

Über das Allocinchonin

von

Ottokar Josef Hlavnička.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graž.

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

Das Allocinchonin, welches zuerst von Lippmann und Fleissner unter den Basen aufgefunden worden ist, die bei Wiederabspaltung von Jodwasserstoff aus dem Hydrojodcinchonin entstehen, bildet sich, wie v. Arlt gefunden hat, in ähnlicher Art aus dem Hydrochlorcinchonin, und Langer hat im hiesigen Institute gefunden, dass es auch aus dem Hydrobromcinchonin entsteht.

Skraup hat nachgewiesen, dass es sich unter jenen Basen befindet, die Jungfleisch und Léger beim Kochen von Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten haben; es entsteht daher unter den verschiedensten Umständen.

Außer diesen Thatsachen, seiner Zusammensetzung und den wichtigsten physikalischen Eigenschaften der freien Base und einigen seiner Salze, weiß man aber über das Allocinchon nichts.

Bei näherer Untersuchung seines Verhaltens hat sich nun gezeigt, dass es dem Cinchonin und α - und β, i -Cinchonin in vielen Stücken ähnlich ist, sich aber von den beiden letztgenannten Basen in einem wesentlichen Punkte unterscheidet.

Wie alle die drei anderen Basen hat es die Fähigkeit, mit Jodwasserstoffsäure eine additionelle Verbindung zu geben; gleichzeitig geht dabei ein Theil des Allocinchonins in eine jodfreie Base über, die aber nicht α, i -Cinchonin ist, wie dieses

aus Cinchonin unter analogen Verhältnissen entsteht. Die Anlagerung von Jodwasserstoffsäure geht langsamer vor sich wie beim Cinchonin. In dieser Beziehung stimmt es wieder mit α - und β, i -Cinchonin überein. Man kann also annehmen, dass im Allocinchonin die Vinylgruppe unverändert vorhanden ist.

Wird das entstandene Hydrojodallocinchonin mit Kalilauge zersetzt, so erhält man ganz dieselben jodfreien Basen, d. i. im wesentlichen regeneriertes Allocinchonin und α, i -Cinchonin, wie aus den additionellen Verbindungen von Cinchonin, α - und β, i -Cinchonin.

Gegen Phenylhydrazin verhält sich das Allocinchonin ebenso indifferent wie Cinchonin, α - und β, i -Cinchonin, es ist demnach keine Ketoverbindung.

Als saures Sulfat auf etwa 140° erhitzt, lagert es sich in eine isomere Base um, welche mit Phenylhydrazin reagiert, also eine Ketoform ist, so wie es beim Cinchonin und den anderen natürlichen Chinaalkaloiden der Fall ist, auch beim α, i -Cinchonin, nicht aber beim β, i -Cinchonin gilt.

Mit mäßig verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, lagert es sich auch um, und geht es dabei zum größten Theile in β, i -Cinchonin über, während ein kleinerer Theil sulfoniert wird. Von großem Interesse ist das Verhalten gegen Phenylisocyanat

Cinchonin reagiert, wie Skraup und Zwirger gefunden haben, mit Phenylisocyanat, nicht aber α - und β, i -Cinchonin, welche auch bei anderen Reactionen, die organische Hydroxyde charakterisieren, versagen.

Das Allocinchonin reagiert nun mit Phenylcyanat in normaler Weise, ist also als Hydroxylverbindung aufzufassen.

Bei dieser Verschiedenheit von α - und β, i -Cinchonin einerseits, Allocinchonin andererseits muss die genetische Beziehung dieser Basen in Betracht kommen. Nach den Untersuchungen von Skraup und seinen Schülern ist das α, i -Cinchonin das erste Umlagerungsproduct aus Cinchonin, späterhin, besser gesagt erst aus dem α, i -Cinchonin, entstehen β, i -Cinchonin und Allocinchonin, letzteres vermuthlich am Ende der Reihe.

Wenn nun das Anfangsglied des Cinchonins eine Hydroxylverbindung ist und ebenso das am Ende stehende Allocinchonin, so ist schwer verständlich, dass das α, i -Cinchonin, das bestimmt dazwischen zu stehen kommt, ein Hydroxyd nicht sein sollte, und die von Skraup und Zwerger¹ geäußerte Vermuthung, dass sterische Verhältnisse beim α, i -Cinchonin und vermuthlich auch beim β, i -Cinchonin das vorhandene Hydroxyl reactionsunfähig machen, hat dadurch an Wahrscheinlichkeit noch mehr gewonnen.

Die weitere Untersuchung des Allocinchonins wird im hiesigen Institute von anderer Seite weitergeführt.

Experimenteller Theil.

Wie aus Untersuchungen von Skraup hervorgeht, über welche demnächst berichtet werden soll, entsteht Allocinchonin am reichlichsten, wenn Hydrojodcinchonin zerlegt wird, und zwar mit Silbernitrat.

Obzwar das Allocinchonin sich durch ein in Wasser besonders schwer lösliches, sogenanntes neutrales Sulfat auszeichnet, ist es doch erst durch oftmaliges Umkrystallisieren dieses Salzes rein zu erhalten, und die Reindarstellung ist umso mühsamer, je mehr es mit anderen Basen verunreinigt ist; man muss also zunächst von möglichst reinem Hydrojodcinchonin ausgehen, da das rohe kleine Mengen α, i -Cinchonin und was mehr noch ins Gewicht fällt, erhebliche Mengen unveränderten Cinchonins enthält.

Letzteres kann durch Anwendung größerer Mengen insbesondere rauchender Jodwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.96) der Menge nach vermindert oder durch öfteres Umkrystallisieren des rohen »Trihydrojodcinchonins« aus verdünntem Weingeist ganz beseitigt werden, doch sind Arbeiten in größerem Maßstabe dann ziemlich kostspielig, beziehlich unbequem.

Man kann aber auch mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.7), ohne allzu große Mengen anzu-

¹ Monatshefte für Chemie 1900. Maiheft.

wenden, ein recht reines Präparat erhalten, wenn man mit ihr nicht freies Cinchonin, sondern Cinchonindijodhydrat erhitzt. Dieses wird wieder bequem erhalten, wenn man vom sogenannten Cinchoninbisulfat $C_9H_{22}N_2O, H_2SO_4 + 3 aq$ ausgeht, dieses in $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser heiß lößt, 2 Molecüle Jodkalium in wenig Wasser gelöst zufügt und sodann das gleiche Volum Alkohol. Das Filtrat von ausgefälltem Kaliumsulfat gibt dann in zwei aufeinander folgenden Krystallisationen 70% der theoretischen Ausbeute. Die erste ist ohne weitere Reinigung sofort verwendbar.

Das Salz wird sodann feingepulvert in das dreifache Gewicht am Wasserbad erhitzter Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127 eingetragen und durch vier Stunden weiter erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, die Krystallisation mit etwas Wasser und sodann Alkohol gewaschen, dann in etwa dem gleichen Volum Alkohol aufgeschlemmt, das halbe Volum Ammoniak und nach einigem Rühren das halbe Volum Wasser zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Das Hydrojodcinchonin ist sodann so gut wie vollständig als feinkörnige Fällung abgeschieden, während das α, i -Cinchonin in der Mischung von Alkohol und Ammoniak in Lösung bleibt.

Nach dem Absaugen und Waschen mit verdünntem Weingeist und Wasser wird die feuchte Masse mit ungefähr so viel concentrirter Salzsäure verrührt, dass eine etwa 18% Säurelösung sich ergibt, wobei nur das Hydrojodcinchonin als saures Chlorhydrat ungelöst bleibt, das Cinchonin aber in Lösung geht, abermals filtriert, gewaschen, dann in etwa der sechsfachen Menge kochendem Wasser aufgelöst und in etwas überschüssiges Ammoniak unter Rühren gegossen. Der weiße Niederschlag ist nahezu reines Hydrojodcinchonin.

Um dieses in Allocinchonin überzuführen, wird es mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade in Wasser gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat zugefügt, nach kurzer Zeit der kleine Überschuss an Silber mit Kochsalz beseitigt und vom Halogensilber getrennt. Man kann Allocinchonin und α, i -Cinchonin durch Äther trennen, bequemer aber mit verdünntem Weingeist. Fügt man daher zu dem sauren Filtrate ungefähr das gleiche Volum Alkohol und

dann überschüssiges Ammoniak zu, so ist nach einigem Stehen ein rohes Allocinchonin ausgefällt.

Durch Neutralisierung mit verdünnter Schwefelsäure führt man die Base in das Sulfat über, welches aus Wasser so lange krystallisiert wird, bis die Löslichkeit nicht mehr abnimmt. Durch Einengen der Mutterlaugen gewinnt man neue Fractionen, endlich bleiben sie aber syrupös. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren ist meist das Minimum der Löslichkeit (1:121) erreicht.

Das Allocinchoninsulfat ist auch in heißem Wasser nicht sehr leicht löslich und geht nur unter heftigem Stoßen in Lösung. Das Umkrystallisieren wird aber wesentlich erleichtert, wenn man in heißem, etwa 50procentigen Weingeist löst, der das Salz in der Wärme in großer Menge aufnimmt, dann am Wasserbade bis zur starken Krystallhaut eindampft und ungefähr das gleiche Volum Wasser zufügt.

Die Löslichkeit des Sulfates in Wasser von 20° sank allmählich auf 1:122 und dann nicht mehr. Die aus den reinsten Fractionen abgeschiedene Base hatte, nicht umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 215, er stieg nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 219° uncorr., und war dann constant. Lippmann und Fleissner¹ geben als Schmelzpunkt der reinen Base 214 bis 216 an und für das Sulfat, dass 20 *cm*³ Wasser bei 20° 0.1635 g hinterlassen, was annähernd einer Löslichkeit von 1:121 entspricht, also vortrefflich mit meiner Beobachtung übereinstimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der Base habe ich das saure Jodhydrat dargestellt, welches Lippmann und Fleissner² schon erwähnen, ohne es analysiert zu haben, und das saure Sulfat, welches bisher nicht beschrieben worden ist.

Allocinchonindijodhydrat fällt aus überschüssige Säure haltenden Lösungen durch Jodkalium als gelber Niederschlag, der aus heißem Wasser leicht umkrystallisiert werden kann.

Das Salz bildet lichtgelbe derbe Prismen, die in Drusen angeordnet sind.

¹ Monatshefte für Chemie, 14, 373.

² Berl. Ber., 26, 2005.

0·3458 g, bei 105° getrocknet, gaben 0·2954 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_4$	Gefunden
J.....	46·12	46·16

0·3520 g verloren bei 105° 0·0130 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für 1 Molecül H ₂ O	Gefunden
J.....	3·17	3·69

Allocinchonindisulfat krystallisiert aus verdünnt alkoholischer Lösung in feinen weißen Nadeln, nicht unähnlich dem Monosulfat, bei langsamer Krystallisation aber in großen, schön ausgebildeten Prismen mit einem Stich ins Gelbe.

Es enthält lufttrocken 3 Molecüle Wasser.

I. 0·3490 g verloren bei 100° 0·0415 g.

II. 0·3183 g verloren bei 100° 0·0370 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H ₂ O	12·1	11·89	11·62

0·3075 g, bei 100° getrocknet, gaben 0·1815 g BrSO₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H ₂ SO ₄	25·02	24·84

Die Mutterlaugen des neutralen Allocinchoninsulfates geben beim Concentrieren verschiedene neue Krystallisationen, werden aber endlich dick und scheiden dann nur mehr wenig Krystallisiertes ab. Sie enthalten dann etwa ein Drittel vom Gewicht des rohen Allocinchonins. Um die in ihnen enthaltene Base charakterisieren zu können, wurde sie mit Ammoniak abgeschieden, und aus 96procentigem Alkohol so lange umkrystallisiert, bis sie rein weiß geworden war. Der Schmelzpunkt

war dann auf 250° gestiegen, ihre Löslichkeit in Alkohol vom spezifischen Gewichte $0\cdot7983$ bei 19° C. war ein Theil Base in $86\cdot5$ Theilen Alkohol.

- I. $0\cdot0880$ g Base gaben $0\cdot2501$ g CO_2 und $0\cdot0698$ g H_2O .
 II. $0\cdot25775$ g Base gaben $0\cdot7341$ g CO_2 und $0\cdot1800$ g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden	
		I	II
C	77·5	77·5	77·6
H	7·55	8·8	7·8

Das neutrale Sulfat erschien in feinen, weißen, zu Blättern verwachsenen Nadeln, die häufig zu regelmäßigen Aggregaten angeordnet waren, die 2 Molecüle Wasser enthielten und von denen sich bei 20° C. $0\cdot1619$ g in $9\cdot6933$ Wasser, Verhältnis 1: 60, lösten.

Nach umständlichem Umkrystallisieren der Base, ihres Sulfates, Wiederabscheidung der Base, neuerlichem Umkrystallisieren derselben u. s. w. wurde der Schmelzpunkt auf 253° erhöht, die Löslichkeit in Alkohol auf 1:102 vermindert, welche Zahlen jenen so nahe kommen, die für das Cinchonin angegeben sind, dass zweifellos dieses vorliegt.

In Alkohol (1 Theil)-Chloroform (2 Theile) bei $t = 20^{\circ}$ und $p = 2\cdot61$ war $[\alpha]_D = +230\cdot1^{\circ}$, während für Cinchonin bei $p = 3$ unter sonst gleichen Verhältnissen $[\alpha]_D = 235\cdot5^{\circ}$ ist.

Die Menge der in reinem Zustande isolierten Base war nicht sehr groß, aber recht bedeutende Antheile blieben in den verschiedenen Mutterlaugen. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass das hier isolierte Cinchonin unveränderte Muttersubstanz ist, die als hartnäckig anhaftende Verunreinigung mitgeschleppt worden ist, sondern dass es bei der Zerlegung des Hydrojodcinchonins aus diesem regeneriert worden ist.

Prof. Skraup hat später bei einer von ihm vorgenommenen Darstellung von Allocinchonin auch die in den Sulfatlaugen enthaltene Base untersucht und für diese in Alkohol die Löslichkeit von 1:148, für das Sulfat die Löslichkeit in Wasser mit 1:72 gefunden, welche mit den Angaben für Cinchonin völlig übereinstimmen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1·7, auf Allocinchonin.

Wird Allocinchonin mit der zehnfachen Menge entfärbter Säure am kochenden Wasserbade 4 bis 5 Stunden erhitzt, so fällt ein gelbes Krystallpulver aus, welches ein Gemenge von saurem jodwasserstoffsauren Allocinchonin und der additionellen Verbindung $C_{19}H_{25}ON_2J_3$ ist. Ersteres schmilzt bei 236 bis 239° und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 25 Theilen Alkohol von 53 Volumprocent, letzterer schmilzt bei 227° und braucht 80 Theile verdünnten Weingeist. Unter sonst gleichen Umständen waltet bald die eine, bald die andere vor. Durch systematisches Umkrystallisieren aus schwachem Weingeist lassen sie sich trennen.

Die additionelle Verbindung ist dem Ansehen nach dem Trihydrojodcinchonin gleich.

0·1110 g gaben 0·1136 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
J	56·14	55·3

Einfacher ist es, wenn man zur Isolierung denselben Weg einschlägt, der früher für das Hydrojodcinchonin angegeben worden ist.

Die Rohkrystallisation sowohl, als die durch Abdestillieren im Vacuum aus den Mutterlaugen erhaltenen Fractionen werden durch Ammoniak zersetzt und die freien Basen in überschüssiger Salzsäure eingetragen. Die aus dem Allocinchonin entstandene Hydrojodverbindung ist dann als schwerlösliches Chlorhydrat in der Fällung, während unverändertes Allocinchonin und eine bisher nicht näher untersuchte andere Base in der Salzsäure gelöst bleiben. Wird diese mit Äther überschichtet und Ammoniak zugefügt, so fällt das Allocinchonin unlöslich aus.

Es gab nach entsprechender Reinigung ein Sulfat, das sich in 119 Theilen Wasser löste und hatte, aus diesem abgeschieden, den Schmelzpunkt 214°. In Äther ist ein Basengemenge gelöst, aus welchem zunächst durch Kochen mit

Silbernitrat jodhaltige Verunreinigungen zerstört werden (Jodgehalt 1·7%). Man verwandelt zunächst in das saure Jodhydrat, von welchem der schwerer lösliche, geringere Theil α, i -Cinchoninsalz zu sein scheint, der überwiegende aber in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als dieses. Er krystallisiert in schönen hellgelben Nadeln und enthält 37·6% Jod, also eine Menge, welche zwischen 1 und 2 Moleculen Jodwasserstoff liegt. Die abgeschiedene Base schmilzt sehr unglatt zwischen 175 bis 193°.

Zerlegung des Hydrojodallocinchonins mit alkoholischem Kali.

5 g fein zerriebenes Trihydrojodid wurden am Rückflusskühler mit 100 cm^3 alkoholischer Kalilauge (12·4 g in 100 cm^3 Lösung) zum Sieden erhitzt. Nach 3½ Stunden gab eine Probe keine Jodreaction mehr; alsdann wurde die Flüssigkeit auf das halbe Volum abdestilliert und nach dem Erkalten ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde abdestilliert, die hinterbleibende Base mit wenig Äther übergossen, vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert, der Ätherrückstand mit normaler HCl titriert (0·76 g Base gefunden) und dann durch Zugabe von Salzsäure und Jodkali ein hellgelbes Jodhydrat ausgefällt, welches, aus Wasser umkrystallisiert, die charakteristischen Formen des α, i -Cinchonindijodhydrates zeigte. Es brauchte circa die vierfache Menge heißen Wassers zur Lösung, war wasserfrei und hatte den Schmelzpunkt 210·5°.

0·2664 g gaben 0·2256 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
J	46·1	45·76

Die aus dem Jodhydrate abgeschiedene Base schmolz bei 128°; es liegt demnach sicher α -Isocinchonin vor. Aus den Mutterlaugen des Jodids fällte Kalilauge kleine Mengen ätherschwerlösliche Basen; sie wurde mit dem früher erhaltenen ätherunlöslichen Theile vereinigt in das neutrale Sulfat übergeführt; dieses bildet lange, weiche, weiße, regelmäßig angeordnete Nadeln. Löslichkeit bei 20° 1:120 Theilen Wasser.

Die daraus abgeschiedene Base schmilzt bei 216° und ist daher Allocinchonin.

Man bekommt also beim Wiederabspalten von JH aus der additionellen Verbindung vom Allocinchonin α -Isocinchonin und Allocinchonin, dieselben jodfreien Basen, die aus den additionellen Verbindungen von Cinchonin, α - und β ,*i*-Cinchonin entstehen.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Allocinchonin ist nach der Vorschrift von Miller und Rohde (Berichte, 28, I, 1057) versucht worden. 1 g Allocinchonin wurde mit 2 cm^3 50procentiger Essigsäure, 12 cm^3 Wasser und 0.4 cm^3 frisch destilliertem Phenylhydrazin während 3 Stunden im Wasserbade auf 65 bis 70° erhitzt, dann wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde mit NaOH alkalisch gemacht; dabei schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag ab, der abgesaugt und mit wenig 50procentigem Alkohol nachgewaschen, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 215° .

0.1065 g , bei 106° getrocknet, gaben bei 14° und 727 mm 9.7 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$</u>	Gefunden
N	9.54	10.02

Die Substanz ist deshalb unverändertes Allocinchonin, und dieses reagiert daher mit Phenylhydrazin nicht.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

3 g Allocinchonin wurden in 45 cm^3 Xylol aufgelöst und die Lösung nach Zugabe von 5 g Phenylisocyanat in einem geschlossenen Rohre durch $6\frac{1}{2}$ Stunden im wallenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich im Rohre ein weißer krystallinischer Niederschlag ab; von demselben wurde die Flüssigkeit abgesaugt und im Vacuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand, ein gelblicher Syrup mit wenigen Krystallen, wurde mit wenig reinem Benzol übergossen; dabei gieng ein

Theil in Lösung, der andere blieb als weiße Krystallmasse, die unter dem Mikroskope Tafeln zeigte. Diese Krystalle, bei 106° getrocknet und fein zerrieben, fangen bei 228° zu schmelzen an; dabei bleibt ein Theil ungeschmolzen, der sich erst bei 234 bis 236° (dem Schmelzpunkte des Diphenylharnstoffs) verflüssigt.

Der im Rohre abgeschiedene Niederschlag — leicht in 96procentigem Alkohol löslich — wurde aus circa 60procentigem Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt scharf und ohne Zersetzung bei 191.5 bis 192° und ändert den Schmelzpunkt durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin nicht. Unter dem Mikroskope zeigt er gut ausgebildete, vierkantige, farblose, durchsichtige Prismen; Krystallwasser enthält er nicht.

- I. 0.0906 g Substanz, bei 106° getrocknet, gaben $8.7\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 724 mm und 18° .
- II. 0.0717 g Substanz, bei 106° getrocknet, gaben 0.1975 g CO_2 und $0.0443\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. 0.08425 g Substanz, bei 106° getrocknet, gaben 0.2326 g CO_2 und $0.0520\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	I	II	III
C	75.5	—	75.14	75.3
H	6.6	—	6.9	6.9
N	10.2	10.5	—	—

0.3 g Substanz wurden in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 1 Volum Salzsäure und 1 Volum Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 130° durch 2 Stunden erhitzt. Der Bombeninhalt war nach dem Abkühlen klar; er wurde mit Natronlauge übersättigt, wobei sich eine gelatinöse weiße Masse abschied, und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab mit Chlorkalklösung die Anilinreaction. Das Allocinchonin reagiert nach all diesen Beobachtungen mit Phenylisocyanat gleich einer Hydroxylverbindung.

Umlagerung des sauren Sulfates von Allocinchonin.

8.5 g saures Sulfat wurden zuerst $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110° dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf 140° erhitzt; dabei verwandelte sich das

Sulfat in eine in der Wärme zähflüssige, dunkel braunrothe Masse, die 7·4 g wog. Diese wurde in heißem Wasser gelöst, was leicht und vollständig erfolgte, und die erkaltete Lösung im Scheidetrichter mit NaOH und Äther behandelt. Der Äther nimmt durch die in Lösung gehende Base eine gelbröthliche Farbe an; die ätherunlösliche Base scheidet sich als eine braune harzige Schmiere ab, welche etlichemale in verdünnter H_2SO_4 aufgelöst, mit NH_3 abgeschieden und weiter ausgeäthert wurde.

Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten abdestilliert, enthielten nach der Titration mit normaler Oxalsäure 2·4 g Base. Weder das neutrale, noch das saure Oxalat dieser Base waren zum Krystallisieren zu bringen. Die ätherschwerlösliche Base dagegen, die nach der Titration 1·9 g betrug, schied nach dem Neutralisieren mit Oxalsäure zunächst eine harzige tiefbraune Masse ab, bei weiterem Concentrieren aber eine aus feinen, seidenglänzenden, von einem Punkte ausgehenden, langen Nadeln bestehende Krystallisation, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 170° schmolz.

0·7310 g verloren im Vacuum 0·1582 g und dann noch bei 105° 0·0170 g, im ganzen also 0·1752 g.

- I. 0·16155 g, bei 105° getrocknet, gaben 0·4060 g CO_2 und 0·1047 g H_2O .
 II. 0·1582 g, bei 105° getrocknet, gaben 0·3975 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2O_4H_2 + 13 aq$	Gefunden	
12 H_2O	23·7	23·97	
	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2O_4H_2 + H_2O$	Gefunden	
C	68·9	I 68·56	II 68·53
H	6·96	7·2	—

Unter der Annahme, dass das Oxalat, bei 105° getrocknet, noch 1 Molecül Wasser enthielt, stimmt seine Analyse für eine Base von $C_{19}H_{22}N_2O$. Um das Verhalten dieser Base gegen Phenylhydrazin zu prüfen, wurde aus 0·95 g trockenem Oxalat (entsprechend 0·8 g Base) die Base abgeschieden, mit 2 cm^3

50procentiger Essigsäure und 12 cm^3 Wasser aufgelöst und, mit 0.4 cm^3 frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt, während 3 Stunden auf 65 bis 70° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird sehr bald dunkelroth; nach dem Erkalten wurde mit NaOH ausgefällt und der mit ein wenig Wasser angerührte Niederschlag mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung dunstete im Vacuum zu einer nicht krystallisierenden dunkelroth gefärbten zähflüssigen Masse ein; diese wurde viermal mit kleinen Mengen 25procentigen Alkohol heiß behandelt, um das etwa anhaftende Phenylhydrazin wegzuschaffen, dann in einem Gemische von Alkohol und Chloroform gelöst und im Vacuum eingetrocknet. Es hinterblieb eine tiefrothe, glasige, durchscheinende Masse, die besonders in der Mitte spröde war und beim Kratzen leicht zu gelbem Pulver zerfiel; dieses fängt bei 76° weich zu werden an und zerfließt bei 94 bis 96° unter Zersetzung und Schäumen.

- I. 0.1056 g vacuumtrockene Substanz gaben bei 16.5° und 728.5 mm 12.8 cm^3 N.
 II. 0.0502 g vacuumtrockene Substanz gaben bei 17.4° und 719 mm 6.4 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$	I	II
N	14.51	13.5	14.12

Diesen Analysen zufolge ist die Substanz ein Hydrazon und der Schluss gerechtfertigt, dass beim Erhitzen des sauren Sulfates auf 140° das Allocinchonin ebenso in eine Ketoform übergeht wie das Cinchonin.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Allocinchonin.

Neutrales Sulfat, enthaltend 4.86 g Base, wurden in 24 cm^3 63procentiger Schwefelsäure (1.53 spezifisches Gewicht) auf einem lebhaft kochenden Wasserbade $3\frac{1}{2}$ Stunden erwärmt und dann unter guter Eiskühlung mit NH_3 ausgefällt. Es entstand eine milchige Trübung, und ein Theil der Base schied sich ölig ab. Die ölige Abscheidung gieng mit Weingeist von 50% übergossen, bis auf einen Rest, der bei 100° getrocknet

0·28 g wog, bei 212° schmolz und unverändertes Allocinchonin ist, in Lösung. Diese wurde am Wasserbade vom Alkohol befreit, dann mit etwas Salzsäure wieder völlig zur Lösung gebracht und im Scheidetrichter mit Äther und NH_3 behandelt. Auch die von dem erwähnten Öle abgessene, milchig getrübe Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, beide Ätherextracte vereinigt abdestilliert und mit Normal-HCl titriert. Die Menge der verbrauchten Säure entspricht 3·69 g Base.

Das so erhaltene Chlorhydrat eingedampft, gibt eine Krystallisation von zu regelmäßigen Aggregaten vereinigten Nadelbüscheln; größere, gut ausgebildete Nadeln waren deutlich sechskantig und am freien Ende mit einem Doma begrenzt. Sie wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und dieselbe Krystallform wie die soeben beschriebene wieder erhalten.

0·3712 g verloren bei 106° 0·0170 g, bei 150° noch 0·00525 g.

0·2378 g gaben 0·1031 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	5·17	5·99

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl.	10·72	10·72

Aus 1 g des Chlorhydrates wurde die Base mit NH_3 abgeschieden, in Äther aufgenommen, derselbe mit Ätzkali getrocknet und auf die Hälfte abdestilliert. Es schied sich eine krystallinische Base ab, deren Schmelzpunkt bei 126 bis 126·5° lag und die in absolut alkoholischer Lösung bei $p = 0·994\%$, $t = 20^\circ \text{C}$. ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -57^\circ$ zeigte. Für β -Isocinchonin gibt Hesse (Ann. 216, 213) in absolut alkoholischer Lösung bei $p = 3$, $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = -55·6^\circ$ an. Das Allocinchonin geht daher mit mäßig verdünnter Schwefelsäure größtenteils in β, α -Cinchonin über.

Die beim Neutralisieren des Reaktionsgemisches mit NH_3 entstandene milchigtrübe Flüssigkeit wurde nach dem Aus-

äthern, wobei sie sich geklärt hatte, fast zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert und so von der Hauptmenge des Ammoniumsulfates befreit. Die klare abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Ätzbaryt ausgefällt, der Überschuss desselben mit CO_2 entfernt und, nachdem diese Fällung abfiltriert war, bis zur Trockene eingedampft; es hinterblieb ein glasiger, gelblicher, durchscheinender Rest, welcher sich in Wasser klar löste und nach dem Schmelzen mit Salpeter beim Auflösen in heißem Wasser Baryumsulfat abschied.

Eine kleine Menge von Allocinchonin geht daher in eine Sulfosäure über.