

# Über Hydrirungsversuche mit Cinchonin

von

Dr. Fr. Konek Edler von Norwall.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1895.)

Zweck der weiter unten in aller Kürze beschriebenen Versuche war die Einführung von vier, sechs oder mehr Wasserstoffatomen in das Cinchoninmoleküle; um durch Oxydation der auf diese Weise entstandenen secundär-tertiären — beziehungsweise zweimal secundären — und benzoylirten Hydrobasen weitere Anhaltspunkte über die Constitution dieses Alkaloides zu gewinnen, wie dies z. B. beim Benzoyl-Tetrahydrochinolin- und Isochinolin bereits durchgeführt wurde. Es sei gleich hier erwähnt, dass dieses Ziel nicht erreicht wurde; und abstrahirt man von der gewiss auch destruirend in das Moleküle eingreifenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur und Druck, so erscheint nun die Behauptung richtig, dass das Cinchonin unter gewöhnlichen hydrirenden Umständen nicht mehr wie zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen befähigt ist.

Der Wasserstoff wurde dem Cinchonin nach drei verschiedenen Methoden zugeführt: I. mittelst metallischen Natriums und siedenden absoluten Alkohol; II. mit Hilfe dreiprocentigen Natriumamalgams in essigsaurer Lösung und III. durch Zinn und concentrirte Salzsäure.

Im Laufe dieser Untersuchungen haben sich einige Beobachtungen ergeben, die mir dieselben doch mittheilungswerth erscheinen liessen.

---

<sup>1</sup> Bamberger, Ber., XXVI, 1205.

### I. Hydrirung von Cinchonin mit metallischem Natrium und absolutem Äthylalkohol.

Je 10 g trockenes Cinchonin werden in 330 g höchst absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst und langsam mit 35 g Natrium in kleinen Stückchen versetzt; das erste Metallkörnchen verursachte eine deutliche Gelbfärbung; wird der Verbrauch (nach Eintragung von etwa 20 g) träger, so fügt man nochmals 50—70 g absoluten Alkohol hinzu und führt die Operation in beiläufig drei Stunden zu Ende. Der Alkohol wird mit Wasserdampf vollständig abdestillirt; das Destillat ist frei von Ammoniak oder flüchtigen Basen; schliesslich schwimmt im Kolben auf der Natronlauge eine zähe, halb feste, weisse bis gelbe Masse.

Man verdünnt mit viel Wasser und schüttelt mit Äther gut durch; der weitaus grösste Theil löst sich; etwas bleibt ungelöst. Dies wird mit den weissen Flocken vereinigt, die sich noch aus dem Äther ausscheiden; diese unlöslichen Producte, deren Menge aus 20 g Cinchonin in der Regel 3 g war, sind weiter nichts wie unverändertes Cinchonin. (Dasselbe wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol an dem F. p. 255°, sowie an dem charakteristisch krystallisirenden Sulfate erkannt.)

Die filtrirten Ätherextracte werden vereint mit Wasser gewaschen, Chlorcalcium getrocknet, und abdestillirt; es bleibt ein schweres, äusserst strengflüssiges, dunkelgelbes Öl im Gewichte von 18 g aus 20 g Cinchonin. Diese öligen Hydrobasen verharren in diesem Aggregatzustande; allenfalls trocknen sie in Vacuo über Schwefelsäure zu einer firnissähnlichen Masse ein; ihr Sulfat krystallisirt ebenfalls nicht. In alkoholischer Lösung zeigen sie stark basische Reaction.

Platinchlorid erzeugt in ihrer verdünnt salzsauren Solution einen anfänglich fahl braungelben, flockig krystallinen Niederschlag, der sich jedoch dem Lichte ausgesetzt sehr rasch pfirsichblütenroth färbt; beim Versuche dieses Salz umzukrystallisiren, trat vollkommene Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Platin ein; es wurde daher aus ganz reinen und filtrirten Lösungen in zwei Fractionen ausgefällt, sorgfältig

ausgewaschen, in Vacuo und bei 100° getrocknet und analysirt.

Analysen:

I. Fraction. 0·2592 g 105° trockenes Salz gaben 0·1133 g H<sub>2</sub>O, 0·3708 g CO<sub>2</sub> und 0·0675 g Pt.

II. Fraction. 0·2456 g 105° trockenes Salz gaben 0·0970 g H<sub>2</sub>O, 0·3206 g CO<sub>2</sub> und 0·066 g Pt.

0·2709 g 105° trockenes Salz hinterliessen 0·0718 g Pt.

I. Fraction.	II. Fraction.
C . . . . . 39·01 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C . . . . . 35·60 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H . . . . . 4·85 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H . . . . . 4·38 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Pt . . . . . 26·04 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	Pt . . . . . 27·23 ; 26·50 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>

Theorie für:

Cinchoninplatin	Hexahydrocinchonin- platin	Octohydrocinchonin- platin
C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
C . . . . . 32·38 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C . . . . . 32·11 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C . . . . . 32·02 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H . . . . . 3·40 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H . . . . . 4·22 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H . . . . . 4·49 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Pt . . . . . 27·69 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	Pt . . . . . 27·46 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	Pt . . . . . 27·38 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>

Der viel zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt deutet darauf hin, dass fragliches Salz ein Gemenge zweier (oder mehr) Verbindungen, wahrscheinlich X—H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit X<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ist, wo X = Cinchonin oder Hydrocinchonin.

Ich versuchte daher, die Hydrobasen als solche in analysirbare Form zu bringen; dies gelang auf folgende Weise. Die firnissähnliche Masse wird durch andauerndes Schütteln mit der erforderlichen Menge normaler Salzsäure in Lösung gebracht, diese durch Äther geklärt, der Äther im Luftstrome verjagt und die nun klare goldgelbe Solution in vier Fractionen mit der berechneten Menge Ammoniak gefällt. Es entsteht ein amorpher flockiger Niederschlag, der sich alsbald zu grösseren Klumpen zusammenballt und eine gelbliche Farbe annimmt. Man saugt die einzelnen Fractionen so rasch wie möglich ab, deckt mit verdünntem Ammoniak und Wasser, um das Chlorammon so gut und rasch als möglich zu entfernen, und trocknet im Vacuo über Schwefelsäure.

Bereits nach einigen Stunden sind diese Verbindungen zu amorphen, spröden, schwach gelben Massen eingetrocknet, die sich jedoch gewöhnlich noch recht stark chlorhältig erweisen.

Man verreibt die fein gepulverten Hydrobasen (sehr stark elektrisch beim Reiben) innig mit Wasser, saugt wieder ab und wäscht mit Wasser gut aus und trocknet wie oben; jetzt sind die Körper bereits halogenfrei.

In diesem Zustande sind es schwach gelb gefärbte, amorphe Pulver, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bereits bei 40—50° erweichen, um bei circa 60—80° zu klaren gelben Ölen zu schmelzen. Die Fractionen I und II geben in salzsaurer Lösung, mit Natriumnitrit behandelt, eine intensiv gelbe, ölige Nitrotanninfällung, welche ziemlich leicht in Äther geht; die Fractionen III und IV zeigen diese Reaction auf secundäre Basen in viel schwächerem Grade. Bringt man Fractionen I oder II in wenig Holzgeist mit Jodmethyl zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit intensiv roth und zeigt deutlich saure Reaction, während sie anfänglich stark basisch reagirte.

#### Analysen:

- I. Fraction. 0·1622 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·1321 g H<sub>2</sub>O + 0·4617 g CO<sub>2</sub>.  
 II. Fraction. 0·2275 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·1771 g H<sub>2</sub>O + 0·6467 g CO<sub>2</sub>.  
 0·2051 g vacuumtrockener Substanz gaben 17·9 cm<sup>3</sup> feuchten N bei  $t = 27^{\circ}$  und  $b = 729$  mm.  
 III. und IV. Fraction (wurden ihrer geringen Menge wegen vereint). 0·3409 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·2700 g H<sub>2</sub>O + 0·9747 g CO<sub>2</sub>.

I.	II.	III. und IV.
C. .... 77·63 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C. .... 77·52 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C. .... 77·97 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H ..... 9·04 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H ... .. 8·65 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H ..... 8 80 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
N. .... —	N. .... 9·22 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	N. .... —

#### Theorie für:

Cinchonin	Dihydrocinchonin	Tetrahydrocinchonin	Hexahydrocinchonin
C. .... 77·55 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C. .... 77·02 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C. .... 76·51 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C. .... 76·00 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H .... 7 48 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H .... 8 11 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H .... 8 72 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H. .... 9 33 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
N .... 9 52 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	N .... 9 46 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	N .... 9 39 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	N .... —

Räthselhaft erscheint nach diesen analytischen Befunden der hohe Kohlenstoffgehalt dieser Hydrobasen; vielleicht ist durch diese energische Reductionsmethode auch theilweise das Hydroxyl des Cinchonins durch Wasserstoff ersetzt worden;

eine Verunreinigung mit  $C_{19}H_{23}N_2$  (oder wasserstoffreicher) zum Beispiel würde dieses Ergebniss erklären.

## II. Hydrirung von Cinchonin mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

20 g reines Cinchonin (aus öfters umkrystallisirtem Bisulfat abgeschieden), in 50 g Eisessig und 500 g Wasser gelöst, werden mit 500 g 30%igem Amalgam langsam versetzt; das erste Stückchen verursacht deutliche Gelbfärbung; obwohl die Operation auf das langsamste geleitet wurde und gewöhnlich vier Stunden währte, entweicht doch viel unverbrauchter Wasserstoff. Zum Schlusse färbt sich die Lösung ganz dunkel braunroth; man hebt alsdann vom Quecksilber ab, überschichtet mit dem gleichen Volumen Äther und macht die Basen durch starkes Ammoniak frei. Weisse zähe Fällung, die fast vollkommen in Äther geht; dieser wird filtrirt, getrocknet, abdestillirt; es bleibt ein gelbes Öl, durchsetzt von wenig Krystallen zurück. Man nimmt mit trockenem kaltem Äther auf, es erfolgt eine flockige Ausscheidung; auf dem Filter gesammelt beträgt deren Menge 1 g: *A*.

Der Äther, wieder abdestillirt, hinterlässt ein Öl, in dem sich jedoch nichts Festes mehr ausschied; man übergiesst nochmals mit kaltem trockenem Äther, filtrirt von Flocken ab und verfäht wie oben, bis man schliesslich 18 g eines lichtgelben schweren Öles — als Hauptproduct der Hydrirung — gewinnt, welches sich in absolutem Äther klar auflöst: *B*.

*A* wurde mit ziemlich viel kochendem Benzol behandelt; die Hälfte ungefähr ging in Lösung; das Filtrat schied beim Erkalten weisse feine Nadeln ab vom F. p. 232—233°; krystallisirt man diese nochmals aus siedendem Benzol, so steigt der Schmelzpunkt auf 245° (bereits zu wenig zur Analyse). Der schwerer lösliche Antheil von *A* löst sich in viel kochendem absoluten Alkohol, der beim Erkalten schöne Krystalle vom F. p. 253—254° absetzt und nichts weiter als unverändertes Cinchonin ist.

*B* (fast ausschliessliches Product der Hydrirung). Tartrat und Sulfat krystallisiren nicht; ihre Salzlösungen im Allgemeinen trocknen in Vacuo zu spröden amorphen Massen ein. Es wurde

daher dieses Öl mit Wasser übergossen und durch langes Schütteln mit der erforderlichen Menge normaler Salzsäure in das Hydrochlorat verwandelt; seine wässrige Lösung ist dunkel rothgelb gefärbt, beim Schütteln mit Luft wird sie ganz lichtgelb, beim Stehen kehrt die dunkle Farbe wieder. Diese Solution fällt man in zwei Fractionen mit Ammoniak; es scheiden sich feste gelbliche Massen ab, welche man rasch absaugt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction auswäscht und in Vacuo über Schwefelsäure trocknet.

## Analysen:

I. Fraction. 0·2968 g vacuumconstanter Substanz gaben 0·2221 g H<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub> ging verloren.

0·2550 g vacuumconstanter Substanz gaben 0·1920 g H<sub>2</sub>O und 0·7174 g CO<sub>2</sub>.

II. Fraction. 0·1877 g vacuumconstanter Substanz gaben 0·1448 g H<sub>2</sub>O und 0·5221 g CO<sub>2</sub>.

I. Fraction.		II. Fraction.	
C.....	— 76·72 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C.....	75·86 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H.....	8·31 8·36 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H.....	8·39 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>

## Theorie für:

Dihydrocinchonin C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	Tetrahydrocinchonin C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O
C.....77·02 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	C.....76·51 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H.....8·11 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	H.....8·72 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>

Dem analytischen Ergebnisse nach liegt in Fraction I ein ziemlich reines »Dihydrocinchonin« vor

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchonin in essigsaurer Lösung hat bereits Zorn<sup>1</sup> einem eingehenden Studium unterworfen. Aus seinen Versuchen ergibt sich, dass, je nachdem das Amalgam kürzere oder längere Zeit hindurch einwirkt, das Reactionsproduct überwiegend ätherunlöslich, beziehungsweise ätherlöslich ist. Der ätherunlösliche Körper enthält das sogenannte »krystallisirte Hydrocinchonin« (Cinchonin + 2H), welches auch ein krystallisirtes Sulfat lieferte, während im ätherlöslichen Antheile sich eine Verbindung von amorphem Charakter, das »unkrystallisirbare Hydrocinchonin« vorliegt, welchem genannter Forscher die Zusammensetzung

<sup>1</sup> J. pr. Ch. VIII. 293 und ff., vergl. hiezu Skraup, B. XI, 312 und Schützenberger, Ann. CVIII, 348.

Cinchonin + 4H beilegt! Skraup<sup>1</sup> fand später bei Wiederholung dieser Versuche, dass dem amorphen »Hydrocinchonin« die Zusammensetzung  $C_{19}H_{24}N_2O$ , dem »krystallisirten Hydrocinchonin« aber die Formel eines »Dihydrocinchonins«, also  $[C_{19}H_{23}N_2O]_2$  zukommt. Ich habe das »krystallisirte Hydrocinchonin« niemals in nennenswerther Quantität zu isoliren versucht; dieses abweichende Resultat wird wohl durch die verschiedenen Reactionsbedingungen zu begründen sein, und scheint also demnach das von mir erhaltene und weiter oben beschriebene amorphe Dihydrocinchonin der Zorn'schen ätherlöslichen Verbindungen zu entsprechen.

Eigenthümlich ist das Verhalten des hydrirten Cinchonins gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure. 2 g wurden im Fractionirkölbchen mit 15 g Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1·7 (durch P. entfärbt) sechs Stunden hindurch im Dampfbade erhitzt; es erfolgte sehr bald klare Lösung; alsdann wird der Jodwasserstoff in Vacuo abdestillirt; der feste und nicht harzige Rückstand mit absolutem Alkohol, dem ein paar Tropfen schwefeliger Säure zugefügt, in der Kälte anhaltend geschüttelt (Erwärmen ist wegen eventueller Jodwasserstoffabspaltung zu vermeiden); es bilden sich rothgelbe Flocken, welche man rasch absaugt, mit absolutem Alkohol auswäscht und auf Thon und dann in Vacuo bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Analyse:

0·3752 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·3145 g Ag J.

	Gefunden	Theorie für zweimal jodwasserstoffsaures Dihydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O[HJ]_2$
J.....	45·30%	46·01%

Durch diese Behandlung mit Jodwasserstoff ist aus Dihydrocinchonin bloss das zweimal saure Salz entstanden; Cinchonin gibt unter analogen Bedingungen die Verbindung  $C_{19}H_{22}N_2O[HJ]_3$ , indem ein Moleküle HJ im Kerne fixirt wird und durch Soda zum Beispiel nicht wieder abgespalten werden kann. Verreibt man das Dihydrocinchonindijodhydrat mit Soda unter Zusatz von Alkohol, so geht die Substanz in Lösung:

<sup>1</sup> L. c.

Wasser fällt aus dieser gelbliche Flocken, welche sich halogenfrei erwiesen! Das Dihydrocinchonin ist somit zur Verbindung von Jodwasserstoff — abweichend vom Cinchonin — nicht befähigt; hieraus ergibt sich die Conclusion, dass diejenige doppelte Bindung, welche im Cinchonin durch Anlagerung der Halogenwasserstoff-säuren verhältnissmässig so leicht gelöst werden kann, in dem oben beschriebenen Dihydrocinchonin nicht mehr vorhanden ist.

### III. Hydrirung von Cinchonin mit Zinn und concentrirter Salzsäure.

20 g Cinchonin (aus reinstem Bisulfat), gelöst in 60 g concentrirter Salzsäure, werden auf dem kochenden Wasserbade langsam mit 60 g Zinn versetzt; man fügt in dem Maasse concentrirte Salzsäure nach, als die Reaction träge wird und sich ein zähes weisses Öl abscheidet. Anfänglich färbt sich die Lösung intensiv gelb, gegen Schluss der Operation jedoch, welche 5—6 Stunden in Anspruch nimmt, wird sie wieder vollkommen farblos. Nachdem alles Metall gelöst, giesst man die heisse Flüssigkeit in 3 l heissen Wassers und fällt das Zinn auf dem kochenden Wasserbade durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn, welches Anfangs ganz farblos, jedoch beim Stehen an der Luft gelblich wird, concentrirt man auf 1 l und fällt die Base durch viel überschüssiges Ammoniak aus; feste, körnige, fast weisse Masse, die sich gut absaugen und auswaschen lässt; ihre Menge beträgt ungefähr die Hälfte am Gewichte des Ausgangsmaterials. Aus viel kochendem absoluten Alkohol erhält man mit Hilfe von Thierkohle flimmernde, centrisch gruppirte Nadelchen vom F. p. 225°; nochmals aus  $\frac{2}{3}$  absolutem Alkohol +  $\frac{1}{3}$  Benzol krystallisirt, erreicht der Schmelzpunkt 228°, um da constant zu bleiben! Die Lösungen dieses Körpers reagiren stark basisch; er ist unlöslich in Wasser, kaum in Methylalkohol, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, am besten noch in deren Gemenge.

Analysen:

0·1873 g 105° trockener Substanz gaben 0·1278 g H<sub>2</sub>O und 0·5062 g CO<sub>2</sub>.

0·1154 g 105° trockener Substanz gaben 9·9 cm<sup>3</sup> feuchten N bei t = 27°

b = 728 mm.



0·2215 g 105° trockener Substanz gaben 0·0483 g AgCl (Ca O).  
 0·1856 g 105° trockener Substanz gaben 0·0382 g AgCl (Carius).

	Gefunden		Theorie für $C_{19}H_{23}N_2O \cdot C_{19}H_{23}N_2OCl$
C .....	73·28	— 0/0	73·010/0
H .....	7·58	— 0/0	7·200/0
N .....	8·96	— 0/0	8·960/0
Cl .....	5·39	5·09 0/0	5·680/0

Es liegt daher ein moleculares Gemenge von Cinchonin mit Hydrochlorcinchonin vor, welches durch Umkrystallisiren nicht zu trennen ist. Eine solche gelang verhältnissmässig leicht durch Überführung in die sauren Chlorhydrate, welche sehr verschieden löslich sind. Man verreibt den Körper von 228° F. p. mit concentrirter Salzsäure; es erfolgt Lösung, doch sehr bald scheidet sich ein weisses Krystallpulver ab, welches aus wenig kochendem Wasser in harten, glänzenden, prismatischen Formen anschießt, die wasserfrei sind.

## Analyse:

0·2196 g 110° trockenes Salz gaben 0·2354 g AgCl (Ca O).  
 0·1994 g 110° trockenes Salz gaben 0·1250 g H<sub>2</sub>O und 0·4147 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden	Theorie für $C_{19}H_{23}N_2O(HCl)_3$
Cl .....	26·510/0	26·390/0
C .....	56·720/0	56·500/0
H .....	6·960/0	6·190/0

Löst man dieses Chlorhydrat in Wasser, so fällt Soda die Base als voluminöse weisse Flocken aus, welche aus Alkohol (schwer löslich) in Gestalt flimmernder feiner Nadelchen krystallisiren und deren F. p. bei 214° bestimmt wurde. Königs,<sup>1</sup> welcher Forscher diese Verbindung zuerst durch lange Einwirkung höchst concentrirter Salzsäure auf Cinchonin bei gewöhnlicher Temperatur erhielt und »Hydrochlorcinchonin« benannte, gibt für selbe den F. p. 212—213° an.

<sup>1</sup> B. XX, 2519.

Analyse (Chlor wurde qualitativ nachgewiesen):

0·1930 g 110° trockener Substanz gaben 0·1093 g H<sub>2</sub>O und 0·4893 g CO<sub>2</sub>.

0·1358 g 110° trockener Substanz gaben 0·0855 g H<sub>2</sub>O und 0·3438 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden		Theorie für C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> OCl
C .....	69·14	69·04%	68·98%
H .....	6·32	6·99%	6·95%

In höchstem Grade auffällig ist, dass bei einer Reaction, wo man doch eigentlich die Addition von Wasserstoff erwarten möchte, nicht dieser, wohl aber die Elemente des Chlorwasserstoffs fixirt werden und als Hauptproduct der Reaction Königs' Hydrochlorcinchonin entsteht. In den Mutterlaugen dieser Verbindung gelang es weder durch Ausschütteln mit Äther (alkalisch), noch durch Eindampfen der wieder angesäuerten Flüssigkeit und öfteres Behandeln des salmiakhältigen Rückstandes mit Alkohol irgend ein fassbares Reactionsproduct zu isoliren. Der Alkohol hinterliess schliesslich ein zähes schwarzes Öl, dessen Gewicht ungefähr der Hälfte des angewandten Cinchonins gleichkam; hieraus unverändertes oder hydrirtes Ausgangsproduct zu isoliren, ist mir in Folge seiner unerquicklichen Eigenschaften nicht gelungen. Der Umstand, dass ich diese Verbindung auch in der Wärme erhalten habe, legte den Gedanken nahe, die in der Literatur angeführten Einwirkungsproducte von concentrirter Salzsäure auf Cinchonin bei erhöhter Temperatur mit Königs' Körper (der bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur arbeitete) zu vergleichen.

Hierher gehört das »Chlorcinchonid« von Zorn,<sup>1</sup> welches Hesse<sup>2</sup> später »Hydrochlorapocinchonin« nannte und dessen F. p. zu 197° fand, so dass Königs<sup>3</sup> beide Verbindungen von seinem bei 212—213° schmelzenden »Hydrochlorcinchonin« als verschieden auffasst! Eine Wiederholung der Zorn'schen Versuche mit einigen kleinen Abänderungen bewies zur Genüge, dass alle drei Namen ein und denselben Körper, nämlich das

<sup>1</sup> J. pr. Chem., 8, 280.

<sup>2</sup> Ann., CCV, 348.

<sup>3</sup> B. XX, 2519.

Hydrochlorcinchonin« von Königs vorstellen und die Bezeichnungen »Chlorcinchonid« und »Hydrochlorapocinchonin« aus der Literatur<sup>1</sup> zu streichen sind. Ich erhitzte in zwei Versuchen 5, beziehungsweise 10 g salzsaures Cinchonin in 50 g concentrirter Salzsäure, die bei 20—15° gesättigt wurde, in weiten Einschmelzröhren 6, beziehungsweise 9 Stunden hindurch auf 140—150°; im zweiten Falle ist die Ausbeute viel besser! Man dampft auf die Hälfte, fügt das gleiche Volum Wasser zum Röhreninhalt und erhält so eine reichliche Fällung des schwerlöslichen Salzes: Cinchonin (HCl)<sub>3</sub>. Dieses krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, harten, prismatischen Krystallen, die sich um 264—265° herum unter Schwärzung zersetzen. Seine wässerige Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und die Base aus kochendem Alkohol krystallisirt; die feinen glänzenden Nadelchen schmolzen bei 212 bis 213°; durch Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht weiter; ein vergleichshalber nach Königs dargestelltes Präparat schmolz, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, auf einmal und genau unter denselben Erscheinungen wie das bei hoher Temperatur dargestellte Hydrochlorcinchonin.

Analysen:

0·1200 g 100° trockener Substanz gaben 0·0557 g AgCl (Ca O).

	Gefunden	Theorie für C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> OCl
Cl. ....	11·17 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	10·74 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>

Aus den Mutterlaugen des schwerlöslichen Salzes Cinchonin (HCl)<sub>3</sub> konnte durch Fällen mit Ammoniak ein chlorhaltiger Körper isolirt werden, der aus Alkohol in undeutlichen warzigen Aggregaten krystallisirte, aber des öfteren bei 189 bis 190° schmolz; ich vermuthete in ihm wieder ein constant zusammengesetztes Gemenge von Hydrochlor mit Cinchonin (wie schon weiter oben beschrieben); und in der That gelang durch Überführung des Chlorhydrates dieser Verbindung in das Jodhydrat und Krystallisiren desselben aus Wasser ein

<sup>1</sup> Beilstein, 1890, III, 518.

schwerer und ein leichter lösliches Salz zu erhalten; aus ersterem abgeschiedene und umkrystallisirte Base schmolz bereits bei 200° und stieg durch öfteres Umlösen fortwährend; aus letzterem schied Ammoniak eine chlorhältige Verbindung ab, die bei 155—165° langsam zusammenschmolz und aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Verbindung vom Schmelzpunkt 190° kein Individuum, sondern allem Anscheine nach ein Gemenge von Cinchonin mit dessen Chlorwasserstoffadditionsproducte ist.

---