

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(III. Mittheilung.)

Das Cinchonidin

von

phil. cand. **Hans Schniderschitsch.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1889.)

Die isomeren Chinaalkaloide Cinchonin und Cinchonidin haben nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch eine Reihe anderer Eigenschaften gemein. Beide geben die bekannte Chininreaction mit Chlor und Ammoniak nicht, die Auflösungen ihrer sauren Salze zeigen keine Fluorescenz.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat spalten beide Ameisensäure ab, und gehen in Körper der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_3$, das Cinchotenin und Cinchotenidin über. Beide enthalten ein durch Acetyl ersetzbares Wasserstoffatom.

Energisch mit Chromsäure oxydirt, geben sie Cinchoninsäure und ist in Folge dieses Zerfalles für beide Alkaloide sicher, dass sie Chinolinderivate sind, dass ihr Sauerstoff nicht im Chinolinkerne sitzt, dafür das durch Acetyl erstetzbare H-atom, nach Hesse Hydroxylwasserstoff, in dem nicht Cinchoninsäure liefernden Theil ihres Molecüls, der dem Vorschlage von Skraup gemäss, kurz die zweite Hälfte genannt wird, gebunden sein muss.

Auch das Verhalten gegen Alkyljodide zeigt keinerlei Abweichung, so dass der Unterschied in der Constitution des Cinchonins und des Cinchonidins noch in keiner Weise angedeutet ist.

Nach den Untersuchungen von Comstock und Königs kann derselbe auf keinen Fall beträchtlich sein, da es den genannten Forschern gelungen ist, aus Cinchonidin dasselbe Cinchoniden zu gewinnen, das sie durch ganz analoge Processe aus dem Cinchonin dargestellt haben. Auf jeden Fall erscheint es aber nothwendig, die von Skraup kürzlich¹ auf einem ganz anderen Wege beim Cinchonin gemachten Beobachtungen auch auf das Cinchonidin auszudehnen, umsomehr als die Resultate von Comstock und Königs bis heute mit jenen von Skraup nicht in klaren Zusammenhang zu bringen sind.

Der von letzterem betretene Weg bot auch die Möglichkeit, den optischen Verhältnissen bei den Chinaalkaloiden näher zu rücken, da die von ihm erhaltenen Spaltungsproducte aus Cinchonin optisch drehungsfähig sind, und es von grossem Interesse war, festzustellen, ob und wie die analogen Zerfallsproducte des Cinchonidins drehen, welche letzteres bekanntlich das circularpolarisirte Licht dem Cinchonin entgegengesetzt ablenkt.

Reinigung des Cinchonidins.

Von Tromsdorf bezogenes Cinchonidinsulfat, welches durch die Chininreaction mit Schwefelsäure sich stark chininhaltig erwies — Cinchonidin gibt mit Schwefelsäure keine Fluorescenz — wurde in heissem Wasser gelöst und die Base mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren zeigte eine in verdünnter Schwefelsäure gelöste Probe nur mehr sehr leichte Fluorescenz. Auf völlige Beseitigung der anhaftenden Spuren von Chinin wurde verzichtet.

Der Schmelzpunkt der Base lag bei 201—203° also etwas tiefer, als für ganz reine Substanz in der Literatur angegeben ist.

Die Verbrennung der bei 100—110° getrockneten Substanz wurde im Schnabelrohr vorgenommen.

0·2090 g Substanz lieferten 0·5940 g CO₂ und 0·1475 g H₂O.

¹ Wien. Monatshefte 1888.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C 77·51	77·55
H 7·83	7·58

Zur weiteren Prüfung wurden etwa 3 g des umkrystallisirten Cinchonidins in 100 *ccm* kochendem Wasser suspendirt, kochend vorsichtig solange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis fast alles Alkaloid gelöst war, abfiltrirt, sehr schwach angesäuert und zur Krystallisation gedampft. Es schied sich beim Stehen eine ziemlich voluminöse — für das Cinchonidinsulfat charakteristische — Krystallmasse aus. Das Product wurde von der Mutterlauge befreit, ein Theil desselben wieder in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Auch von diesem so gereinigten Cinchonidin habe ich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bestimmt und die Elementaranalyse ausgeführt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 202—203° gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·1960 g Substanz lieferten 0·5563 g CO_2 und 0·1390 g H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C 77·40	77·55
H 7·87	7·58

Oxydation des Cinchonidins.

Skraup hat bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure neben Cinchoninsäure einen sauren Syrup erhalten, dessen Zerlegung nur mit grosser Mühe gelingt.

Weit leichter kommt man zum Ziel, wenn man nicht vom Cinchonin selbst, sondern von dessen primären Oxydationsproducte, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, dem Cinchotenin $C_{18}H_{22}N_2O_3$ ausgeht.

Man kann so, indem man die von Skraup für das Chitenin¹ empfohlenen Verhältnisse einhält, unschwer Cincholoiponsäure krystallisirt erhalten.

Bei einem Vorversuche mit 2 g Cinchotenidin, die ich von Herrn Prof. Skraup erhalten, zeigte sich, dass dessen Oxydation

¹ Wien. Monatshefte, dieses Heft.

mit Chromsäure gleichfalls ein schön krystallisirtes Product liefert.

Bei der Oxydation im grossen bin ich insoferne anders vorgegangen, als ich nicht reines Cinchotenidin darstellte, sondern die Lösung, die dasselbe enthielt, direct mit Chromsäure behandelte.

Ich verfuhr im wesentlichen wie folgt:

Von dem wiederholt umkrystallisirten Cinchonidin wurden 200 g mit 140 g Schwefelsäure in Wasser gelöst, im Messkolben auf 2 Liter verdünnt und je 100 *ccm* dieser Lösung mit 335 *ccm* einer 4% Permanganatlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren versetzt, wobei die Chamäleonlösung erst dann wieder hinzugegeben wurde, wenn die röthliche Färbung verschwunden war.

Um Erwärmung zu vermeiden, wurde der die Cinchonidinlösung fassende emaillirte Topf mit Eis umgeben und in die Lösung selbst Eis eingetragen.

Die schmutzigbraunen oxydirten Flüssigkeiten wurden in einem hohen Glaszylinder vereinigt, nach längerem Stehen vom ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat mittelst eines Hebers abgezogen; der Niederschlag selbst wurde noch sorgfältig gewaschen und gepresst, die vereinigten Lösungen sodann auf etwa drei Liter eingedampft.

Diese Lösung wurde nun in einer Schale am Dampfbade nach und nach mit kleinen Portionen der schwefelsauren Chromsäurelösung versetzt (380 g Chromsäure, 3.5 l Wasser, 570 g Schwefelsäure) und eine neue Quantität dann erst wieder zugefügt, bis die braungrüne Färbung in eine rein smaragdgrüne übergegangen war. Zuerst ging dies ziemlich rasch, gegen das Ende immer langsamer, so dass ich schliesslich dazu etwa 1½ Tage brauchte. Beim Zusatze des letzten Restes der Chromsäurelösung wollte die bräunliche Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwinden, so dass ich den Überschuss der Chromsäure durch Einleiten von schwefliger Säure zerstören musste.

Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Erwärmen vertrieben, die nun schön grüne Flüssigkeit sodann abkühlen gelassen und in eine 10%ige Lösung von 1600 g Kalihydrat im dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren eingegossen.

Das Fällen des Chromhydroxyd durch Kochen habe ich in einem grossen Kupferkessel vorgenommen, darauf mit sehr viel Wasser verdünnt und solange weiter gekocht, bis sich der Niederschlag beim Erkalten schön absetzte, was nach 2—2½ stündigem Kochen eingetreten ist. Die überstehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag nochmals mit Wasser aufgeköcht und durch sorgfältiges Waschen und Abpressen von der kalischen Flüssigkeit möglichst vollständig getrennt.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen neutral gemacht, dann eingedampft und das abgeschiedene schwefelsaure Kali durch wiederholtes Abgiessen getrennt. Als die auf etwa 1½ Liter eingedampfte Lösung nur mehr wenig Kaliumsulfat abschied, wurde sie mit etwa dem drei bis vierfachen Volumen 90—95% Alkohol übergossen und unter Schütteln solange concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis das anfänglich abgeschiedene teigige Kalisalz vollständig in krystallinisches Kaliumsulfat umgewandelt war, die organischen Säuren sich also vollständig in Lösung befanden.

Die alkoholische Lösung wurde abgesaugt, der Salzurückstand mit 80% Alkohol gewaschen — das Kaliumsulfat enthielt nur mehr Spuren organischer Substanz — und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten abdestillirt.

Der Rückstand von der Alkoholdestillation noch etwas eingedampft, schied beim Erkalten feine, gelbe Nadeln (*A*) aus, welche von der braunen Mutterlauge (*B*) — deren weitere Untersuchung später beschrieben werden soll — getrennt wurden.

Untersuchung der Krystalle *A*.

Die Krystalle wurden aus wenig kochendem Wasser unkrySTALLISIRT und nach nochmaligem Krystallisiren unter Zusatz von Thierkohle in Form schöner, weisser, seidenglänzender Nadeln erhalten.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Elementaranalyse im offenen Rohre unterworfen:

0·1740 g Substanz gaben 0·4416 g CO₂ und 0·0685 g H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂
C 69·21	69·36
H 4·37	4·04

Das erhaltene Resultat stimmt genau mit den berechneten Procentzahlen für die Cinchoninsäure überein, welche ich ja auch zu erwarten hatte. Zur grösseren Sicherheit habe ich auch das Kupfersalz der Cinchoninsäure dargestellt.

Einen kleinen Theil der Nadeln löste ich in kochendem Wasser auf und versetzte die Lösung mit einer gesättigten Kupferacetatlösung.

Es entstand ein schön dunkel veilehenblauer Niederschlag.

0·5007 g Substanz lieferten 0·9634 Cu O = 0·7682 Cu.

Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₂ Cu
Cu 15·34	15·47

Die Säure wurde in beiden von Weidel¹ angegebenen, und später von Skraup² beschriebenen Modificationen erhalten. Die erste schon erwähnte, in feinen Nadeln krystallisirende, die nach Skraup 1 Molecül Krystallwasser enthält, erhielt ich meistens beim Erkalten concentrirter wässriger Lösungen; die zweite, indem ich einen Theil der in Nadeln krystallisirten Cinchoninsäure in heissem Wasser suspendirte, unter Kochen Salzsäure bis zur eben eintretenden Lösung hinzugab und darauf mit soviel Wasser verdünnte, dass beim raschen Erkalten die Cinchoninsäure eben ausfiel. Es entstanden dann beim langsamen Abkühlen derbe Prismen, welche den von Weidel angegebenen Krystallwassergehalt hatten:

1·8527 g Substanz gaben 0·3200 H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂ + H ₂ O
H ₂ O . . . 17·27	17·22

¹ Annalen 173, 84.

² Annalen 201, 301.

Untersuchung der Lösung *B*.

Das Filtrat *B* wurde kochend solange mit Bleicarbonat versetzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, hierauf noch einige Zeit im Kochen erhalten, heiss filtrirt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen und das Filtrat auf einen kleinen Rest abgedampft, welcher sodann in einer Flasche mit 90—95% Alkohol versetzt wurde.

Durch heftiges Schütteln setzte sich an den Gefässwänden ein in Alkohol unlösliches Bleisalz ab, während die übrigen organischen Substanzen in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst blieben. Ich wiederholte diese Operationen einigemale, indem ich sowohl das ausgeschiedene Bleisalz wieder in heissem Wasser löste und mit Alkohol fällte, als auch die alkoholische Lösung abdampfte, respective den Alkohol abdestillirte und den Rückstand nochmals mit 90—95% Alkohol versetzte.

Auf diese Art dürfte wohl das ganze in Alkohol unlösliche Bleisalz abgeschieden worden sein. Dieses wurde sodann in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom ausgefallenen Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde unter Zusatz von Salzsäure soweit eingedampft, bis sie in der Wärme eben noch dünnflüssig war. Durch Einwerfen eines Krystalles des Chlorhydrates der Cincholoiponsäure, die Herr Prof. Skraup aus dem Cinchonin durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt hat, erhielt ich schon nach verhältnismässig kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation, ungefähr 18 *g*. Die Mutterlauge, die auch bei längerem Stehen keine Krystalle mehr abschied, wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf einen kleinen Rest gedampft, nochmals mit Bleicarbonat gesättigt, das erhaltene wasserlösliche Bleisalz durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol gereinigt, dann wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Salzsäure eingedampft. So erhielt ich noch 4 *g*, während etwa 20 *g* eines dicken Syrups übrig blieben, der nicht weiter verarbeitet wurde. Die ganze Ausbeute betrug demnach 22 *g*, was mit Rücksicht auf die umständliche Darstellung nicht ungünstig zu nennen ist.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurden die Krystalle gereinigt und manche gelblich, die meisten schneeweiss, alle in quadratischen Tafeln, mitunter von ganz bedeutenden Dimensionen erhalten. So krystallisirten bei sehr ruhigem Eindunsten einmal Tafeln von 2 cm Kantenlänge.

Die Krystalle sind chlorhältig, verwittern nicht über Schwefelsäure, sind krystallwasserfrei, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in heissem Wasser spielend leicht löslich, etwas schwieriger in Salzsäure.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates ist ziemlich schwer genau zu bestimmen, weil dasselbe unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt, er liegt bei 193—194° und ändert sich beim Umkrystallisiren nicht mehr.

Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt, sie ergab folgendes Resultat:

0·2199 g Substanz lieferten 0·1388 Ag Cl = 0·03443 Cl.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
Cl 15·65	15·88

Die Elementaranalyse wurde im Schnabelrohr vorgenommen.

0·2212 g Substanz gaben 0·3480 g CO_2 und 0·1273 g H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
C 42·90	42·95
H 6·39	6·26

Einige sehr schön ausgebildete Krystalle des Chlorhydrats hat Herr cand. phil. Lippitsch gemessen und dabei auch krystallographisch die Identität des aus Cinchonidin gewonnenen, mit dem von Herrn Prof. Skraup aus Cinchonin dargestellten Chlorhydrat ausser Zweifel gestellt.

Die optische Untersuchung bot besonderes Interesse. Nachdem das rechtsdrehende Cinchonin ein rechtsdrehendes Spaltungsproduct, die Cincholoiponsäure liefert, war es nicht unmöglich, dass die Säure, bezüglich die Salzsäureverbindung derselben aus dem linksdrehenden Cinchonidin in entgegengesetzter Rich-

tung drehen könnte. Die krystallographische Untersuchung hat zwar keine Verschiedenheit erkennen lassen, doch war es ja denkbar, dass ähnliche Verhältnisse wie bei den Rechts- und Linksweinsäuren vorliegen, die unterscheidenden hemiedrischen Flächen aber an den gemessenen Krystallen entweder nicht oder viel zu undeutlich entwickelt sind. Hierüber musste eben die Feststellung des Drehungsvermögens Aufschluss geben.

Auch das Chlorhydrat aus Cinchonidin ist optisch activ, es ist ebenfalls rechtsdrehend wie die Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin.

Eine 4% wässrige Lösung zeigte im Wild'schen Apparat bei $l = 2 \text{ dcm}$, $d = 1.0112$, $t = 20^\circ$ eine Ablenkung von $+3^\circ 13'$ woraus sich $[\alpha]_D$ mit 40.2° berechnet.

Die Ablenkung erfolgt also in demselben Sinne, wie bei der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin und auch der absolute Werth ist nur wenig verschieden.

Prof. Skraup theilte mir mit, dass er bei der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin für eine 4% wässrige Lösung bei $t = 20^\circ$ eine Ablenkung von $3^\circ 01'$ gefunden hat.

Aus dem krystallisirten Chlorhydrat habe ich die freie Säure dargestellt.

Das Chlorhydrat wurde in der etwa 25—30fachen Menge Wasser gelöst und unter heftigem Schütteln allmählich Silberoxyd eingetragen. Die Zersetzung erfolgt genau so, wie es Skraup beschrieben hat,¹ anfangs entstehen dichte Niederschläge, bis in dem Augenblick, wo die Salzsäure vollständig gefällt ist, bei einem kleinen Überschuss von Silberoxyd eine Art Emulsion entsteht. Das gelöste Silber kann man, wie Skraup angibt, durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällen. Mir gelang dies ziemlich schwer; rascher und ohne die von Skraup empfohlene Anwendung von Bleicarbonat kam ich zum Ziel, als ich die noch etwas silberhaltige Lösung filtrirte, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff sättigte und einfach eindampfte, wobei sich das Schwefelsilber bald zusammenballte und nun leicht filtrirbar war.

¹ Monatshefte, IX, 1883, 783.

Das Filtrat wurde nun soweit eingedampft, dass es in der Wärme noch leicht beweglich blieb, und dann zur Krystallisation gestellt. Schon am nächsten Tage und ohne Anregung krystallisirten grosse Prismen aus.

Die lufttrockene Säure enthält 1 Molecül Krystallwasser und gibt dasselbe langsam bei 100—115°, rasch bei 120—125° ab, wobei sie namentlich, wenn man zu rasch erhitzt, sintert oder schmilzt und dann wieder erstarrt:

I. 0·2354 g Substanz gaben 0·2020 g H₂O.
 II. 0·2132 g „ „ 0·1870 g H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₃ NO ₄ + H ₂ O
I. H ₂ O 8·58	8·77
II. H ₂ O 8·77	8·77

Die lufttrockene Säure schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 126—127°, die zuvor bei 120—125° getrocknete, bei 221—222°.

Die Säure ist, wie Skraup angibt, in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser spielend leicht löslich; ich fand ausserdem, dass sie in verdünntem Alkohol schwierig, in absolutem fast nicht löslich ist.

Die Analyse wurde im offenen Rohre vorgenommen und lieferten

0·2152 g Substanz, die zuvor bei 120—125° getrocknet wurden, 0·4046 g CO₂ und 0·1405 g H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₃ NO ₄
C 51·26	51·33
H 7·25	6·95

Die Cincholoiponsäure ist bisher auf ihr Drehungsvermögen nicht geprüft worden, ich fand sie optisch activ und zwar rechtsdrehend, aber etwas schwächer wie das Chlorhydrat.

Eine 4% wässrige Lösung zeigte im Wild'schen Apparate bei $l = 2$ dcm, $d = 1·0123$, $t = 20°$ eine Ablenkung von +2° 25', woraus sich $[\alpha]_D$ mit 30·10' berechnet.

Prof. Skraup fand für die aus Cinchonin dargestellte Säure dasselbe Drehungsvermögen, nämlich — unter genau den von mir eingehaltenen Bedingungen — $2^{\circ} 24'$, so dass jeder Zweifel an der Identität der Producte aus Cinchonidin und Cinchonin schwinden muss.

Einwirkung von Jodäthyl auf die Cincholoiponsäure.

Jodäthyl wirkt nur schwer auf die Cincholoiponsäure ein. Es wurden 2 g der Säure mit 4 g Jodäthyl durch 2 Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbad auf 100° erwärmt. Ein grosser Theil der Säure blieb unverändert und ungelöst und wurde nochmals in gleicher Weise mit 4 g Jodäthyl erhitzt. Auch dann blieb noch eine Spur Säure ungelöst.

Nach Abdampfen der alkoholischen Lösung und langem Stehen über Schwefelsäure, erhielt ich keine krystallisirten Producte, auch fielen durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Äther nur amorphe Körper aus, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die in Äther am leichtesten löslichen Fractionen schieden zwar Krystalle ab, die aber jodfrei und nach Schmelzpunkt, Ansehen und Löslichkeit unveränderte, vielleicht auch wiedergebildete Cincholoiponsäure waren.

Einwirkung von Benzolchlorid auf Cincholoiponsäure.

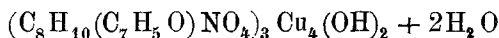
2 g der bei 115 — 125° getrockneten Säure wurden mit 4.5 g Benzoylchlorid durch $1\frac{1}{2}$ Stunden im Ölbad auf 100° und nur kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Benzoylchlorids erhitzt. Schon bei 100° erfolgte klare Lösung, bei 199° trat Braunfärbung ein. Das die erkaltete Mischung enthaltende Kölbchen wurde mit Schnee gekühlt, und Eiswasser eingegeben. Von den zum Theile erstarrten Rückstände wurde die wässrige Lösung abgegossen und durch Auflösen desselben in heissem Wasser und wiederholtes Schütteln mit Äther, die als Nebenproduct entstandene Benzoësäure zu entfernen getrachtet.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft und über Schwefelsäure gestellt, woselbst sie allmählich ein schwerlösliches Öl abschied und endlich zu einem klaren Firniss eindunstete. Als

auch nach vielfachen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln keine Krystallbildung erzielt werden konnte, wurde das Product mit wenig heissem Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gefällt. Es fiel ein grüner Niederschlag aus, der sorgfältig gewaschen, dann auf poröse Platten gestrichen und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die exsiccator-trockene Masse gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1630 g Substanz lieferten 0.0415 g CuO, 0.2725 g CO₂ und 0.0618 g H₂O.

Aus diesen Daten berechnet sich keine einfache Formel, es ist aber, ähnlich wie bei der von Skraup untersuchten Acetylverbindung nachweislich, dass die Basicität der Säure durch den Eintritt von Benzoyl gestiegen ist und lässt sich das Salz, angenommen dass die Benzoyl-einholoiponsäure zweibasisch functionirt, als eine basische Verbindung der Zusammensetzung



auffassen.

Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}(C_7H_5O)NO_4)_3 Cu_4(OH)_2 + 2H_2O$
Cu 20.30	21.10
C 45.58	45.41
H 4.28	4.20

C.

Der bei der Ausfällung des Bleisalzes in Alkohol lösliche Theil, aus dem wie bereits erwähnt, durch wiederholtes Abdampfen und erneutes Behandeln mit Alkohol, alles in letzterem unlösliche Bleisalz, wie auch anorganisches Salz, das aus concentrirten Lösungen noch auskrystallisirte, abgeschieden worden war, wurde behufs weiterer Untersuchung mit Quecksilberchlorid behandelt.

Von dem reichlich ausgefallenen Niederschlag wurde abfiltrirt und sowohl in das Filtrat (*a*), als auch in den in Wasser suspendirten Niederschlag (*b*) Schwefelwasserstoff eingeleitet.

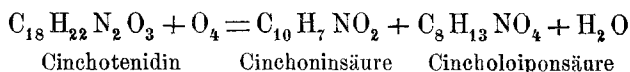
Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Lösungen wurden zur Krystallisation gedampft, aus dem orange-gelb gefärbten

Filtrat des zerlegten Niederschlages fielen Krystalle aus, die nach ihrem Verhalten zu Wasser und zu Kupferacetat zweifellos das Chlorhydrat der Cinchoninsäure waren.

Auch das zerlegte Filtrat *a* schied nach dem Eindampfen feine Nadeln aus, die im wesentlichen Cinchoninsäure enthielten.

Ein drittes festes Product scheint demnach nicht zu entstehen.

Das Cinchotenidin zerfällt also der Hauptmenge nach in Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure, was durch die Formelgleichung



ausgedrückt werden kann.

Schlussbemerkungen.

Durch die Darstellung der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonidin ist der Unterschied zwischen der Constitution desselben und der des Cinchonins auf ein Minimum reducirt.

Wie beide Alkaloide einen Chinolinrest enthalten, der bei Oxydation in Cinchoninsäure übergeht, wie beide entweder bitertiäre oder tertiär-secundäre Basen sind, beide nur ein durch Säureradicale ersetzbares Wasserstoffatom haben, so enthalten sie auch noch ein und denselben Rest von 8 Kohlenstoffatomen, der in Cincholoiponsäure übergeht, die — wie bereits erwähnt — aller Wahrscheinlichkeit nach ein Piperidinderivat ist, demnach also in beiden genannten Alkaloiden ein Piperidinring an den Chinolinrest angelagert wäre.

Nachdem aus dem Cinchonidin ein 9 Kohlenstoffe enthaltendes Derivat jener Hälfte, die nicht in Cinchoninsäure übergeht, das dem Cincholoipon aus Cinchonin analog wäre, nicht dargestellt ist, und nach Art meiner Versuche bei demselben auch nicht erhofft werden konnte, ist ein totaler Vergleich allerdings noch nicht zulässig.

Immerhin ist aber neuerlich der Nachweis erbracht, dass die Constitution des Cinchonidins und Cinchonins äusserst grosse

Ähnlichkeit besitzt. Möglicherweise sind die constituirenden Atomgruppen in beiden Alkaloiden dieselben, und ist die Isomerie, wenn nicht gar eine bloss sogenannt physikalische, nur durch eine geringe Differenz in der Verknüpfung der beiden „Hälften“ hervorgerufen.

Gelänge es aus dem Cinchonidin auch noch das Cincho-
loipon darzustellen, dann wäre die erwähnte Möglichkeit ausser Zweifel gestellt.

Zum Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich angenehm verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Skraup, für die Unterstützung bei vorliegender Arbeit, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.
