

Über das Cinchonin.

Von Dr. H. Weidel und K. Hazura.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1882.)

Die bei der Oxydation des Cinchonins entstehenden Verbindungen sind schon des öfteren Gegenstand von umfassenden Untersuchungen gewesen, und besonders ist die vom Cincholepidin¹ derivirende Cinchoninsäure, welche durch die energische Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure etc. auf das Cinchonin gebildet wird, sowie jene Pyridinabkömmlinge (Pyridintricarbonsäure, Cichomeronsäure), welche weiterhin aus dieser Säure entstehen, eingehend studirt worden, während ein zweites neben Cinchoninsäure entstehendes Product keine Bearbeitung erfahren hat.

Die Menge der Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure oder übermangansaurem Kali entsteht, ist verhältnissmässig gering, wohl aber wird sie als Hauptproduct und in einer Ausbeute bis zu 51⁰/₁₀₀ erhalten, wenn man die Oxydation nach den Angaben von Königs² oder Skraup³ mit Chromsäure vornimmt. Neben Cinchoninsäure bilden sich nach Skraup kleine Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und als zweites Hauptproduct eine reichliche Menge eines sauren bräunlichen Syrups, welchen er jedoch nicht weiter untersuchte.

Skraup hat eine eingehende Bearbeitung dieses Körpers in Aussicht gestellt, doch sind seither mehr als drei Jahre vergangen, ohne dass er hierüber weitere Mittheilungen gemacht hätte. Wir haben indess, um eine Collision zu vermeiden, keine umfassende Untersuchung dieses Productes ausgeführt, sondern haben nur

¹ Monatshefte f. Chemie. III., pag. 76.

² Berl. Ber. XII., pag. 97.

³ Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften 1879. Juli-Heft.

das Verhalten desselben bei der Destillation mit Zinkstaub studirt, weil die Tetrahydrocinchoninsäure bei dieser Behandlungsweise eine befriedigende Ausbeute an Cincholepidin liefert, wie der Eine ¹ von uns gezeigt hat. Es waren daher von dieser Reaction, bei analogem Verlaufe, Aufschlüsse über die Natur des Syrups zu erwarten.

Die Hauptschwierigkeit lag, wie schon von vorneherein zu erwarten war, in der Reindarstellung des syrupösen Productes, beziehungsweise in der vollkommnen Abscheidung der Cinchoninsäure daraus. Die grossen Quantitäten, die von dieser Säure zu früheren Arbeiten hergestellt wurden, lieferten als Nebenproduct reichliche Massen des rohen Syrups (2·5 Kilo), so dass eine auch mit grossen Verlusten verbundene Reinigung desselben ermöglicht war. Das Verfahren, nach welchem wir die Cinchoninsäure, respective die Darstellung des Syrups vorgenommen haben, wollen wir nun beschreiben.

Die Oxydation des Cinchonins wurde in Portionen zu 300 Grm. mit der von Skraup ermittelten Menge von Chromsäure ausgeführt. Nach vollendeter Einwirkung wurde das Chromoxyd mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag öfter mit ammoniakalischem Wasser ausgekocht, endlich abgepresst und die vereinigten Filtrate eingedampft. Während des Abdampfens, namentlich aber sobald die Lösung concentrirter wurde, konnte eine erhebliche Ammonentwicklung wahrgenommen werden, ² auch nahm die Flüssigkeit, wie schon Skraup beobachtet hat, eine entschieden saure Reaction an. Bei weiterem Abdampfen tritt endlich ein Punkt ein, bei welchem sich haarfeine, glänzende Krystalle abzuscheiden beginnen. Wird jetzt erkalten gelassen, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Cinchoninsäure, welche völlig frei von schwefelsaurem Ammon ist. Die von der Säure durch Absaugen getrennte Lauge liefert, weiter concentrirt, Krystallisationen, welche immer reicher an Ammonsulfat werden. Diese Gemische können durch Behandlung mit kaltem Wasser leicht getrennt werden. Das aus der Lösung gewonnene schwefelsaure

¹ Monatshefte f. Chem. III, pag. 75.

² Eine Lösung von Cinchoninsäure in Ammoniak zerlegt sich beim Abdampfen fast vollständig.

Ammon wird mit Alkohol gewaschen, welcher gleich verwendet wird, um die schliesslich erhaltenen letzten, ziemlich dicken Laugen (dieselben wurden möglichst lang auf dem Wasserbade eingetrocknet) zu extrahiren, wodurch noch eine ziemliche Quantität des Sulfates abgeschieden wird. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt ein brauner, dünner Syrup, aus welchem sich noch Cinchoninsäure abscheidet; wird diese wieder entfernt, so behält man schliesslich eine dicke, braune, nicht mehr krystallisirende Masse zurück. Dieselbe wird nun in viel Wasser gelöst; hiebei scheidet sich eine geringe Menge eines fast schwarzen, harzigen Productes ab. Die filtrirte Lösung wird hierauf mit einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt so lange im Sieden erhalten, bis absolut keine Ammoniakentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Diese Behandlung bezweckt die Umwandlung der vorhandenen Ammonsalze in die Barytsalze und die Zerlegung der letzten Reste des schwefelsauren Ammons. Die Lösung, welche nach dem Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure erhalten wird, ist von hellgelber Farbe. Man versetzt sie (nachdem sie auf ein kleines Volum gebracht wurde) mit Kupfervitriol so lange, als schwefelsaurer Baryt ausfällt und lässt sie dann in mässiger Wärme während einiger Tage stehen. Nun scheiden sich die letzten Reste der vorhandenen Cinchoninsäure in Form des charakteristischen, fast unlöslichen Kupfersalzes ab. Das leicht lösliche Kupfersalz des zweiten Oxydationsproductes des Cinchonins wird von dem Niederschlag getrennt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer (durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit) wird endlich mit kohlensaurem Blei behufs Entfernung der Schwefelsäure abgesättigt. Die Lösung ist, nachdem sie entbleit ist, lichtweingelb gefärbt, wird in einer Wasserstoffatmosphäre eingedampft, um einer Braunfärbung vorzubeugen und hinterlässt dann einen honigartigen Syrup, welcher durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle von noch hellerer Nuance erhalten werden kann.

Das so dargestellte Product bildet eine saure, gleichzeitig bitter schmeckende, durchsichtige, aschenfreie, syrupöse Substanz, welche unter der Luftpumpe zu einer äusserst zerfliesslichen, weichen, gummiartigen Masse eintrocknet, die, trotzdem sie fast ein Jahr gestanden hatte, nicht krystallisirte.

Cinchoninsäure konnte in derselben durch essigsäures Kupfer und durch Platinchlorid nicht nachgewiesen werden.

Weder die wässerige, noch die mit einem Alkali genau neutralisirte Lösung gab mit Metallsalzen Niederschläge. Carbonate werden nur allmählig in der Siedhitze zerlegt. Die Salze sind, wie Skraup angibt, sehr zerfliesslich, und wir konnten sie wenigstens nicht in krystallisirtem Zustande erhalten. Aus diesem Grunde haben wir die Analyse des Syrups, sowie auch die der Salze unterlassen, weil wir den Beweis, dass die Substanz ein einheitliches Product ist, nicht erbringen konnten.

Von Wichtigkeit war zu constatiren, ob in dem Syrup noch Reste vorhanden sind, welche bei der weiteren Oxydation Cinchoninsäure liefern.

Die zahlreichen Versuche, die wir unter den verschiedensten Bedingungen, mit wechselnder Menge der Oxydationsmittel ausgeführt haben, lieferten jedoch niemals Cinchoninsäure oder Pyridintricarbonsäure. (Auf die Untersuchung anderer hiebei entstehender Körper sind wir nicht eingegangen.)

Aus diesen negativen Resultaten können wir, wie wir glauben, den Schluss ziehen, dass in dem syrupösen Producte, Theile der Cinchoninsäure gebenden Hälfte des Cinchonins nicht anwesend waren.

Wir erhielten nur bei tagelanger

Einwirkung von Salpetersäure

eine kleine Menge einer vom Chinolin derivirenden Substanz, die wir näher charakterisiren wollen.

Der möglichst entwässerte Syrup löst sich leicht in Salpetersäure auf und entwickelt beim Erwärmen grosse Menge rother Dämpfe; setzt man das Kochen unter Erneuerung der verdampften Salpetersäure so lange fort, als die Gasentwicklung anhält, so hinterbleibt nach dem Verjagen der Säure eine lichtgelbe zähe Masse, welche, mit grossen Mengen Wasser angerührt, theilweise krystallisirt. Sobald eine Vermehrung der Ausscheidung nicht mehr eintritt, wird sie von der Lösung, welche nach dem Eindampfen bei der weiteren Behandlung mit Salpetersäure noch etwas von der Substanz liefert, getrennt. Die Verbindung wird

in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Wasser gefällt um sie von den Verunreinigungen zu befreien. Diese Operation muss öfters vorgenommen werden. Schliesslich wird sie noch in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Essigsäure gefällt.

So dargestellt bildet das Nitroproduct ein weisses, glanzloses Pulver, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, als ein Aggregat von dünnen Blättchen, deren Formen nicht bestimmbar sind, erscheint. Es ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, auch Äther, Benzol, Xylol etc. nehmen nur wenig davon auf. Leicht ist die Substanz nur in verdünnten Mineralsäuren, besonders aber in Eisessig löslich. Sie ist in Kalilauge mit licht-, in Ammoniak mit intensivgelber Farbe löslich (beim Erhitzen tritt Abscheidung der Substanz ein), essigsäures Blei erzeugt in dieser Lösung einen gelbgefärbten, undeutlich krystallinischen Niederschlag, welcher im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist. Salpetersäures Silber ruft einen gelatinösen Niederschlag hervor, der selbst nach langem Kochen nicht krystallinisch wird. Durch diese Reactionen ist die Substanz von der Chinolsäure¹ eines der Producte, welches durch die Behandlung des Cinchonins mit Salpetersäure gebildet wird, unterschieden. Das Nitroproduct sublimirt theilweise und schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt der vollkommen reinen Verbindung liegt weit über 300° Nicht ganz reine Proben beginnen schon um 270° zu schmelzen.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten, krystallwasserfreien Verbindung gaben folgende Werthe:

I. 0·3471 Grm. Substanz gaben 0·7239 Grm. Kohlensäure und 0·1018 Grm. Wasser.

II. 0·1633 Grm. Substanz gaben 21·2 CC. Stickstoff bei 18° C. und 745·1^{mm}.

In 100 Theilen:

I.	—	II.
C	56·88	—
H	3·26	—
N	—	14·69.

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche sich für ein Nitrooxychinolin berechnen lassen ($C_9H_5\left(\frac{NO_2}{OH}\right)N$) vollkommen überein.

¹ Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaft. 1874.

$C_9H_6N_2O_3$	Gefunden
C — 56·84	56·88
H — 3·15	3·26
N — 14·73	14·69

Für die Auffassung des Körpers als Nitroproduct spricht auch der Umstand, dass er mit Kali geschmolzen, salpetrigsaures Kali bildet.

Das Nitrooxychinolin gibt mit Basen sowohl, als auch mit Säuren Verbindungen, letztere sind äusserst zersetzlich. Wir haben, um einerseits die Formel festzustellen, andererseits um ein Identificiren des Nitroproducts in Hinkunft zu ermöglichen, das Platindoppelsalz genauer untersucht und hierauf die ganze Menge der Substanz verwendet. (Aus 300 Grm. des dicken Syrups entstanden nur 5 Grm. des Nitrooxychinolins.)

Platindoppolverbindung. Aus der Lösung des Nitroproducts in concentrirter Salzsäure scheidet sich bei Zugabe von Platinchlorid nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist in grossen Quantitäten concentrirter Salzsäure löslich. Beim allmäligen Verdunsten dieser Lösung unter der Luftpumpe über Kalk scheidet sich die Doppelverbindung in grossen, glänzenden, rothgelb gefärbten, monoklinen Säulen ab. Die Krystalle werden durch feuchte Luft getrübt und werden endlich durch diese, wie auch durch Wasser in ihre Componenten zerlegt. Herr Dr. Březina war so gütig, die krystallographische Untersuchung vorzunehmen, worüber er Folgendes berichtet:

Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a:b:c = 0.9705:1:0.8806$; $\gamma = 96^\circ 20' 4''$.

Formen: $b(010)$, $c(001)$, $m(110)$, $p(111)$, $q(\bar{1}11)$.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
<i>mb</i>	110 . 010	46° 2'	46° 2'
<i>bq</i>	110 . $\bar{1}11$	55 30·5	55 30·5
<i>mc</i>	110 . 001	85 26	85 26
<i>cq</i>	001 . $\bar{1}11$	54 24	54 17

Optische Orientirung: eine optische Axe fast genau senkrecht zur Basis *c*. Schema: $(100)_{b\alpha} = 83^\circ 40' - ((38^\circ 0'))_{\text{Na}}$.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten, krystallwasserfreien Verbindung ergab Zahlen, welche die gegebene Formel des Nitroproducts bestätigen.

I. 0·4368 Grm. Substanz gaben 0·1069 Grm. Platin.

II. 0·3075 „ „ „ 0·3399 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

I.	II.	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 + \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt. 24·47	—	24·63
Cl. —	27·35	26·98

Destillation des syrupösen Productes über Zinkstaub.

Die vortheilhafteste Ausbeute erhielten wir, als wir ein auf dem Wasserbade getrocknetes Gemenge von einem Theil des syrupösen Productes (von welchem eine Wasserbestimmung zeigte, dass es circa 35% Wasser enthielt) mit acht Theilen Zinkstaub in kleinen Portionen destillirten. Die Temperatur muss langsam gesteigert werden. Anfänglich entweichen grosse Mengen Wasserdampf, dann destillirt ein hellgelb gefärbtes Öl und schliesslich tritt die Bildung schwerer weisser Dämpfe ein, welche sich in dem vorgelegten Kühler zu einer braunen, dicken Flüssigkeit verdichten. Im Rohdestillat, welches den charakteristischen Geruch der Thierölbasen besitzt, ist auch kohlen-saures Ammon, Pyrrol und pyrrolartige Substanzen vorhanden. Diese Körper sind offenbar Producte einer tiefgehenden Zersetzung und wurden deshalb vorerst entfernt. Am besten gelingt dies durch Behandlung der Lösung des Öles in verdünnter Schwefelsäure mit kleinen Mengen Chromsäure, wodurch ein sprödes, dunkles Harz ausgeschieden wird, welches leicht entfernt werden kann. Durch Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf werden die Basen in wesentlich reinerer Form erhalten. Die aus dem Wasser mit Ätzkali vollkommen abgeschiedenen und getrockneten Öle waren fast unempfindlich gegen Licht und Luft und konnten durch oftmaliges Fractioniren in drei Partien gesondert werden, u. zw.: Fraction A (geringste Menge) von 100° bis 130° C. übergehend, scheinbarer Siedepunkt 120° C.

- Fraction *B* (bedeutendste Menge) von 130° bis 180° C. übergehend, scheinb. Siedepunkt zwischen 160 — 170°.
- „ *C* (in etwas geringere Menge als *B*) von 180° bis 250° C. übergehend, scheinbarer Siedepunkt zwischen 230° bis 240°.

Ein ganz kleiner Antheil endlich destillirte erst über 250. Er färbte sich bald dunkel und gab, als er neuerlich mit Chromsäure in der schwefelsauren Lösung behandelt wurde, wieder die harzige Ausscheidung und späterhin Basen, welche die Siedepunkte der Fraction *C* besaßen und daher mit dieser vereint wurden.

Eine vollkommene Trennung der einzelnen Basen war durch Fractioniren nicht zu erzielen, wir haben daher versucht, aus den Platindoppelsalzen zu reinen Verbindungen zu gelangen. In der That konnten wir aus den erhaltenen basischen Ölen drei verschiedene Platindoppelsalze gewinnen, aus welchen drei verschiedene Basen gewonnen wurden.

Diese mühevollere Trennungsmethode wollen wir nicht im einzelnen beschreiben, sondern nur anführen, dass die in concentrirter Salzsäure gelösten Partien *A*, *B* und *C* auf Zusatz von Platinchlorid die schwerlöslichen Platindoppelverbindungen gaben, welche aus Salzsäure umkrystallisirt successive folgende Fractionen lieferten:

<i>A</i> gab	Ein in Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwerlösliches Doppelsalz (<i>a</i>)	Eine Krystallisation, in welcher zwei verschiedene Formen wahrzunehmen waren (<i>b</i>)	Eine geringe Quantität eines in Prismen krystallisirenden Salzes (<i>c</i>)
<i>B</i> gab	Eine gemischte Krystallisation, in welcher dieselben Formen wie in (<i>b</i>) beobachtet wurden. Sie war offenbar mit <i>b</i> identisch	Eine in allen vollkommen mit <i>c</i> identische Ausscheidung (Hauptmenge)	Eine aus Prismen und feinen Blättchen bestehende Fraction (<i>d</i>)
<i>C</i> gab	Eine mit (<i>d</i>) identische Ausscheidung	Eine aus feinen Blättchen und haarförmigen Nadeln bestehende Fraction (<i>e</i>), welche viel heller als die andere Krystallisation gefärbt war	Eine harzige Ausscheidung (<i>f</i>)

Die leichtals gleichartig zu bezeichnenden Fractionen wurden vereint und für sich weiter umkrystallisirt; so konnten dann aus den vereinigten (*b*) und (*d*) durch oftmaliges Krystallisiren noch Doppelverbindungen gewonnen werden, die identisch mit *a* und *c*, beziehungsweise identisch mit *e* und *e* waren. Endlich wurde ein nicht weiter zerleglicher Rest erhalten, aus welchem die Basen wieder dargestellt wurden. (Nach dem Fractioniren wurden die einzelnen Partien, wie vorhin durch die Platinverbindungen weiter getrennt.) Auf diese Art wurden schliesslich drei typisch verschiedene Doppelsalze (*a*), (*c*) und (*e*) erhalten, abgesehen von (*f*), welches in so geringer Menge vorhanden war, dass an die Untersuchung des braunen, leicht zersetzlichen Öles, welches daraus abgeschieden war, nicht gedacht werden konnte. Aus der Lösung der einzelnen Platindoppelsalze wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die salzsaure Verbindung lieferte endlich, durch Kali zersetzt, die Basen, die nach der Destillation (die Hauptmenge ging jetzt schon innerhalb weniger Grade über) nochmals in die Platinverbindungen verwandelt und oft umkrystallisirt wurden. Die nun vollkommen rein und homogen erhaltenen Salze lieferten auch die Basen in völlig reinem Zustande, und zwar erhielten wir

aus dem Doppelsalze *a* eine unter 120° C. siedende Base.

„ „ „ *c* „ bei 161—164° C. siedende Base.
 „ „ „ *e* „ „ 232—245° „ „

Untersuchung der unter 120° siedenden Base.

Die Menge derselben war sehr gering. Sie besass den charakteristischen Geruch und die äusseren Eigenschaften des Pyridins. Sie wurde durch Salzsäure farblos in Lösung gebracht und lieferte ein, in heissem Wasser ziemlich lösliches Platindoppelsalz, dasselbe war auch in einer grösseren Menge concentrirter Salzsäure beim anhaltenden Erhitzen löslich und schied sich beim langsamen Verdunsten derselben unter der Luftpumpe über Kalk in grossen, stark glänzenden, dicken Prismen ab, deren krystallographische Constanten von Herrn Dr. Březina ermittelt wurden. Seine Angaben sind:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a:b:c = 1.5726:1:0.9842$.

$$\xi = 88^\circ 24'; \eta = 96^\circ 7.3'; \zeta = 95^\circ 6.9'.$$

Formen: $a(100)$, $c(001)$, $d(\bar{2}01)$, $m(110)$, $n(1\bar{1}0)$, $r(111)$,
 $p(\bar{1}11)$, $q(\bar{1}\bar{1}1)$.

Winkel:

Fächen		Rechnung	Messung
am	$(100) \cdot (110)$	$53^\circ 55'$	$54^\circ 0'$
an	$(100) \cdot (1\bar{1}0)$	$60 59$	$61 6$
ac	$(100) \cdot (001)$	$84 0$	$84 22$
$\bar{a}d$	$(\bar{1}00) \cdot (\bar{2}01)$	$40 49$	$40 48$
$\bar{a}p$	$(\bar{1}00) \cdot (\bar{1}11)$	$72 20$	$72 9$
cm	$(001) \cdot (110)$	$87 45$	$88 6$
mp	$(110) \cdot (\bar{1}11)$	$69 17$	$69 12$
cn	$(001) \cdot (1\bar{1}0)$	$85 42$	$85 58$
pd	$(\bar{1}11) \cdot (\bar{2}01)$	$48 8$	$48 7$

Optische Orientirung: Negative Bisectrix nahe senkrecht zu $a(100)$; Axenebene nahe senkrecht zur Zone am ; Axenwinkel ($(59^\circ 54')$)Na.

Die Analyse des Doppelsalzes gab Werthe, welche mit jenen der Platindoppelverbindung des Pyridins vollkommen übereinstimmen. Das Salz ist Krystallwasserfrei.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben:

- I. 0.3978 Grm. Substanz gaben 0.3130 Grm. Kohlensäure und 0.0779 Grm. Wasser.
 II. 0.4206 Grm. Substanz gaben 0.1440 Grm. Platin.
 III. 0.2728 „ „ „ 0.4148 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

I.	II.	III.	$(C_5H_5N+HCl)_2+PtCl_4$
C. 21.46	—	—	21.15
H 2.17	—	—	2.11
Pt —	34.24	—	34.26
Cl —	—	37.61	37.54

Obzwar die Analyse für die Identität mit dem Platindoppelsalze des Pyridins sprach, so haben wir doch, da eine genaue Siedepunktsbestimmung der geringen Quantität wegen nicht aus-

geführt werden konnte, die vorliegende Platinverbindung mit der aus reinem Pyridin, welches aus animalischem Theer gewonnen war, verglichen. Herr Dr. Březina nahm den krystallographischen Vergleich vor und fand, dass die Krystalle, welche diesmal in Zwillingen abgeschieden waren und bei oberflächlicher Betrachtung kaum eine Ähnlichkeit mit der früher beschriebenen Verbindung hatten, mit ihr vollkommen identisch sind. Er theilt hierüber mit:

Krystallsystem und Elemente wie bei der vorigen.

Formen: $a(100)$, $d(\bar{2}01)$, $p(\bar{1}11)$, $q(\bar{1}\bar{1}1)$

Zwillingsbildung $\{b(010)\}$ Juxtaposition.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
$\bar{a}d$	$(\bar{1}00) \cdot (\bar{2}01)$	40° 49'	40° 48'
$\bar{a}p$	$(\bar{1}00) \cdot (111)$	72 20	72 18
$p\bar{d}$	$(\bar{1}11) \cdot (\bar{2}01)$	48 8	48 2
$q\bar{d}$	$(\bar{1}\bar{1}1) \cdot (\bar{2}01)$	42 53	42 52
$\bar{a}q$	$(\bar{1}00) \cdot (\bar{1}\bar{1}1)$	66 43	66 38
$p\bar{q}$	$(\bar{1}11) \cdot (\bar{1}\bar{1}1)$	97 42	97 48
$\bar{p}\{p\}$	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \cdot \{\bar{1}11\}$	78 5	77 56
$a\{\bar{a}\}$	$(100) \cdot \{\bar{1}00\}$	9 57	10 4

Die vollkommene Uebereinstimmung der Winkel an den Krystallen der beiden Doppelsalze beweist, dass die aus dem Syrup stammende, unter 120° siedende Base wirklich Pyridin ist.

Untersuchung der bei 162—164° C. siedenden Base.

Dieselbe stellt im reinsten Zustande eine farblose, stark dispersive Flüssigkeit dar, welche sich in Berührung mit Luft am Lichte nicht verändert. Sie besitzt einen dem Pyridin ähnlichen, aber weniger durchdringenden Geruch. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol etc. Wasser nimmt in der Kälte wenig, in der Wärme fast nichts auf. Bei dem Barometerstand von 750·4 Mm. siedet sie bei 162·6° C. (uncorrigirt). Das aussen bei 77° angebrachte zweite Thermometer gab 37·8° an, folglich rechnet sich der corrigirte Siedepunkt zu 165·9° C.

Die Werthe, welche bei der Analyse gefunden wurden, sind:

- I. 0·1797 Grm. Substanz gaben 0·5146 Grm. Kohlensäure und
0·1338 Grm. Wasser.
II. 0·2108 Grm. Substanz gaben 0·6058 Grm. Kohlensäure und
0·1617 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I.	II.
C 78·10	78·41
H 8·27	8·52

Diese Zahlen stimmen mit den Prozentzahlen, welche sich aus der Formel (C_7H_9N) Lutidin rechnen, vollkommen überein:

Gefunden im Mittel	berechnet
C 78·24	78·50
H 8·39	8·41

Die Formel wird durch die Bestimmung der Dampfdichte und durch die Analyse zweier Verbindungen bestätigt.

Die Dampfdichte, welche nach der von G. Goldschmiedt angegebenen Modification bestimmt wurde, ergab:

Angewandtes Quecksilber	(A)	1190·5 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	(B)	449·4 "
Temperatur des Bades	(T)	210° Cel.
Anfangstemperatur	(t)	25·1° "
Barometerstand	(P)	742·9 ^{mm}
Höhe der wirksamen Säule	(h _T)	79 ^{mm}
Gewicht der Substanz	(G)	0·0874 Grm.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte der Base (bezogen auf Wasserstoff) zu 52·1, berechnet (C_7H_9N) — 53·5.

Die Base verbindet sich mit Jodmethyl. Die Salze derselben sind sehr leicht löslich. Wir haben eingehend die Doppelverbindungen untersucht.

Platindoppelverbindung. Dieselbe scheidet sich aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zugabe von Platinchlorid in Form eines orangerother Niederschlages ab. Derselbe ist in heissem Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure erst nach längerem Erhitzen löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich

die Verbindung beim langsamen Verdunsten unter der Luftpumpe in prächtig glänzenden, gelbrothen monoklinen Tafeln ab, welche von Herrn Dr. Brezina auf die krystallographischen Verhältnisse untersucht wurden.

Die Resultate sind:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a:b:c = 0.9064:1:0.7511$ $\eta = 120^\circ 34.6'$.

Formen: $b(010)$, $c(001)$, $g(011)$, $d(\bar{2}01)$, $m(110)$, $p(\bar{1}11)$.

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung
<i>bm</i>	(010) . (110)	52° 2'	51° 59'
<i>cd</i>	(001) . ($\bar{2}01$)	83 22	83 31
<i>mc</i>	(110) . (001)	66 21	66 23
<i>cp</i>	(001) . ($\bar{1}11$)	59 0	59 0
<i>cg</i>	(001) . (011)	32 53	32 50

Optische Orientirung: Optische Axen in der Symmetrieebene.
Schema: (100) $\beta_a = 59^\circ 25.4 - ((12^\circ 21))Na$.

Die Analysen der bei 105° getrockneten, krystallwasserfreien Verbindung ergaben:

- I. 0.3785 Grm. Substanz gaben 0.3745 Grm. Kohlensäure und 0.1128 Grm. Wasser.
 II. 0.3602 Grm. Substanz gaben 0.1114 Grm. Platin.
 III. 0.2257 „ „ „ 0.3125 „ Chlorsilber.
 IV. 0.4195 „ „ „ 17.1 CC. Stickstoff bei $22.6^\circ C$. und 756.2^{mm} .

In 100 Theilen:

I.	II.	III.	IV.	$(C_7H_9N+HCl)_2$ + Pt Cl ₄
C.....26.99	—	—	—	26.95
H..... 3.31	—	—	—	3.20
Pt..... —	30.92	—	—	31.18
Cl..... —	—	34.25	—	34.16
N..... —	—	—	4.57	4.49

Golddoppelverbindung. Diese in Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz scheidet sich in grossen, dünnen glänzenden, lichtgelb gefärbten Blättchen ab, wenn die mit Goldchlorid versetzte Lösung der Base in verdünnter Salzsäure an der Luft langsam verdunstet. Die Verbindung ist krystallwasserfrei.

Die Analyse ergab:

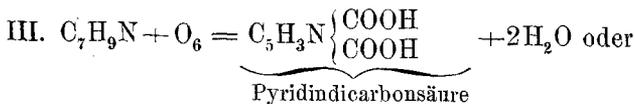
- I. 0·2923 Grm. Substanz gaben 0·1279 Grm. Gold.
 II. 0·2561 „ „ „ 0·3315 „ Chlorsilber.
 In 100 Theilen:

I.	II.	$C_7H_9N + HCl + AuCl_3$
Au 43·76	—	43·94
Cl —	32·02	31·84

Oxydation der Base v. Sdpct (162·6).

Nach dem Vorstehenden ist die empirische Zusammensetzung der Base C_7H_9N sichergestellt, um aber zu erfahren, ob dieselbe als Dimethyl- oder als Äthylpyridin aufzufassen ist, haben wir mit zwei Portionen (circa 10 Grm.) Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali ausgeführt.

Im Sinne der nachfolgenden Gleichungen konnten eine der Säuren entstehen:



Das Mengenverhältniss des übermangansauren Kali wurde bei den zwei Oxydationsversuchen den Gleichungen I und II, beziehungsweise III und IV entsprechend gewählt. Die Operation

wurde in der bekannten, mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reaction verläuft glatt und nahezu quantitativ.

Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein durch Filtration getrennten Flüssigkeit konnte mit Hilfe des Silbersalzes in beiden Fällen eine Säure gewonnen werden, welche nach entsprechender Reinigung durch den Schmelzpunkt, der bei 229° C. lag, durch die Analyse und durch den krystallographischen Vergleich des Platindoppelsalzes als Nicotinsäure erkannt wurde.

Bei dem im Sinne der Gleichungen I und II ausgeführten Versuche war ebenfalls Nicotinsäure entstanden, aber ein beträchtlicher Theil der Base blieb unangegriffen. Die Entstehung von Kohlensäure konnte in beiden Fällen nachgewiesen werden.

Die getrocknete Nicotinsäure gab bei der Analyse:

0·3304 Grm. Substanz gaben 0·7080 Grm. Kohlensäure und
0·1204 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	58·44	$\frac{C_6H_5NO_2}{58·53}$
H	4·05	4·07

Die Analyse des Platindoppelsalzes, welches in grossen Krystallen erhalten wurde, gab:

- I. 0·2430 Grm. Substanz verloren bei 105°, 0·0135 Grm. Wasser
II. 0·2295 „ „ gaben 0·0684 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

I.	II.	$(C_6H_5NO_2 + HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$
$\frac{H_2O \dots 5·55}{Pt \dots \dots \dots -}$	—	$\frac{H_2O \cdot 5·20}{(C_6H_5NO_2 + HCl)_2 + PtCl_4}$
	29·80	Pt . . . 29·66

Endlich hat Herr Dr. Březina den krystallographischen Vergleich dieses Doppelsalzes mit den diessbezüglichen früheren Angaben ausgeführt und fand das neu untersuchte vollkommen identisch mit dem Platindoppelsalz der Nicotinsäure. Seine Angaben hierüber sind:

Flächen		Rechnung (Ditscheiner)	Messung der neuen Verb.
<i>ac</i>	(100) . (001)	73° 55'	73° 57'
<i>ce</i>	(001) . (011)	60 8	59 52
<i>ae</i>	(100) . (011)	82 4	82 3
<i>am</i>	(100) . (110)	57 20	57 21

Die aus den syrupösen Oxydationsproducte des Cinchonins durch die Destillation mit Zinkstaub gewonnene Base ist der Entstehung der Nicotinsäure wegen als β -Äthylpyridin¹ zu bezeichnen, vorausgesetzt, dass bei der Oxydation der Base nicht die Bildung einer gleich zerfallenden Pyridindicarbonsäure voranging.

C. Gr. Williams² hat bei der trockenen Destillation des Cinchonins eine Reihe von Basen erhalten, welche theils der Chinolin, theils der Pyridinreihe angehören. Unter anderen vermochte er aus dem Rohproduct eine nach der Formel C_7H_9N zusammengesetzte Verbindung zu isoliren, die er als β -Lutidin bezeichnet und deren Siedepunkt bei 162—168 liegt.

Der übereinstimmende Siedepunkt macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass das von Williams erhaltene β -Lutidin identisch ist mit dem β -Aethylpyridin.

Untersuchung der bei 232—248° siedenden Base.

Nach wiederholtem Fractioniren konnte aus dieser Partie eine sehr kleine Menge einer über 240° siedenden Base abgetrennt werden. Die Menge war aber nicht einmal hinreichend, um die für eine Verbrennung nöthige constant siedende Quantität zu gewinnen. Bei 223—237 (uncorr.) war die Hauptmasse der Base übergegangen. Dieselbe war vollkommen farblos und besass den charakteristischen Geruch und die Eigenschaften des Chinolins. Die Analyse lieferte Zahlen, welche für die Identität beweisend sind.

¹ Die Bildung der Nicotinsäure aus dem β -Picolin berechtigt diese Base als β -Aethylpyridin zu bezeichnen.

² Jahresbericht f. Chem. 1864, pag. 437.

0·2261 Grm. Substanz gaben 0·6943 Grm. Kohlensäure und 0·1159 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$
C.....	83·74
H.....	5·68
	83·72
	5·42

Die Analyse und der Vergleich des Platindoppelsalzes unserer Base mit dem aus Chinolin dargestellten, lieferte einen weiteren Beweis, dass die in Rede stehende Base Chinolin ist. Leider haben wir uns vergeblich bemüht die Doppelverbindung in messbaren Krystallen zu erhalten. Diese, bei 100° C. getrocknet, gab, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

I. 0·3702 Grm. Substanz gaben 0·1074 Grm. Platin
 II. 0·2839 „ „ „ 0·3681 „ Chlorsilber.
 In 100 Theilen:

I.	II.	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt.....	—	29·12
Cl.....	32·07	31·91

Zum Überflusse haben wir noch eine kleine Menge der Base mit übermangansaurem Kali oxydirt und erhielten eine Säure, welche alle die beschriebenen Eigenschaften der Chinolinsäure besass.

Die Hauptproducte, welche bei der Destillation des Syrups mit Zinkstaub aufgetreten waren, sind (wenn man von pyrrolartigen Substanzen absieht): Äthylpyridin und Chinolin, neben welchen noch minimale Mengen Pyridin gebildet wurden.

Wir erhielten aus 580 Grm. des syrupösen Oxydationsproductes (der Wassergehalt desselben betrug circa 35%) 192 Grm. öliges Rohdestillat, aus welchem nach Behandlung mit Chromsäure 120 Grm. Basen erhalten wurden.

Trotz des oftmaligen Fractionirens und der mit grossen Verlusten verbundenen Trennung durch die Platindoppelsalze wurden circa 35 Grm. reines Äthylpyridin und 30 Grm. reines Chinolin gewonnen. Die Menge des Pyridins betrug etwas über ein Gramm.

Der Chinolin- oder der Pyridinreihe angehörende Basen wurden schon öfter als Spaltungsproducte des Cinchonins erhalten. So wurde, wie schon erwähnt, von Williams das Äthylpyridin gewonnen, welches viel später nochmals von Oechsner de Coninck¹ durch Destillation des Cinchonins mit Ätzkali dargestellt wurde.

Letzterer hat auch gezeigt, dass diese Base bei der Oxydation Nicotinsäure liefert.

Dasselbe Oxydationsproduct lieferte eine bei 166° siedende Base, die Wischnegradsky² vor Oechsner de Coninck aus dem Cinchonin, respective dem neben Chinolin auftretenden festen Zersetzungsproducte neben einer Fettsäure erhielt.

Diese Base wurde von ihm als Äthylpyridin aufgefasst, und ist offenbar mit der von Williams, von Oechsner und der von uns durch Destillation mit Zinkstaub erhaltenen, identisch.

Wischnegradsky zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass im Cinchonin ein hydrirter Chinolin- und ein hydrirter Pyridinkern enthalten sei, welche vermittels des Restes $\text{CH}_3\text{-CH-CO}$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$ verbunden sind. Gegen diese Auffassung hebt Königs³ hervor, dass die Bildung von Äthylpyridin auch durch die energische Einwirkung von Ätzkali auf einen hydrirten Chinolinkern möglich sei.

Die Basen, welche wir bei der Destillation des syrupösen Oxydationsproductes mit Zinkstaub erhalten haben, scheinen eine Bestätigung für Königs Ausspruch abzugeben, denn in dem syrupösen Producte war Cinchoninsäure als solche nicht vorhanden (die geringen Spuren, welche der Syrup davon noch enthalten haben kann, konnten nicht zur Bildung so bedeutender Mengen Chinolins Veranlassung geben). Die Abwesenheit von Theilen der Cinchoninsäure gebenden Hälfte des Cinchonins war durch die Oxydationsversuche dargethan.

Es scheint daher die Annahme, wie wir glauben, nicht ungerechtfertigt, dass die Bildung des Äthylpyridins und namentlich des Chinolins aus der zweiten Hälfte des Cinchonins, welche durch die Oxydation in das syrupöse Product übergeführt wurde,

¹ Compt. rend. 91, pag. 296 und 92 pag 413.

² Berl. Ber. 1879, pag. 1480.

³ Berl. Ber. 1881, pag. 1853.

erfolgt, und dass daher im Cinchonin zwei hydrirte Chinolinkerne präformirt sind.

Dafür scheint auch der Umstand zu sprechen, dass die Tetrahydrocinchoninsäure, wie der Eine von uns berichtet hat, bei der Oxydation keine Cinchoninsäure liefert, sondern eine syrupöse Masse gibt, welche, wie Vorversuche gezeigt haben, bei der Destillation mit Zinkstaub auch der Pyridinreihe angehörende Basen liefert, über welche wir später Mittheilung machen werden.
