtester Salzsäure mit einer etwas grösseren als der theoretisch nöthigen Menge von Zinn anfänglich nur gelinde (40—50°) erwärmt und erst später die Temperatur allmählig gesteigert wird. — Weiters ist noch zu bemerken, dass es von Vortheil ist, die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten Lösungen in einer Retorte im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom einzudampfen. Es wird so der Braunfärbung der Lauge vorgebeugt und man erhält ein sowohl qualitativ als quantitativ günstigeres Resultat.

Koenigs,¹ Wischnegradsky,² Kretschy³ und m. A., die aus dem Chinolin eine um H_4 reichere Verbindung erhielten, sowie der Arbeit von K. Bedall und O. Fischer,⁴ welche aus dem α -Chinophenol auch ein, in seiner Zusammensetzung um den Betrag von H_4 von diesem verschiedenes Hydroproduct dargestellt haben, hervor.

Der Eintritt des Wasserstoffs in das Chinolin kann bei Zugrundelegung der Körner'schen Formel in der Weise gedacht werden, dass die Anlagerung entweder im Benzol- oder Pyridinkern allein, oder in beiden Kernen stattfindet, wobei, falls die Aufnahme im Pyridinkern erfolgt, die Möglichkeit gegeben erscheint, dass aus dem N eine NHgruppe entsteht.

Unter diesen Combinationen ist offenbar experimentell am leichtesten zu entscheiden, ob die Wasserstoffaufnahme am N und mithin wenigstens theilweise im Pyridinkern erfolgt ist.

Zu diesem Zwecke habe ich die

Einwirkung von Acetylchlorid

auf die Tetrahydrocinchoninsäure vorgenommen.⁵

Die vollkommen getrocknete salzsaure Hydrosäure wird von dem Chlorid weder in der Kälte, noch in der Siedhitze verändert. Nur im Falle als ein bedeutender Überschuss desselben (circa die 40fache Menge) mit der Salzsäureverbindung im geschlossenen Rohre während langer Zeit auf 100° erhitzt wird, tritt die Bildung eines Acetylproductes ein.

Sobald die ursprüngliche Verbindung gelöst ist (es erfolgt dies nur sehr langsam), ist die Einwirkung beendet. Man unterbricht dann auch das Erhitzen. Nach dem Erkalten des Rohres entweicht beim Öffnen etwas Salzsäure. Die entstandene Verbindung wird nach dem Abdestilliren des überschüssigen Säure-

¹ Berl. Berichte 1881. 98.

² Ebendaher 1879, 1480.

³ Monatshefte d. Chem. 1881. 83.

⁴ Berl. Berichte 1881. 1368.

⁵ Trotz vielfacher Versuche gelang es nicht die Tetrahydrocinchoninsäure in freiem Zustande zu erhalten, darum ist dieser und die folgenden Versuche mit der Salzsäureverbindung angestellt worden.

chlorids und dem Verjagen der letzten Spuren desselben in einer Schale auf dem Wasserbade, zunächst in Form eines honiggelben Syrups erhalten, der erst auf Zusatz von etwas Alkohol nach einiger Zeit fein krystallinisch erstarrt. Diese Ausscheidung wird durch Absaugen von der bräunlichen, dicken Mutterlauge, welche indess noch weitere Mengen der Krystalle liefert, ¹ getrennt.

Die Krystalle sind sowohl im heissen Wasser als Alkohol löslich und werden zur weiteren Reinigung zunächst aus verdünntem Weingeist, schliesslich mehrmals aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Lässt man eine nicht allzu concentrirte Lösung des Acetylproductes unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eindunsten, so bilden sich grosse, stark glänzende, fast farblose Krystalle dieser neuen Verbindung, welche keine Salzsäure enthalten. Ich bezeichne diese Substanz als Acetotetrahydrocinchoninsäure.

Die krystallographische Bestimmung, welche Herr Dr. Březina so gütig war vorzunehmen, ergab:

Krystallsystem: Prismatisch.

Elemente $a : b : c = 0.8477 : 1 : 0.5696$.

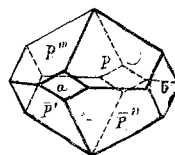
Formen a (100), b (010), p (111).

Spaltbarkeit ausgezeichnet b (010),

a (100)

Winkel:

Fig. 1.



	Flächen	Messung	Rechnung
$a \ p$	100.111	—	59° 43'
$p \ p'$	111.111	60° 34'	60 34
$b \ p$	010.111	—	64 42
$p \ p'''$	111.111	50 36	50 36

Optische Orientirung: Bisectrix für alle Farben b (010)

¹ Es wird fast die ganze Menge der in Verwendung genommenen salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure in das Acetylproduct verwandelt, nur ein minimaler Rest, der offenbar tiefer verändert wurde, hinterbleibt als schmierige Masse, die allen Reinigungsversuchen widerstand.

Schema für roth	(c \underline{a} b);((A B)) = 14° 30'
„ „ Natrium	(c \underline{a} b);((A B)) = 12 24
„ „ blau	(b \underline{a} c);((A B)) = 3 0

Die Acetotetrahydrocinchoninsäure löst sich in Wasser und Alkohol in der Kälte nur schwierig, ziemlich leicht aber in der Hitze auf. Äther vermag die Säure fast nicht aufzunehmen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert und weder von Silbernitrat noch von Bleizucker gefällt. Sie besitzt einen bitteren und schwach säuerlichen Geschmack.

Im Capillarröhrchen erhitzt, erweicht sie bei 157° C., schmilzt aber erst bei 164·5° C. (uncorr.) zu einer lichtgelben Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen erst nach sehr langer Zeit wieder krystallinisch erstarrt. Höher erhitzt, färbt sich die Säure braun und erleidet Zersetzung, daher ist sie auch nicht unzersetzt flüchtig.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Die Analysen der bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Säure ergaben folgende Werthe:

- I. 0·3082 Grm. Substanz gaben 0·7398 Grm. Kohlensäure und 0·1695 Grm. Wasser.
- II. 0·2361 Grm. Substanz gaben 0·5669 Grm. Kohlensäure und 0·1223 Grm. Wasser.
- III. 0·3186 Grm. Substanz gaben 18·5 CC. Stickstoff bei 20·9° C. und 747·9 Mm.
- IV. 0·3461 Grm. Substanz gaben 20·1 CC. Stickstoff bei 19·3° C. und 745·9 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_2$
C	65·46	65·48	—	—	65·75
H	6·11	5·75	—	—	5·93
N	—	—	6·51	6·54	6·39

Die Acetotetrahydrocinchoninsäure verbindet sich nicht mit Säuren oder mit Platinchlorid. Sie enthält aber ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. Die Salze sind, so weit ich sie untersucht habe, alle leicht löslich in Wasser.

Das Ammon- und Kalisalz krystallisiren in feinen farblosen Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind.

Die angegebene Formel habe ich nur durch die Untersuchung des Calciumsalzes controlirt. Dasselbe wurde durch Absättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit kohlenurem Kalk hergestellt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein dicker farbloser Syrup, der erst nach mehrtägigem Stehen, oftmaligem Umrühren und Befeuchten krystallinisch wird. Durch Absaugen der Mutterlaugen auf einer porösen Platte erhält man das Kalkzsalz als ein weisses glanzloses Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet als ein Aggregat von vierseitigen, zugespitzten Prismen erscheint. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0.2681 Grm. Substanz gaben 0.5909 Grm. Kohlensäure und 0.1305 Grm. Wasser.
- II. 0.3154 Grm. Substanz gaben 0.0370 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
C	60.10	—	60.50
H	5.41	—	5.04
Ca . . .	—	8.37	8.40

Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches schon bei einer wenig über 100° C. gelegenen Temperatur entweicht. Die Bestimmungen ergaben:

- I. 0.2889 Grm. Substanz verloren bei 140° 0.0208 Grm. Wasser.
- II. 0.3425 " " " " 140 0.0269 " "

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_2$
H ₂ O	7.19	7.85	7.03

Die Acetotetrahydrocinchoninsäure ist ein Beleg für die Annahme, dass aus dem N in der Cinchoninsäure eine NHgruppe gebildet wurde und dass durch die Addition von Wasserstoff mindestens eine doppelte Bindung des Pyridinkerns gelöst wurde. Diese Ansicht erhält noch durch das Reactionsproduct, welches bei der

Einwirkung von Jodmethyl

auf die Tetrahydrocinchoninsäure entsteht, eine weitere Bestätigung.

Erhitzt man die feingepulverte, vollkommen trockene Salzsäureverbindung der Hydrosäure, welche mit Methylalkohol befeuchtet ist, mit circa der dreifachen Menge Jodmethyl während 3—4 Stunden auf 100° C., so haben sich im Rohre zwei Schichten gebildet. Die specifisch leichtere, von bräunlicher Farbe, enthält das Reactionsproduct gelöst, während die schwerere farblose Flüssigkeit aus dem überschüssigen Methyljodid und dem offenbar secundär gebildeten Methyläther besteht. Letzterer bedingt auch den Druck, welcher sich beim Öffnen der Röhren kund gibt. Der in Methylalkohol gelöste Röhreninhalt scheidet beim Verdunsten glänzende gelbliche Krystallnadeln und Blättchen ab, welche, nachdem keine Vermehrung derselben eintritt, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden. Diese letztere liefert indess nach dem weiteren Eindampfen noch eine kleine Menge der Verbindung, nur ein kleiner Rest trocknet zu einer braunen schmierigen Masse ein. Die krystallinische Ausscheidung besteht sowohl aus der salz- als aus der jodwasserstoffsäuren Verbindung des neuen Methylderivates der Tetrahydrocinchoninsäure. Um dieses frei darzustellen, wird die Rohausscheidung zunächst aus Wasser umkrystallisirt. Unlösliche harzige Nebenproducte, welche die Lösung etwas trüben, können bei dieser Gelegenheit durch Ausschütteln mit Äther entfernt werden. Die nach dem Eindampfen sich abscheidenden Krystalle sind fast farblos und rein genug, um auf die Methyltetrahydrocinchoninsäure verarbeitet zu werden. Zu diesem Zwecke wird die kalte, ziemlich verdünnte Lösung jener mit aufgeschlemmtem Silberoxyd versetzt, bis der anfänglich weisse Niederschlag durch einen Überschuss des Oxydes bräunlich gefärbt erscheint. Das Filtrat enthält die freie Säure, da diese in der Kälte fast kein Silberoxyd aufzulösen vermag. Eine Spur Silber, welches die Flüssigkeit enthält, kann, wenn es sich um die Gewinnung der Säure handelt, erst dann in Form von Schwefelsilber entfernt werden, wenn die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bräunlich gefärbte Lösung ziemlich stark eingedampft wurde. Bei noch weiterer Concentration beginnt endlich die Abscheidung von feinen farblosen, wawellitartig gruppirten Nadeln, die, um vollkommen gereinigt zu werden, nach Entfernung der Mutterlauge nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden müssen.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung beim allmäligen Verdunsten in grossen, farblosen Krystallen ab, die einen prismatischen Habitus besitzen. Die Säure ist in Wasser zerfliesslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Benzol, Äther, Chloroform und dergl. vermögen hingegen nur Spuren derselben aufzunehmen. Die Methyltetrahydrocinchoninsäure hat einen bitterlichen, salpeterartigen Geschmack und röthet blaues Lakmuspapier nur sehr schwach. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Silbernitrat bringt in derselben keine Fällung hervor, erst auf Zusatz von verdünntem Ammoniak entsteht ein weisser Niederschlag, der sich rasch gelblich färbt und welcher beim Erwärmen Silber in Form eines graubraunen Pulvers abscheidet. Durch Bleizucker wird die Säure nicht, wohl aber durch Bleiessig weiss gefällt. Beim längeren Liegen an der Luft färben sich die Krystalle derselben schwach röthlich. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung und erleidet hiebei Zersetzung. Sie ist auch nicht unzersetzt flüchtig. Der Schmelzpunkt wurde zu 169° bis 170° C. (uncorr.) gefunden. Für die Analyse musste die Substanz, da sie schon bei 100° selbst im Wasserstoffstrom partielle Zersetzung erleidet, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie enthält dann noch ein Mol. Wasser, welches sie unter der Luftpumpe nicht abgibt. Die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung gab folgende Werthe:

I. 0.2527 Grm. Substanz gaben 0.5870 Grm. Kohlensäure und 0.1691 Grm. Wasser.

II. 0.2597 Grm. Substanz gaben 14.9 CC. Stickstoff bei 21° C. und 764 Mm.

In 100 Theilen:

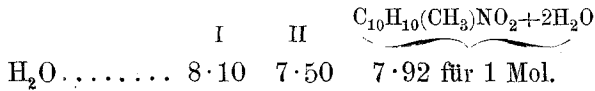
	I	II	$\underbrace{C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + H_2O}$
C	63.35	—	63.15
H	7.43	—	7.17
N	—	6.57	6.69

Die lufttrockene Substanz scheint 2 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, denn

I. 0.4075 Grm. Substanz verloren unter der Luftpumpe 0.0330 Grm. Wasser,

II. 0.2732 Grm. Substanz verloren unter der Luftpumpe 0.0205 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:



Die Methyltetrahydrocinchoninsäure ist eine äusserst schwache Säure, welche kohlensaure Salze fast nicht zu zerlegen vermag. Die Salze derselben sind äusserst zerfliesslich und haben keine einladenden Eigenschaften. Von besonderer Schönheit aber sind die Verbindungen der Methyltetrahydrocinchoninsäure mit den Mineralsäuren, welche sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Die Salzsäureverbindung wird erhalten durch Abdampfen der Lösung, welche durch Behandlung der Rohkrystallisation mit Silberoxyd, wie oben angegeben, resultirte, mit Salzsäure. Nach dem Abkühlen der eingengten Lösung scheiden sich grosse glänzende Krystalle ab, welche schwach gelblich gefärbt sind. Durch einmaliges Umkrystallisiren derselben aus ganz verdünnter Salzsäure gewinnt man die Substanz beim langsamen Abdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure in sehr grossen, vollkommen farblosen Krystallen, welche meist staurolithartige Durchkreuzungszwillinge bilden, die fast Demantglanz besitzen. Herrn Dr. Březina verdanke ich die nachfolgenden Angaben:

Krystallsystem: Monoklin,

Elemente $a : b : c = 1 \cdot 2955 : 1 : 1 \cdot 1925$

$\beta = 93^\circ 25 \cdot 5$

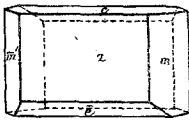
Formen $a(100)$, $c(001)$, $d(101)$, $e(\bar{1}01)$,

$m(110)$ und eine unbestimmbare, negative Hemipyramide $(\bar{h}kl)$.

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Winkel:

Fig. 2.



	Flächen	Rechnung	Messung
$a m$	(100) (110)	—	$52^\circ 17 \cdot 2'$
$a d$	(100) (101)	$45^\circ 32'$	45 27
$d c$	(101) (001)	41 3	41 3
$c e$	(001) (101)	44 12	44 12
$e \bar{a}$	(101) (100)	—	49 13·8
$a c$	(100) (001)	—	86 34·5
$c m$	(001) (110)	$87^\circ 54'$	88 23

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene. Schema:

$$(100) \text{bz} = 90^\circ - [(17^\circ 12')]_{\text{Na}}; \rho < \nu.$$

Die Salzsäureverbindung ist im Wasser namentlich im warmen, leicht löslich, doch nicht so leicht wie die der Tetrahydrocinchoninsäure.

Beim Erhitzen auf 100° färbt sie sich gelblichroth in Folge einer spurenweise eingetretenen Zersetzung. Diess ist der Grund, warum auch diese Verbindung für die Analyse im Vacuum getrocknet werden musste. Die lufttrockenen Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sie im luftleeren Raume nicht abgeben. Die Zahlen, welche erhalten wurden, sind:

- I. 0.2912 Grm. Substanz gaben 0.5795 Grm. Kohlensäure und 0.1785 Grm. Wasser.
 II. 0.3798 Grm. Substanz gaben 18.2 CC. Stickstoff bei 22.9° C. und 771.8 Mm.
 III. 0.2190 Grm. Substanz gaben 0.1264 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
C	54.27	—	—	53.76
H	6.81	—	—	6.51
N	—	5.49	—	5.70
Cl.	—	—	14.28	14.46

Die salzsaure Methyltetrahydrocinchoninsäure gibt auch mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, welche sich in grossen gelbrothen Krystallen abscheidet, wenn man eine Lösung der vorigen Verbindung in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und verdunsten lässt. Die starkglänzenden Krystalle erreichen eine beträchtliche Grösse sind aber wegen ihrer starken Flächenkrümmung zu einer krystallographischen Untersuchung nicht geeignet. Die Platindoppelverbindung dürfte allem Anscheine nach dem monoklinen System angehören.

Die Chlor- und Platinbestimmung in der wasserfreien, bei 105° C. getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0.3918 Grm. Substanz gaben 0.0949 Grm. Platin,
 II. 0.2214 „ „ „ 0.2667 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$
Pt.	24·22	—	24·05
Cl.	—	29·80	29·44

Die jodwasserstoffsäure Methyltetrahydrocinchonsäure, wird in derselben Weise wie die Salzsäureverbindung dargestellt durch Abdampfen einer mit Jodwasserstoff versetzten Lösung der freien Säure. Sie scheidet sich in grossen Krystallen ab, welche vom etwas abgeschiedenen Jod bräunlich gelb gefärbt sind. Durch Wiederauflösen derselben im Wasser werden beim allmäligen Eindunsten der Flüssigkeit fast farblose, stark glänzende Krystalle erhalten, welche, falls einige Sorgfalt auf das Krystallisiren verwendet wird, von beliebiger Grösse gewonnen werden können. Die Bestimmung ihrer krystallographischen Verhältnisse, welche ebenfalls von Dr. Brezina vorgenommen wurde, ergab:

Krystallsystem: monoklin.

Elemente $a:b:c = 1:3104:1:1 \cdot 1417$

$$\beta = 90^\circ 46' \cdot 6$$

Formen: $a(100)$, $c(001)$, $d(101)$, $e(\bar{1}01)$,
 $m(110)$ und eine unbestimmbare Pyramide
 $(\bar{h}hl)$.

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
$a m$	(100) (110)	52° 39'	52° 42'
$a d$	(100) (101)	48 30	48 20
$d c$	(101) (001)	40 44	40 54
$c e$	(001) ($\bar{1}01$)	41 24	41 24
$e \bar{a}$	($\bar{1}01$) ($\bar{1}00$)	49 23	49 23
$a c$	(100) (001)	89 13	89 14
$c m$	(001) (110)	89 32	89 33

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene.

Schema:

$$(100) b_{\bar{a}} = 138^\circ 30' + [(38^\circ 54')] Na, \rho > \nu.$$

Die Verbindung ist isomorph mit der Salzsäureverbindung der Methyltetrahydrocinchoninsäure.

Auch diese Jodverbindung verträgt nicht höhere Temperaturen und sie musste deshalb auch unter der Luftpumpe getrocknet werden, hiebei gibt sie ihr Krystallwasser nach einiger Zeit ab und ist nach Verlust desselben sehr hygroskopisch. Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0·3016 Grm. Substanz gaben 0·4601 Grm. Kohlensäure in 0·1314 Grm. Wasser,
- II. 0·4488 Grm. Substanz gaben 16·1 CC. Stickstoff bei 21° C. und 767·8 Mm.
- III. 0·3588 Grm. Substanz gaben 0·2636 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\underbrace{C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2+HJ}$
C.....	41·60	—	—	41·38
H.....	4·84	—	—	4·38
N.....	—	4·13	—	4·38
J.....	—	—	39·70	39·81.

Die Wasserbestimmungen gaben:

- I. 0·3173 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren im Vacuum 0·0157 Grm. Wasser.
- II. 0·3775 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren im Vacuum 0·0187 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2+HJ+H_2O}$
H ₂ O.....	4·94	4·95	5·34

Durch die Einwirkung von Jodmethyl auf die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure unter den Verhältnissen, wie ich sie beschrieben habe, entstehen vornehmlich nur die salz- und jodwasserstoffsäure Verbindung des Methylproductes. Lässt man aber die Einwirkung des Jodids sehr lange andauern oder nimmt man dieselbe bei höherer Temperatur vor, so treten andere ölige in

Wasser unlösliche Producte auf, welche wohl in nächster Beziehung zu den von A. W. Hofmann beschriebenen Körpern stehend dürften, die derselbe bei der energischen Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolin etc. erhalten hat. Auf die Untersuchung dieser Producte bin ich aber nicht eingegangen.

Oxydation der Tetrahydrocinchoninsäure.

Es liess sich erwarten, dass durch die Einwirkung von oxydirenden Agentien die Hydrosäure wieder in Cinchoninsäure zurückverwandelt werden könne. Versuche die ich in dieser Richtung angestellt habe, ergaben aber das bemerkenswerthe Resultat, dass unter keiner Bedingung diese Säure entstand. Die Oxydationsversuche habe ich unter den verschiedensten Reactionsverhältnissen ausgeführt, sowohl die salzsaure Tetrahydrosäure, als auch die mittelst schwefelsaurem Silber daraus dargestellte Schwefelsäureverbindung in saurer sowohl, als in alkalischer Lösung mit Chromsäure, chromsaurem Kali, übermangansaurem Kali, Silberoxyd, Braunstein, Salpetersäure etc. oxydirt und auch trotz Einhaltung der theoretisch erforderlichen Mengenverhältnisse weder Cinchoninsäure noch die so leicht aus dieser entstehende Pyridintricarbonsäure erhalten können, wenn ich die zur Bildung der letzteren nothwendige Menge des Oxydationsmittels zur Wirkung brachte. Statt der erwarteten Säuren konnte ich aus der Reactionsflüssigkeit nur auf mühevoller Art einen schwach sauren, schwer zu reinigenden Syrup erhalten, in welchem erst nach Wochen sich Krystalle zu bilden begannen, die aber bestimmt nicht die erwünschten Säuren waren. Die Menge dieses krystallinischen Productes machte aber eine Untersuchung, wenigstens vorläufig, unmöglich.

Ich habe ausserdem noch die

Einwirkung von salpetriger Säure

in Form ihres Silbersalzes auf die salzsaure Tetrahydrosäure studirt. Bedall und Fischer¹ haben durch eine ähnliche Reaction auf das Hydroproduct des α -Chinophenols ein Nitroso-product erhalten und es war in dem vorliegenden Falle die Bildung eines analogen Körpers zu gewärtigen.

1) Berliner Berichte, 1881. 1369.

In der That entsteht durch dieses Reagens eine Nitrosotetrahydrocinchoninsäure, welche einen weitem Beleg für das Vorhandensein einer NH-Gruppe in dem Hydroproduct der Cinchoninsäure bildet.

Die Verbindung entsteht, wenn in die heisse, verdünnte Lösung der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure die Menge von reinem, getrockneten, salpetrigsauren Silberoxyd eingetragen wird, welche nothwendig ist, um alles Chlor in Chlorsilber umzuwandeln. Die von diesem abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten gelbe, prismatische Nadeln ab. Ein kleiner, in Wasser gelöst bleibender Antheil der Verbindung kann durch Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit entzogen werden.

Die Reinigung dieses ziemlich zersetzlichen Nitrosoproductes ist ohne Verlust nicht zu bewerkstelligen und nur durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Kohle zu erreichen. Man erhält schliesslich die Verbindung in zarten, gelblichweissen, glänzenden, kleinen, prismenförmigen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137°C . (uncorr.) gefunden wurde. Die Nitrosotetrahydrocinchoninsäure löst sich kaum im kalten leicht aber im heissen Wasser auf. Alkohol nimmt sie leicht, Äther etwas schwieriger auf. Die Verbindung krystallisirt ohne Wasser. Die Analyse der bei 100°C . in einer Kohlensäureatmosphäre getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

I. 0.2819 Grm. Substanz gaben 0.6046 Grm. Kohlensäure und 0.1304 Grm. Wasser.

II. 0.2680 Grm. Substanz gaben 32.7 CC. Stickstoff bei 18°C . und 749.4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{NO})\text{NO}_2$
C. . . .	58.49	—	58.25
H. . . .	5.13	—	4.85
N. . . .	—	13.89	13.59.

Die Nitroverbindung wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verharzt, durch Behandlung mit concentrirter aber entstehen Producte, welche krystallisirende Salze liefern, dieselben

gehen aber auch durch die

Einwirkung von Schwefelsäure

auf die Tetrahydrocinchoninsäure hervor. Koenigs¹ hat das Piperidin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf circa 300° C. zu Pyridin oxydirt. Es war daher die Möglichkeit vorhanden, auch aus der Tetrahydrocinchoninsäure auf diese Art zu der Cinchoninsäure zu gelangen. Diese Säure entsteht zwar bei dieser Behandlungsweise nicht, doch werden hiebei Körper gebildet, welche als Substitutionsproducte derselben betrachtet werden können. Zur Ausführung dieser Reaction übergiesst man die getrocknete Salzsäureverbindung der Tetrahydrocinchoninsäure mit circa der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure (oder besser mit einem Gemisch von gleichen Theilen Vitriolöl und englischer Schwefelsäure), wodurch Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Nun kann die braune Lösung bis auf 160° in einem Kolben im Ölbade erhitzt werden, ohne dass eine Einwirkung bemerkbar wäre, erst bei 180° tritt stürmische Entwicklung von schwefeliger Säure ein, welche sich allmählig mässigt und endlich trotz Steigerung der Temperatur bis auf 220° gänzlich aufhört.

Die nach dem Erkalten im Wasser eingetragene Reaktionsmasse scheidet eine unerhebliche Menge von humösen Zersetzungsproducten ab. Wird die Lösung dann mit Bleicarbonat abgesättigt und hierauf vom schwefelsauren Blei filtrirt, so erhält man nach dem Zersetzen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen einen braunen, sauren Syrup, welcher nur höchst unvollständig krystallisirt. Derselbe enthält je nach der Einwirkungsdauer und Temperatur wechselnde Mengen von mindestens zwei Sulfosäuren, welche selbst kaum krystallisationsfähig sind, aber durch ein langwieriges fractionirtes Krystallisiren der Barytsalze zu trennen sind. Dadurch resultirt endlich ein Salz, welches sich in weissen, feinen Nadeln, die zu krümeligen Massen vereint sind, abscheidet, und das nach der Analyse als das Barytsalz einer Disulfocinchoninsäure $[C_{10}H_5(SHO_3)_2NO_2]$ betrachtet werden kann. Eine zweite, viel löslichere Verbindung, welche kaum deutlich krystallisirt, gibt, mit Natroncarbonat

¹ Berliner Berichte, 1879. 2341.

gefällt, ein leicht lösliches Natronsalz, welches in undeutlich krystallinischen Krusten erscheint und als Natronsalz einer Trisulfocinchoninsäure angesprochen werden muss. Die Ausbeute an diesen Salzen aus der Tetrahydrocinchoninsäure ist nicht befriedigend. Durch Verschmelzen der erwähnten Producte mit Ätzkali wird ein Austausch der SHO_3 -Reste gegen die OH-Gruppen bewerkstelligt. Über die Sulfosäuren, sowie über die correspondirenden Oxydproducte werde ich in einiger Zeit weiter berichten.

Die Tetrahydrocinchoninsäure zeigt ein interessantes Verhalten bei der

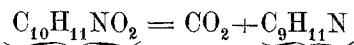
Destillation über Zinkstaub.

Wird ein Gemenge der salzsauren Hydrosäure mit circa der dreissigfachen Menge Zinkstaub, unter Darüberleiten eines mässigen Wasserstoffstromes, allmählig bis zur hellen Rothglut erhitzt, so entweicht anfänglich etwas Wasserdampf, dann eine kleine Menge von uncondensirbaren Dämpfen und schliesslich beginnt ein schweres, lichtgelb gefärbtes, basisches Öl zu destilliren, welches einen chinolinartigen Geruch besitzt. Dasselbe kann nach dem Trocknen, trotz öfterer Rectification nicht in eine reine Form gebracht werden, denn ein kleiner Antheil des Productes ist verändert, färbt sich durch Platinchlorid kirschroth und wird nach dem Auflösen in Salzsäure bei der Siedehitze verharzt. Am vortheilhaftesten wird die Reinigung, da die vorliegende Base durch Oxydationsmittel nur sehr schwierig angegriffen wird, durch partielle Oxydation bewerkstelligt. Zu diesem Ende werden in die mit viel Wasser verdünnte, siedend heisse Lösung des Rohdestillates in Schwefelsäure kleine Portionen Chromsäure solange eingetragen, als beim Erhitzen noch flüchtige, pyrrolartig riechende Producte auftreten. Hierauf wird die mit Ätzkali vermischte Flüssigkeit in einer Retorte im Wasserdampfstrom abdestillirt. Das übergehende, milchig getrübbte Wasser scheidet nach kurzer Zeit schwere, fast farblose Öltropfen ab. Durch Zugabe von festem Kali befördert man die Ausscheidung. Das Öl wird endlich mit frisch geschmolzenem Ätzkali getrocknet und dann öfters destillirt. Nunmehr geht die Base innerhalb zweier

Grade vollkommen farblos über, hat einen an Chinolin erinnernden Geruch, löst sich in Salzsäure vollkommen und ohne Farbenveränderung auf, welche Lösung auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag gibt. Die neue Verbindung löst sich in Äther und Alkohol leicht, in Wasser fast gar nicht auf und besitzt einen brennenden Geschmack.

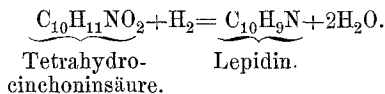
Der Siedepunkt dieser gegen Licht und Luft nahezu unempfindlichen Base wurde beim Normal-Barometerstand zu 256.8° C. gefunden (corrigirt).

Durch Destillation der salzsauren Hydrocinchoninsäure mit Zinkstaub war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung



Tetrahydrochinolin gebildet werde. Die Analysen des Productes lieferten jedoch Zahlen, welche nicht mit den für diese Verbindung berechneten in Einklang zu bringen sind, sondern Werthe, die mit den für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (Lepidin) erforderlichen in vollkommener Übereinstimmung sich befinden.

Demzufolge scheint die Reaction in folgender Gleichung ihren Ausdruck zu finden.



Die Verbrennung dieser Base ergab folgende Daten:

- I. 0.2712 Grm. Substanz gaben 0.8342 Grm. Kohlensäure und 0.1531 Grm. Wasser.
- II. 0.1875 Grm. Substanz gaben 0.5780 Grm. Kohlensäure und 0.1123 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$
C.	83.88	84.07	83.91
H.	6.27	6.65	6.29.

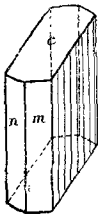
Die Ausbeute an dieser Base, welche die Bezeichnung Cincholepidin führen möge, beträgt ungefähr 58 Percent der theoretischen, denn ich habe aus 30 Grm. der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure 11.7 Grm. der reinen Verbindung gewonnen,

während der gegebenen Gleichung gemäss 20·1 Grm. derselben hätten entstehen müssen.

Dass der beschriebenen Base wirklich die Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ zukömmt, wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte, welche auf Wasserstoff bezogen zu 70·9 gefunden wurde (berechnet 71·5), ferner durch die Untersuchung des Platin- und Golddoppelsalzes erwiesen.

Platindoppelverbindung des Cincholepidins. Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer halbwegs concentrirten Lösung der Base in Salzsäure wird fast sofort ein krystallinischer, hellgelb gefärbter Niederschlag abgeschieden. Derselbe ist sowohl in heissem Wasser, als auch in siedender Salzsäure löslich. Aus einer Lösung in letzterer scheidet sich die Doppelverbindung in grösseren prismenförmigen, triklinen Nadeln ab, wenn das Abdampfen langsam vor sich geht. Die Krystalle sind stark glänzend und von gelbrother Farbe. Sie wurden von Dr. Brezina auf ihre krystallographischen Eigenschaften untersucht. Er theilt diesbezüglich Folgendes mit:

Fig. 4.



Krystallsystem: Triklin.

Elemente wegen Mangels der nothwendigen Flächenzahl nicht ermittelbar.

Formen $c(001)$ $m(110)$ $n(1\bar{1}0)$.

Spaltbarkeit $c(001)$ vollkommen.

Winkel in roher Näherung:

	Flächen	Messung
$c\ m$	(001) (110)	67° 29'
$c\ n$	(001) ($1\bar{1}0$)	78 8
$m\ n$	(110) ($1\bar{1}0$)	49 42

Die Analyse der bei 105°C. getrockneten, krystallwasserfreien Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·4400 Grm. Substanz gaben 0·5493 Grm. Kohlensäure und 0·1049 Grm. Wasser.

II. 0·5204 Grm. Substanz gaben 0·1466 Grm. Platin.

III. 0·3207 Grm. Substanz gaben 0·3927 Grm. Chlorsilber.

IV. 0·6335 „ „ „ 23·4 CC. Stickstoff bei 752·1
Mm. und 17·8°C.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	$\underbrace{2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4}$
C.....	34·04	—	—	—	34·51
H.....	2·65	—	—	—	2·86
Pt.....	—	28·17	—	—	27·95
Cl.....	—	—	30·29	—	30·62
N.....	—	—	—	4·23	4·02.

Golddoppelverbindung des Cincholepidins. Dieses schwer lösliche Salz fällt auf den Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung der Base in HCl sofort in mikroskopischen feinen Nadeln heraus. Der Niederschlag ist sowohl in grossen Mengen Wasser, als auch in Salzsäure in der Hitze löslich und scheidet sich beim Abkühlen in deutlichen, lichtgelben, glänzenden, anscheinend monoklinen, prismenförmigen Nadeln aus. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser. Wird die Doppelverbindung längere Zeit auf 100—110°C. erhitzt, so wird sie zersetzt, was sich durch das Auftreten eines flüchtigen, campherartig riechenden Productes, durch die fortwährende Gewichtsabnahme und durch das Schmelzen der Verbindung schon bei dieser Temperatur zu erkennen gibt, da der Schmelzpunkt der Doppelverbindung im Capillarröhrchen bestimmt zu 188—190°C. gefunden wurde. Die Chlor- und Goldbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3231 Grm. Substanz geben 0·1308 Grm. Gold.

II. 0·2874 Grm. Substanz geben 0·3452 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3}$
Au.....	40·48	—	40·66
Cl.....	—	29·71	29·46

¹ Pt = 194·4.

Ist nach dem Vorstehenden die Zusammensetzung der, durch Destillation der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure über Zinkstaub gewonnenen Base nach der Formel $C_{10}H_9N$ als bewiesen zu erachten, so ist in dem Umstande, dass die

Oxydation des Cincholepidins

mit Chromsäure, Cinchoninsäure liefert, ein weiterer Beweis hiefür erbracht.

Um Cinchoninsäure aus der Base, welche von Chromsäure ungemein schwierig angegriffen wird, zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: 10 Grm. der Base, welche in beiläufig 80 CC Wasser vertheilt sind, werden durch Zusatz von Schwefelsäure in Lösung gebracht, hierauf wird Chromsäure (und zwar beiläufig die theoretisch erforderliche Menge) hinzugegeben. Hiedurch scheidet sich eine braungelbe harzige Masse, das Chromat der Base, ab. Nun wird so lange tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, bis die Ausscheidung wieder in Lösung gebracht ist, worauf diese bis zur Reduction der Chromsäure am Rückflusskühler im Sieden erhalten wird. Keineswegs aber ist mit dem Verbrache des Oxydationsmittels auch die Gesamtmenge der Base oxydirt worden.

Erst durch wiederholtes Zufügen neuer Mengen von Chromsäure und (im Falle als wieder eine harzige Abscheidung erfolgen sollte) von Schwefelsäure, gelingt es die ganze Quantität des Cincholepidins zu verändern, so dass eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Kalilauge beim Erwärmen keinen oder einen nur höchst unbedeutenden Geruch nach unveränderter Base entwickelt. Um dies zu erreichen, ist beiläufig die $2\frac{1}{2}$ fache Menge der berechneten Chromsäure und eine Einwirkungsdauer von drei bis vier Tagen erforderlich.

Die Abscheidung der Cinchoninsäure aus der Lösung, in welcher der etwa vorhandene Chromsäureüberschuss durch schwefelige Säure zerstört wurde, gelingt durch Umsetzung des Barytsalzes mit essigsäurem Kupfer. Das Barytsalz kann aus der Oxydationsflüssigkeit durch Fällen des Chromoxyds und der Schwefelsäure mit Barythydrat hergestellt werden, oder durch Abscheidung des Chroms mit Ammoniak, worauf das Filtrat zur Trockne gebracht, der Salzlückstand mit Alkohol extrahirt und

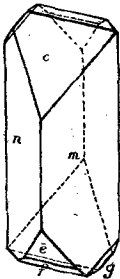
die wässrige Lösung der nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibenden Masse mit Barytwasser behandelt wird. Durch Erwärmen der Barytverbindung mit einer concentrirten Lösung von essigsauerm Kupfer fällt nach einiger Zeit das prächtig veilchenblaue krystallinische Kupfersalz heraus, welches für die Cinchoninsäure so charakteristisch ist. Durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze wurde die Säure in Freiheit gesetzt, welche nach dem Auskrystallisiren alle Eigenschaften der Cinchoninsäure zeigte.

Eine scharfe Identificirung wurde durch die Analyse und durch den krystallographischen Vergleich der Platindoppelverbindung der salzsauren Cinchoninsäure durchgeführt.

Vor mehreren Jahren habe ich die Platinverbindung der salzsauren Cinchoninsäure dargestellt und habe jetzt gefunden, dass diese durch Wasser zersetzliche Verbindung sich in grossen Mengen siedender Salzsäure löst und aus dieser Lösung beim längeren Stehen in wohl ausgebildeten, prächtig glänzenden, wasserfreien Krystallen abscheidet.

Ich habe auf diese Art die Platindoppelverbindung von Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins gewonnen war und die der Säure, welche aus dem Cincholepidin entstanden ist, erhalten. Beide Verbindungen waren schon ihrem Ansehen nach identisch. Herr Dr. Březina führte die Messung und den Vergleich der beiden Platindoppelsalze aus, worüber er Folgendes mittheilt:

Fig. 5.



Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 1.9622 : 1 : 1.3590$

$\alpha = 103^\circ 7.4'$; $\beta = 143^\circ 15.5'$; $\gamma = 79^\circ 5.9'$

Formen: a (100), c (001), d ($\bar{1}01$), e ($\bar{2}01$),
 m (110), n ($1\bar{1}0$), o ($3\bar{1}0$), p ($\bar{1}12$), g ($\bar{1}\bar{1}1$),
 q ($\bar{3}\bar{1}2$).

Spaltbarkeit ausgezeichnet: e ($\bar{2}01$)

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
—	100.010	85°19'	—
<i>a.m</i>	100.110	50 37	50°47'
<i>a.o</i>	100.310	27 29	27 29
<i>a.n</i>	100.110	61 9	61 14
<i>m.n</i>	110.110	111 46	112 5
<i>a.c</i>	100.001	37 23	37 17
<i>a.d</i>	100.101	78 58	78 57
<i>a.e</i>	101.201	47 25	47 31
<i>o.c</i>	310.001	86 10	—
<i>m.c</i>	110.001	52 22	52 30
<i>n.c</i>	110.001	74 46	74 42
<i>p.m</i>	112.110	36 11	35 38
<i>g.c</i>	111.001	77 39	77 39
<i>q.d</i>	312.101	54 43	54 52
—	010.001	75 57	—

Optische Orientirung: auf der Spaltungsfläche *e* tritt eine optische Axe nach vorne links unter $((16^\circ))_{Na}$ aus; Axendisersion kräftig $\rho > v$, Charakter gegen die Flächennormale positiv; die positive Mittellinie ist die stumpfe, somit Bisectrix negativ mit $\rho < v$.

Das Platindoppelsalz, welches aus dem Oxydationsproduct des Cincholepidins dargestellt war, ergab bei der Messung die folgenden Winkelwerthe, welche neben die der ersten Verbindung gestellt sind:

	Platindoppelsalz der Säure aus Cinchonin	Platindoppelsalz der Säure aus Cincholepidin
	Rechnung	Messung
<i>m.n</i>	111°46'	112°36'
<i>n.c</i>	74 46	74 58
<i>n.g</i>	44 38	43 28
<i>c.g</i>	77 39	77 30
<i>c.m</i>	52 22	52 41

Aus dieser Zusammenstellung geht die Identität der beiden Platindoppelsalze mit Bestimmtheit hervor.

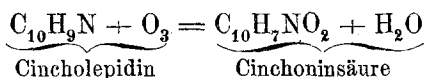
Endlich gab die aus dem Oxydationsproducte des Cincholepidins dargestellte Platinverbindung bei der Analyse, für welche sie bei 105° C. getrocknet wurde, folgende Zahlen:

- I. 0·3679 Grm. Substanz gaben 0·4318 Grm. Kohlensäure und 0·0821 Grm. Wasser
- II. 0·4244 Grm. Substanz gaben 0·1097 Grm. Platin
- III. 0·3117 „ „ „ 0·3523 „ Chlorsilber
- IV. 0·5795 „ „ „ 20·2 CC. Stickstoff bei 21° C. und 744·6^{mm}.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	$2(C_{10}H_7NO_2 + HCl) + PtCl_4$
C.....	32·01	—	—	—	31·77
H.....	2·48	—	—	—	2·11
Pt.....	—	25·85	—	—	25·73
Cl.....	—	—	27·96	—	28·19
N.....	—	—	—	3·89	3·70

Bei der Oxydation des Cincholepidins, der Base, welche der Cinchoninsäure entspricht, werden jedoch keine guten Ausbeuten erzielt und kaum 20% der theoretischen Menge, welche der Gleichung



entsprechen würde, erhalten. Die Ursache hievon liegt in dem Umstände, dass ein Theil des Cincholepidins total verbrannt wird.

Andere Producte ausser einer minimalen Menge einer syrupösen Substanz wurden bei der Oxydation neben Cinchoninsäure nicht gebildet.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Mittheilungen zusammen, so ergibt sich:

1. Die Tetrahydrocinchoninsäure enthält eine NHgruppe und es ist daher der Eintritt des Wasserstoffes in den Chinolinrest wenigstens theilweise im Pyridinkern erfolgt;

2. die Tetrahydrocinchoninsäure ist durch die meisten der Oxydationsmittel nicht mehr in Cinchoninsäure rückzuführen, auch kann aus ihr die Pyridintricarbonsäure durch diese Mittel nicht erhalten werden; nur durch

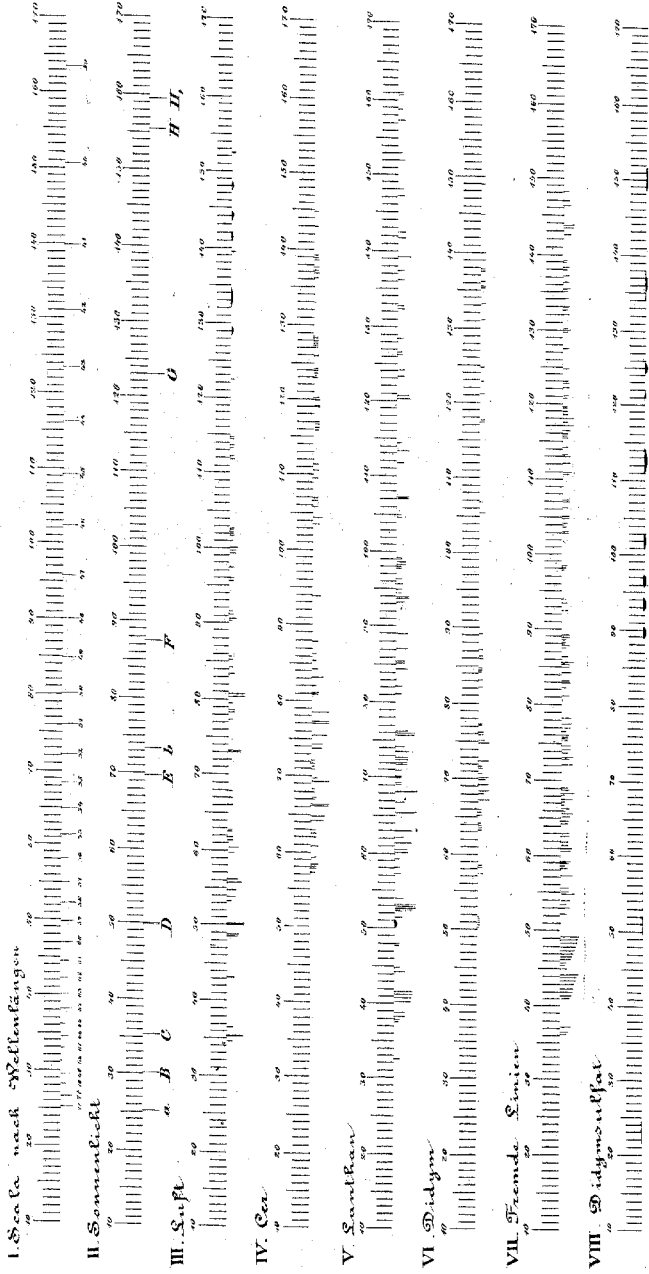
3. die Behandlung von Schwefelsäure entstehen aus der Tetrahydroensäure Gemische von Sulfosäuren der Cinchoninsäure;

4. bei der Destillation der Tetrahydrocinchoninsäure über Zinkstaub erhält man das der Cinchoninsäure zu Grunde liegende Lepidin (Cincholepidin), welches bei der Oxydation diese Säure liefert.

Diese Erfahrungen, namentlich aber die Beobachtung, dass das Chinolindevirat, die Tetrahydrocinchoninsäure bei der Oxydation keine Cinchoninsäure und kein mit dem Chinolin nahe verwandtes Product liefert, können vielleicht als ein berücksichtigungswürdiger Fingerzeig dafür gelten, dass im Cinchonin diejenige Hälfte, welche bei der Oxydation keine Cinchoninsäure liefert, trotz dieses Umstandes doch aus einem Chinolinrest gebildet sein kann. Dieser Ausspruch soll indess in keiner Weise der vielfach verbreiteten Ansicht, nach welcher die zweite Hälfte des Cinchonins aus einem aethylirten und gleichzeitig hydrirten Pyridinkern bestünde, entgentreten, sondern nur auf die Möglichkeit einer solchen Gruppierung hinweisen.

Ich beabsichtige die Untersuchung der Tetrahydrocinchoninsäure in der in der ersten Mittheilung angedeuteten Richtung weiter zu verfolgen und hoffe in Bälde hierüber weiter berichten zu können.

H. Brauner: Beitrag zur Chemie der Cermetalle.



H. Brauner