

# Über dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin

von

**Friedrich Langer.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Von Jungfleisch und Léger<sup>1</sup> und später von v. Cordier<sup>2</sup> ist unter den Basen, die entstehen, wenn aus dem Hydrobromcinchonin Bromwasserstoff wieder abgespalten wird, eine unter dem Namen  $\delta$ -Cinchonin isoliert worden, welche durch ihre relative Schwerlöslichkeit in Äther und durch ein sehr schwer lösliches, neutrales Chlorhydrat von den gleichzeitig entstehenden anderen Basen unterschieden ist.

Um sie weiter, als es bisher geschehen, zu charakterisieren, habe ich ihre Untersuchung wieder aufgenommen und zunächst die Einwirkung von Jodwasserstoff studiert. Die Analysen der erhaltenen Verbindungen ließen sich in keinerlei Weise deuten, wenn die bisher angenommene Zusammensetzung des  $\delta$ -Cinchonins  $C_{19}H_{22}N_2O$  richtig war, und wurde es wünschenswert, diese neuerlich festzustellen. Hiebei hat sich nun gezeigt, dass das  $\delta$ -Cinchonin mit dem Cinchonin nicht isomer ist, sondern ein Kohlenstoffatom weniger besitzt, zu diesem also in derselben Beziehung steht, wie das Nichin zum Chinin. Skraup<sup>3</sup> hat ja vor längerer Zeit gezeigt, dass, wenn das Hydrojodcinchonin Jodwasserstoff wieder abgibt, neben Chinin und einer dem Chinin isomeren Base, dem Pseudochinin, eine Nichin benannte Base entsteht, welche um ein C-Atom ärmer wie

<sup>1</sup> Compt. rend., CXVIII, 29.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XIX 466 u. 472.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, XIV, 433 ff.

Chinin ist. Für das Nichin ist als charakteristisch angegeben, dass es leicht eine Nitrosoverbindung liefert, und mit Jodwasserstoffsäure eine additionelle Verbindung, aus welcher nach Abspaltung des Jodwasserstoffs der größte Theil des Nichins wieder regeneriert wird.

Auch das  $\delta$ -Cinchonin gibt eine Nitrosoverbindung und ein Jodwasserstoffadditionsproduct, welches, mit Silbernitrat zerlegt, wieder in  $\delta$ -Cinchonin übergeht.

Die Ähnlichkeit beider Basen geht demnach über ihre analoge Entstehung und Zusammensetzung hinaus.

Die Schwierigkeit, größere Mengen von Material zu beschaffen, hat bisher eine weitere Untersuchung gehindert, dafür aber habe ich zwei andere Basen näher untersucht, die Prof. Skraup unter den Verbindungen, die aus Hydrojodcinchonin, beziehlich Hydrochlorcinchonin bei der Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff aufgefunden hatte und mir zur genaueren Charakterisierung überließ. Sie ähneln, was Schwerlöslichkeit der freien Base in Äther und Schwerlöslichkeit des sogenannten neutralen Chlorhydrates anbelangt, schon äußerlich dem  $\delta$ -Cinchonin.

Die Analyse zeigte, dass erstere in ähnlicher Art entstehen dürfte wie Nichin und  $\delta$ -Cinchonin, denn auch sie ist um 1 C ärmer wie die Muttersubstanz und liefert eine Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction zeigt. Die Base weicht in ihren Eigenschaften vom  $\delta$ -Cinchonin so wenig ab, dass sie mit diesem identisch sein dürfte. Die Base aus Hydrochlorcinchonin dagegen zeigte dieselbe Zusammensetzung wie Cinchonin, sie gab zwar auch eine Nitrosoverbindung, bei welcher aber die Liebermann'sche Reaction versagte.

In welcher Art die eigenthümliche Abspaltung von einem Kohlenstoffatom aus dem Cinchonin erfolgt, konnte nicht weiter verfolgt werden. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei der Zersetzung des Trihydrojod- $\delta$ -Cinchonins (mit überschüssigem Wasser) eine mit Wasserdampf flüchtige, Silberlösung energisch reducirende Substanz entsteht, so wie es von Skraup für die Bildung des Nichins beschrieben worden ist.

Gelegentlich der Darstellung größerer Mengen von Trihydrobromcinchonin habe ich die Mutterlaugen derselben in

der Erwartung aufgearbeitet, aus ihnen  $\delta$ -Cinchonin zu gewinnen, dabei aber nicht unerhebliche Mengen von  $\beta, i$ -Cinchonin aufgefunden. Es ist dieses nicht uninteressant, weil diese Base bisher unter den Producten der Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf Cinchonin noch nicht beobachtet worden ist.

### Experimenteller Theil.

Das Trihydrobromcinchonin habe ich in der von v. Cordier beschriebenen Weise dargestellt und weiter verarbeitet. Da nach Cordier das  $\delta$ -Cinchonin reichlicher auftritt, wenn die Zerlegung des Hydrobromcinchonins mit Silbernitrat erfolgt, wurde ausschließlich dieses verwendet. Die Isolierung des  $\delta$ -Cinchonins nach den Angaben von Cordier bereitet keine Schwierigkeit. Die aus mehrfach umkrystallisiertem Chlorhydrat abgeschiedene Base, aus Äther krystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt  $141.5$  und  $[\alpha]_D = 139^\circ$ .

Die Mutterlaugen des Trihydrobromcinchonins wurden eingeeengt, so lange sie noch leicht krystallisierten. Als dieses nicht mehr der Fall war, wurde mit Wasser verdünnt, von der beträchtlichen Abscheidung (Trihydrobromcinchonin?) abfiltriert, mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt und dann Ammoniak bis zum Vorwalten zugegeben und von der ausgefällten Base wieder abfiltriert. Das Filtrat wurde durch Eindampfen von Alkohol befreit und sodann unter Zusatz von Ätzkali ausgeäthert, wobei eine bei  $253^\circ$  schmelzende Base unlöslich ausfiel. Der Rückstand der Ätherlösung wurde in das neutrale Chlorhydrat und, da dieses nicht krystallisierte, in das saure Jodhydrat verwandelt. Die Mutterlauge von dem umkrystallisierten  $\alpha, i$ -Cinchoninjodhydrat wurde endlich wieder ausgeäthert. Das aus dem Äther durch Neutralisation erhaltene Chlorhydrat krystallisierte nun. Die aus trockenem Äther umkrystallisierte Base hatte aber den Schmelzpunkt von  $126^\circ$ , den sie nicht mehr änderte, und die spezifische Drehung von  $-52^\circ$ , wodurch sie sich als  $\beta, i$ -Cinchonin zeigte. Die Mutterlaugen, weiter untersucht, schieden  $\delta$ -Cinchonin nicht ab; dieses scheint also direct bei der Einwirkung von Brom-

wasserstoffsäure auf Cinchonin nicht oder nur in verschwindenden Mengen zu entstehen.

### Zusammensetzung des $\delta$ -Cinchonins.

Das neutrale Chlorhydrat wurde mehrfach aus heißem Wasser krystallisiert und beim Erkalten der heißgesättigten Lösung in feinen, weißen, seideglänzenden Nadelchen, beim langsamen Verdunsten in langen, spröden, schwachgelben Prismen erhalten.

v. Cordier hat in dem Salze nur 1 Molecül gefunden, Jungfleisch und Léger dagegen  $1\frac{1}{2}$ . Auch ich habe  $1\frac{1}{2}$  Molecüle beobachtet.

I. 0·2344 g verloren bei  $105^\circ$  0·0169 g  $H_2O$ .

II. 0·1600 g verloren bei  $105^\circ$  0·0135 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_{19}H_{22}N_2O(HCl) + 1\frac{1}{2}H_2O$	$C_{18}H_{22}N_2O(HCl) + 1\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	7·21 8·44	7·54	7·81

0·3174 g, bei  $105^\circ$  getrocknet, gaben 0·1363 g Ag Cl.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
Cl . . . . .	$C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl$	$C_{18}H_{22}N_2O \cdot HCl$
10·67	10·71	11·12

Die aus gereinigtem Chlorhydrat abgeschiedene Base, aus Äther umkrystallisiert, schmolz bei  $141\cdot5$  bis  $142^\circ$ . In Alkohol (specifisches Gewicht 0·7936 bei  $20^\circ$ ) mit  $p = 1$  und  $t = 20^\circ$  gelöst, war in der ersten Krystallisation  $[\alpha]_D = +141\cdot33$ , in der zweiten  $+139\cdot45$ . Unter denselben Verhältnissen haben v. Cordier  $+139\cdot33$ , v. Arlt  $140\cdot7^\circ$  gefunden, Jungfleisch und Léger für  $p = 1$  und  $t = 17$  aber  $+125\cdot2$ .

Die bei  $100^\circ$  getrocknete Base gab, wie schon eingangs erwähnt worden ist, Zahlen, welche von der von Jungfleisch und Léger aufgestellten Formel erheblich abweichen.

I. 0·1471 g, im offenen Rohre verbrannt, gaben 0·4127 g  $CO_2$  und 0·1110 g  $H_2O$ .

II. 0·1682 g, im Bayonnetrohre verbrannt, gaben 0·4700 g  $CO_2$  und 0·1227 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{18}H_{22}N_2O$	$C_{19}H_{22}N_2O$
C .....	76·51	76·18	76·51	77·47
H .....	8·37	8·10	7·87	7·55

Zur Controle habe ich eine Elementaranalyse von Cinchonin ausgeführt, welche mir mit der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$  gut übereinstimmende Werte gab.

Die beobachteten Differenzen sind größer als die gewöhnlichen Versuchsfehler, aber nicht groß genug, um jeden Irrthum ausschließen zu können.

Bei den meisten Salzen sind die Differenzen der Zahlen für die beiden Formeln auch nicht sehr groß (so vom Chlorhydrat), am erheblichsten noch bei dem zweifach jodwasserstoffsäuren Salz, das ich nach zwei Methoden, nämlich durch Fällen der salzsauren Lösung mit Jodkalium und Sättigen mit der für 2 Molecüle berechneten Menge Jodwasserstoff dargestellt habe.

Saures Jodhydrat. 3·3 g neutrales Chlorhydrat, mit 10  $cm^3$  Normal-Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 5 g Kaliumjodid versetzt, schieden ein schmutziggelbes, grobes Krystallpulver ab. Es löst sich sehr leicht in heißem Wasser und bleibt beim Erkalten reichlich darin gelöst, obgleich es mit kaltem Wasser nicht leicht in Lösung geht. Die aus der erkalteten Lösung ausfallenden Krystallblättchen (unter dem Mikroskope sieht man kleine Drusen) schmelzen bei 227·5 bis 228° und verändern den Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Denselben Schmelzpunkt von 228° zeigt auch das aus freier Base durch Lösen in 2 Molecülen JH erhaltene Salz. Bei einer anderen Bereitung mit Jodkalium stieg jedoch der Schmelzpunkt direct auf 232°, wo er auch nach zweimaligem Umkrystallisieren verblieb.

a) Dijodhydrat, dargestellt mit Jodkalium, lufttrocken:

I. 0·1499 g gaben 0·2186 g  $CO_2$  und 0·0598 g  $H_2O$ .

II. 0·2583 g gaben 0·3681 g  $CO_2$  und 0·1083 g  $H_2O$ .

III. 0·2027 g gaben 0·2977 g  $CO_2$  und 0·0924 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	I	II	III
C .....	41·45	40·15	39·78	38·87	40·05
H .....	4·40	4·50	4·43	4·66	5·06

0·1719 g gaben 0·1552 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	
J .....	46·13	47·15	48·80

Beim Trocknen bei 105° hatten 0·7309 g nur 0·0007 g verloren; Krystallwasser ist also nicht vorhanden.

b) Dijodhydrat aus Base mit Jodwasserstoffsäure:

0·2836 g, bei 110° getrocknet, gaben 0·4252 g CO<sub>2</sub> und 0·1598 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	
C .....	41·45	40·15	40·80
H .....	4·40	4·50	6·25

0·2364 g gaben 0·2070 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_2$	
J .....	46·13	47·15	47·32

Also auch das saure Jodhydrat gibt Zahlen, welche für die Formel  $C_{18}H_{22}N_2O$  des  $\delta$ -Cinchonins besser passen als für  $C_{19}H_{22}N_2O$ .

Um weitere Belege für die Formulierung des  $\delta$ -Cinchonins zu gewinnen, wurde die Darstellung einer Additionsverbindung mit Jodwasserstoff versucht.

#### Addition von JH an das Dijodhydrat.

Das  $\delta$ -Cinchonindijodhydrat löst sich nur in einem großen Überschusse von ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure

(spezifisches Gewicht 1·95) auf und fällt dann beim Erwärmen bald als Additionsproduct aus. Um vollständige Lösung zu erzielen, muss die Substanz feinst gepulvert und mindestens das fünfzehnfache Gewicht der Säure genommen werden. Die Addition erfolgt ziemlich schwierig und wurde deshalb 8 Stunden auf wallendem Wasserbade unter kräftigem Umschütteln erhitzt. Das nach dem Erkalten krystallinisch ausgefallene, lichtgelbe Additionsproduct wird abgesaugt und aus dem Filtrate durch Abdestillieren im Vacuum eine weitere Menge eines ganz ähnlichen Productes erhalten. Beide sind Gemenge von unverändertem jodwasserstoffsäuren Salz und der Trihydrojodverbindung. Beim systematischen Umkrystallisieren aus 50procentigem Alkohol scheidet sich zunächst letzteres ab und erhöht sich der anfängliche Schmelzpunkt von etwa 234° auf 243 bis 244°.

Die Mutterlaugen wurden unter Einleiten von  $\text{SH}_2$  eingedampft und aus ihnen noch eine kleine Partie bei 240° schmelzender Substanz erhalten. Der beträchtliche Rest schmilzt dann bei 228° und ist das unveränderte Dijodhydrat des  $\delta$ -Cinchonins.

Durch nochmaliges Erhitzen mit Jodwasserstoff erhält man aus ihm neue Mengen der Trihydrojodverbindung. Diese ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in 50procentigem und in absolutem Alkohol, am schwierigsten in einem Gemische von gleichen Theilen Wasser und Jodwasserstoffsäure.

Aus diesem Gemische fällt sie in zu Büscheln und Warzen gruppierten Nadelchen aus, aus Wasser und Weingeist in feinen Blättchen und Täfelchen. Während sich das JH-Additionsproduct von gewöhnlichem Cinchonin in etwa 13 Theilen heißen und in etwa 130 Theilen kalten, 50procentigen Weingeistes löst, löst sich das Additionsproduct von  $\delta$ -Cinchonin in 4 Theilen heißen und in 30 Theilen 50procentigen Weingeistes.

#### Analysen:

- I. 0·1832 g Substanz gaben, bei 110° getrocknet, im Gooch'schen Tiegel 0·1960 g AgJ.
- II. 0·2585 g gaben 0·2732 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_3$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_3$	I	II
J .....	56·13	57·15	57·87	57·18

- I. 0·2424 g, bei 105° getrocknet, gaben 0·2882 g CO<sub>2</sub> und 0·0822 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2717 g gaben, bei 110° getrocknet, 0·3257 g CO<sub>2</sub> und 0·0978 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{22}N_2O(JH)_3$	$C_{18}H_{22}N_2O(JH)_3$	I	II
C .....	33·63	32·44	32·42	32·68
H .....	3·72	3·79	3·77	4·00

Auch die Analysen der Trihydrojodverbindung stimmen viel besser zu der Formel mit 18 als zu der mit 19 Kohlenstoffatomen.

Hydrojod- $\delta$ -Cinchonin. Reibt man das saure jodwasserstoffsäure Hydrojod- $\delta$ -Cinchonin (Trihydrojodverbindung) mit Ammoniak an, so scheidet sich die freie Hydrojodbase als weißes Pulver aus, das sich leicht in Alkohol löst, durch reichlichen Zusatz von Wasser aus demselben wieder ausfällt, an der Luft jedoch sich bald zu einem Harzklümpchen zusammenballt. Es gelang nicht, es krystallisiert zu erhalten. Mit verdünnter Salpetersäure gelöst, schied es mit Silbernitrat versetzt nach kurzem Kochen reichlich Jodsilber ab.

Spaltung des Hydrojod- $\delta$ -Cinchonins mit Silbernitrat. Das Additionsproduct wurde mit möglichst wenig heißem, 50procentigen Weingeist gelöst und hiezu eine Lösung von 4 Moleculen Silbernitrat in der geringsten Menge 50procentigen Weingeistes unter Umschütteln eingegossen.

Nach zweistündigem Erhitzen am wallenden Wasserbade war eine pipettierte Probe jodfrei, es wurde zunächst durch Kochsalzlösung das Silber ausgefällt und zum Filtrat Ammoniak, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, solange zugefügt, bis es deutlich nach demselben roch. Die über Nacht stehen gelassene Flüssigkeit hatte nur eine ganz geringe Menge eines bräunlichen Harzes abgeschieden.



Nach Filtration wurde dieselbe mit Äther zweimal ausgeschüttelt, bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches eingedampft und nochmals ausgeäthert.

Der Ätherrückstand, mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, krystallisierte allmählich. Dieses neutrale Chlorhydrat war durch ein braunes Harz verunreinigt, welches durch wiederholtes Anreiben mit möglichst wenig Alkohol entfernt wurde. Ich erhielt aus 10 g Trihydrojodid 2.5 g eines noch schwach braun gefärbten Chlorhydrates, welches sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ und welches die Form des  $\delta$ -Cinchoninchlorhydrats zeigte.

Aus dem so gereinigten Chlorhydrat, 1.3 g, wurde die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen und auskrystallisieren gelassen, nachdem der Äther mit Pottasche getrocknet war.

Die Base zeigte den Schmelzpunkt von  $140.4^\circ$  und bei  $p = 1\%$  und  $t = 20^\circ$  in alkoholischer Lösung (specifisches Gewicht des Alkohols 0.7936 bei  $20^\circ$ ),  $[\alpha]_D = 133.75^\circ$ .

Der Rest der Base wurde neuerdings ins neutrale Chlorhydrat verwandelt, welches vollständig farblos auskrystallisierte.

0.2930 g verloren bei  $105^\circ$  0.0235 g; hierauf verloren 0.1920 g des bei  $105^\circ$  getrockneten Chlorhydrates im Vacuum bei  $100^\circ$  0.0006 g, im ganzen verloren also 0.2930 g 0.0243 g.

In 100 Theilen:

		Berechnet für		Gefunden
		$C_{19}H_{22}N_2O(HCl) + 1\frac{1}{2}H_2O$	$C_{18}H_{22}N_2O(HCl) + 1\frac{1}{2}H_2O$	
$1\frac{1}{2}H_2O$	7.54		7.81	8.29

0.1914 g gaben 0.4763 g  $CO_2$  und 0.1238 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

		Berechnet für		Gefunden
		$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)$	$C_{18}H_{22}N_2O(HCl)$	
C	68.93	67.77		67.87
H	7.02	7.25		7.07

Die aus der Trihydrojodverbindung mit Silbernitrat abgeschiedene Base ist also zweifellos regeneriertes  $\delta$ -Cinchonin.

Aus dem Nichin hat Skraup nach Überführung in die Trihydrojodverbindung und Zerlegen dieser mit alkoholischem

Ätzkali neben viel regeneriertem Nichin eine diesem isomere Base erhalten. Ob beim  $\delta$ -Cinchonin in analoger Weise eine Umlagerung stattfindet, konnte nicht constatirt werden, da die Mutterlaugen des Chlorhydrates amorph blieben.

Nach den Untersuchungen von Skraup gibt das Nichin eine Nitrosoverbindung. Auch aus dem  $\delta$ -Cinchonin ist eine solche darstellbar.

Nitroso- $\delta$ -Cinchonin. 3 g neutrales  $\delta$ -Cinchoninchlorhydrat wurden mit  $0.9 \text{ cm}^3$  Normal-Salzsäure in das saure Salz verwandelt, hiezu  $0.9 \text{ cm}^3$  concentrirter Salzsäure und  $30 \text{ cm}^3$  Wasser gefügt. In diese Lösung wurde unter Eiskühlung portionenweise etwas mehr als die Hälfte des Volums derselben einer 25procentige Natriumnitritlösung eingebracht. Es bildet sich zuerst nur eine Trübung, die jedoch mit der zunehmenden Menge des Nitrits sich vermehrt, bis sich ein lichtgelbes Harz ausscheidet. Das abgeschiedene Harz löste sich leicht in 96procentigem Alkohol, durch das gleiche Volum Wasser wurde es wieder ausgefällt. Äther bewirkt in der alkoholischen Lösung wohl eine Fällung, die jedoch nicht krystallinisch ist.

Sowohl das Harz, als die Lösung, aus der es sich abgeschieden hatte, gaben mit Natriumcarbonat eine in Äther lösliche Abscheidung.

Die durch Natriumcarbonat aus der Harzlösung gefällte Base wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit trockenem Natriumsulfat entwässert, hierauf der Äther abdestillirt. Die zurückbleibende Base krystallisierte nicht, konnte aber aus der trocken-ätherischen Lösung mittels Ligroin als zerreibliches Pulver gefällt werden.

Auch dieses Harz blieb unter allen Umständen amorph.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Resultate:

- I.  $0.2522 \text{ g}$ , im Vacuum getrocknet, gaben  $0.6151 \text{ g CO}_2$  und  $0.1668 \text{ g H}_2\text{O}$ .
- II.  $0.1622 \text{ g}$  gaben  $0.3950 \text{ g CO}_2$  und  $0.1096 \text{ g H}_2\text{O}$ .
- III.  $0.1112 \text{ g}$  gaben  $0.2767 \text{ g CO}_2$  und  $0.0786 \text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}(\text{NO})$	I	II	III
C .....	69.37	66.52	68.30	67.86
H .....	6.78	7.35	7.50	7.90

- I. 0·1949 g, bei 723 mm Barometerdruck und 18° Zimmertemperatur, gaben 23·6 cm<sup>3</sup> N.  
 II. 0·1183 g, bei 721 mm und 19°, gaben 14·4 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O(NO)$	Gefunden	
		I	II
N .....	13·53	13·31	13·27

Ein Theil der Base wurde in Äther gelöst, dieser mit Natriumsulfat getrocknet, hierauf mit leichtflüchtigem Ligroin gefällt, das Abgeschiedene in trockenem Äther wieder aufgenommen und wieder ausgefällt. Zum Krystallisieren kam sie auch hier nicht. Die Elementaranalyse ergab aber leidlich stimmende Zahlen.

0·2809 g gaben, im Vacuum getrocknet, 0·7091 g CO<sub>2</sub> und 0·1912 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O(NO)$	Gefunden
C .....	69·37	68·82
H .....	6·78	7·56

Die Base gibt die Liebermann'sche Reaction sehr deutlich, ähnelt also auch in dieser Beziehung dem Nichin.

### Base aus Hydrojodcinchonin.

Prof. Skraup theilte mir über die Gewinnung dieser Base mit: »Nach Zersetzung des Hydrojodcinchonins in verdünntem Weingeist mit Silbernitrat wird zuerst durch Ammoniak Allo-cinchonin ausgefällt, das Filtrat vom Alkohol befreit und ausgeäthert, der Ätherrückstand sodann in das saure Jodhydrat übergeführt und dieses aus Äther umkrystallisiert. Beide Mutterlaugen werden sodann mit Ätzkali alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert, der Ätherrückstand sodann mit Salzsäure neutralisiert und zum dünnen Syrup gedampft. Nach mehr oder weniger langem Stehen scheidet sich in Blättchen ein Chlorhydrat aus, das in kaltem Wasser schwer löslich und aus Wasser leicht umzukrystallisieren ist.

Die wässrige Lösung des Salzes, mit Äther überschichtet, gibt mit Ammoniak zersetzt die Base leicht an Äther ab und

scheidet sich nach dem Trocknem mit Ätzkali und Concentrieren in hübschen Nadelchen ab, die bei  $142^\circ$  schmelzen und in absolutem Alkohol gelöst für  $p = 1$  und  $t = 20$ , Drehung  $[\alpha]_D = +128.9$  geben, also bis auf den etwas verschiedenen Habitus des Chlorhydrates dem  $\delta$ -Cinchonin sehr ähnlich sind.«

Die Elementaranalysen wurden zum Theile im offenen Rohre (Analyse 1 und 2), zum Theile im Schnabelrohre (3 und 4) vorgenommen, da in ersterem die völlige Verbrennung schwierig erfolgt.

I.  $0.1624\text{ g}$  gaben  $0.4508\text{ g CO}_2$  und  $0.1090\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.0830\text{ g}$  gaben  $0.2300\text{ g CO}_2$

III.  $0.1341\text{ g}$  gaben  $0.3735\text{ g CO}_2$  und  $0.1081\text{ g H}_2\text{O}$ .

IV.  $0.0882\text{ g}$  gaben  $0.2464\text{ g CO}_2$  und  $0.0710\text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I	II	III	IV	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$
C .....	75.70	75.55	75.95	76.19	77.47	76.51
H .....	7.45	—	8.95	8.94	7.55	7.87

Wird die Base mit reiner Jodwasserstoffsäure neutralisiert, so erhält man ein in kaltem Wasser schwierig lösliches Jodid in hübschen, dick zulaufenden Nadelchen.

$0.1902\text{ g}$  Salz, bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben  $0.1070\text{ g AgJ}$ .

$0.2000\text{ g}$  Salz, bei  $110^\circ$  getrocknet, gaben  $0.3820\text{ g CO}_2$  und  $0.1254\text{ g H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HJ}$	
C .....	52.66	52.10
H .....	5.66	6.96
J .....	30.93	30.37

Das Platinsalz krystallisiert schwierig und gab keine scharf stimmenden Analysenwerte.

Wird das Chlorhydrat, so wie es früher für das  $\delta$ -Cinchonin beschrieben ist, mit Natriumnitrit behandelt, so fällt ein harziges Salz aus, das, in der dort weiter beschriebenen Weise mit Soda zerlegt, eine amorphe Nitrosoverbindung liefert, welche die Liebermann'sche Reaction sehr schön gibt.

## Base aus Hydrochlorcinchonin.

Prof. Skraup hat diese in folgender Weise isoliert:

»Das Hydrochlorcinchonin wurde, so wie es v. Arlt beschrieben hat, mit alkoholischer Kalilauge zersetzt und aus demselben in der dort angegebenen Weise die in Alkohol schwer löslichen Basen und sodann das  $\alpha, i$ -Cinchonin als Dijodhydrat abgeschieden. Die Mutterlaugen desselben, mit sehr viel Äther überschichtet und mit Ätzkali zerlegt, gab neben in Äther unlöslichen, halb teigigen Basen ziemlich viel ätherlösliche, deren Salze durchwegs amorph blieben. Als aber die ätherische Lösung, mit Ätzkali getrocknet, längere Zeit sich überlassen blieb, fiel ein körniges Pulver ab, dessen Mutterlauge, vorsichtig concentrirt, noch weitere Mengen abschied. Die Hauptmenge der Basen blieb aber amorph in der ätherischen Mutterlauge.

Die aus Äther krystallisierte Base gibt ein in kaltem Wasser auffallend schwer lösliches, neutrales Chlorhydrat, das aus heißem Wasser in Blättern auskrystallisiert, die meist rosettenförmig angeordnet sind.

Die Base ist in Äther sehr schwer löslich. Wird die Salzlösung mit Äther und Ammoniak überschichtet und geschüttelt, so löst sich die Base in jenen wohl vorübergehend auf, fällt aber bald größtentheils wieder aus. Der Schmelzpunkt erhöht sich beim Umkrystallisieren aus Äther auf  $170.5$  bis  $171^\circ$ , um dann constant zu bleiben.

Für  $p = 1$  und  $t = 20^\circ$  ist in absolutem Alkohol  $[\alpha]_D = -7.00.$ «

- I.  $0.1506$  g, bei  $105^\circ$  getrocknet, gaben  $0.4290$  g  $\text{CO}_2$  und  $0.1054$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0.2425$  g, bei  $105^\circ$  getrocknet, gaben  $0.6866$  g  $\text{CO}_2$  und  $0.1592$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III.  $0.1287$  g, bei  $105^\circ$  getrocknet, gaben  $0.3672$  g  $\text{CO}_2$  und  $0.0920$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$
	I	II	III	
C .....	77.70	77.22	77.82	77.47
H .....	7.83	7.30	7.95	7.55

Die Base ist demnach dem Cinchonin isomer und nicht dem  $\delta$ -Cinchonin. Merkwürdigerweise gibt sie aber, unter denselben Umständen wie letzteres mit Natriumnitrit behandelt, eine amorphe Abscheidung, die sich in vielen Stücken der nitrosierten Verbindung aus  $\delta$ -Cinchotin ähnlich verhält, die Liebermann'sche Reaction aber nicht zeigt.

Das Platindoppelsalz der Base gab bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen.