

# Über die Pasteur'sche Umlagerung

von

**Zd. H. Skraup,**

w. M. k. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1903.)

Vor gerade 50 Jahren hat Pasteur<sup>1</sup> die Beobachtung gemacht, daß sowohl das linksdrehende Chinin als auch das ihm isomere rechtsdrehende Chinidin beim Erhitzen ihrer Salze in das gleich zusammengesetzte, schwach rechtsdrehende Chinicin übergehen. Und ganz dasselbe fand er beim linksdrehenden Cinchonidin und dem rechtsdrehenden Cinchonin, welche, in Form der Salze erhitzt, in ein und dieselbe isomere Base des schwach rechtsdrehenden Cinchonicin umgewandelt werden.

Späterhin ist diese Isomerisierung bei einer großen Zahl von Chinaalkaloiden und ihrer Derivate gleichfalls beobachtet worden und darum empfiehlt es sich, sie durch Benennung als Pasteur'sche Umlagerung« besonders zu kennzeichnen.

Zur Erklärung der Tatsache, daß die zwei Alkaloidpaare, trotzdem die Einzelglieder entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, in dieselbe Base von schwächerem Drehungsvermögen übergehen, nahm Pasteur an, daß das Chinin aus zwei optisch verschiedenen Gruppen besteht, von denen die eine schwach rechts dreht und bei der Umlagerung erhalten bleibt, die andere stark linksdrehende aber inaktiv wird, das

---

<sup>1</sup> Compt. rend. 37, 110.

Chinidin wiederum einerseits dieselbe schwach rechtsdrehende Gruppe hat, die bei der Umlagerung eine Änderung nicht erleidet, anderseits eine stark rechtsdrehende Gruppe besitzt, die bei der Umlagerung optisch unwirksam wird.

Und eine ganz analoge Annahme machte Pasteur für Cinchonidin und Cinchonin beziehlich Cinchonin; das erstere hat eine stark links- und eine schwach rechts-, das zweite eine stark rechts- und eine schwach rechtsdrehende Gruppe; die starkdrehenden werden bei der Umlagerung inaktiv, die schwachdrehende geht unverändert in das Cinchonin über.

Daß Chinicin tatsächlich ganz dieselben Eigenschaften hat, ob es aus Chinin oder Chinidin entsteht, und Cinchonin, wenn es aus Cinchonidin oder Cinchonin dargestellt wurde und daß Chinicin beziehungsweise Cinchonin den Muttersubstanzen isomer sind, hat späterhin O. Hesse<sup>1</sup> durch eine sorgfältige Untersuchung ganz bestimmt festgestellt.

Merkwürdigerweise ist diese Hypothese in optischer Beziehung nur dürftig nachgeprüft worden. Trotzdem das optische Drehungsvermögen der Chinabasen, ihrer Salze und Derivate unter den verschiedensten Umständen festgestellt worden ist, liegt nicht genügend Zahlenmaterial vor, um jene auf breiter Basis zu prüfen und hat man nur die Oxalate der sechs Basen unter gleichen Bedingungen, was Lösungsmittel, Konzentration und andere Umstände betrifft, untersucht. Die Angaben gehen aber auseinander. Nach Howard<sup>2</sup> soll die Pasteur'sche Hypothese in aller Strenge gelten und das arithmetische Mittel vom Drehungsvermögen des Chinins und Chinidins einerseits, des Cinchonidins und Cinchonins anderseits gleich sein dem Drehungsvermögen von Chinicin beziehlich Cinchonin, woraus gefolgert werden konnte, daß die starkdrehenden Gruppen in den Alkaloidpaaren, die bei der Umlagerung inaktiv werden, der Richtung nach entgegengesetztes, in der Intensität aber gleiches Drehungsvermögen hätten.

O. Hesse<sup>3</sup> hat aber später Zahlen erhalten, die damit nicht stimmen.

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 178, 244.

<sup>2</sup> Zeitschrift für Chemie, 1871, 699.

<sup>3</sup> Liebig's Ann. 1878, 260 ff.

O. Hesse ist deshalb der Meinung, daß bei der Umlagerung die Aktivität der starkdrehenden Gruppen nicht vollständig verschwindet, sondern schwach rechtsdrehend wird.

Da bei den Chinabasen der Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen ein sehr großer ist und insbesondere bei chloroformischen Lösungen große Anomalien auftreten, bedarf der Gegenstand einer weiteren Untersuchung. Jedenfalls sind die beobachteten Differenzen so gering, daß die Pasteur'sche Hypothese im wesentlichen zutreffen dürfte.

Die Pasteur'sche Darstellung, die rein optische Verhältnisse berücksichtigte und die chemische Konstitution weiter nicht in Betracht nahm, hat späterhin in dem Maße, als die genaue Untersuchung der Chinaalkaloide Fortschritte machte, auch für die chemische Konstitution an Bedeutung gewonnen und schon vor längerer Zeit habe ich hervorgehoben, daß die isomeren Alkaloide Chinin und Chinidin einerseits, Cinchonidin und Cinchonin andererseits strukturidentisch sein dürften und bloß sterische Unterschiede haben, was in Übereinstimmung mit der Pasteur'schen Annahme wäre.

Hiefür war insbesondere der Umstand maßgebend, daß alle sechs Alkaloide bei der Oxydation Cincholoiponsäure liefern, welche, wie immer erhalten, auch stets ganz dasselbe Drehungsvermögen besitzt und zwar schwach nach rechts dreht, so wie es Pasteur für die eine optische Gruppe annimmt.

Von Wichtigkeit hiefür ist auch, daß, wie Königs gefunden hat, auch das Merochinen rechts dreht, welches gleichfalls aus der einen Molekülhälfte des Cinchonins entsteht, die in Konsequenz der Pasteur'schen Hypothese rechts dreht.

Für den chemischen Verlauf der Pasteur'schen Umlagerung ist späterhin eine wichtige Tatsache bekannt geworden, die wir v. Miller<sup>1</sup> verdanken, daß nämlich der Übergang von Cinchonin in Cinchonicin das Verschwinden der Asymmetrie eines Kohlenstoffatoms herbeiführt, da ein tertiäres Hydroxyl sich in die Carbonylgruppe verwandelt.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 1279 (1894).

Späterhin hat Rhode<sup>1</sup> gefunden, daß auch der Übergang von Chinin in Chinicin in dieser Art verläuft. v. Miller hat aber seine Entdeckung mit der Pasteur'schen Hypothese nicht in Verbindung zu setzen gesucht und meines Wissens ist das auch sonst nicht geschehen.

In der letzten Zeit hat die Untersuchung des  $\beta$ -*i*-Cinchonins nun eine Tatsache ergeben, welche für dessen Pasteur'sche Umlagerung beweisend ist und welche auch für die Pasteur'sche Umlagerung der anderen Chinaalkaloide von Bedeutung sein dürfte; allerdings bedarf es für diese noch weiterer und ziemlich umständlicher Arbeiten, um eine endgültige Entscheidung zu erbringen.

Es sei, da es sich um ein ziemlich entlegenes Gebiet handelt, vorausgeschickt, daß das  $\beta$ -*i*-Cinchonin eine dem Cinchonin isomere Base ist, welche in verschiedener Weise, am einfachsten durch die Einwirkung starker Säuren aus dem Cinchonin gewonnen werden kann.

Die Untersuchung dieses  $\beta$ -*i*-Cinchonins hat gezeigt, daß es sich dem Cinchonin in den allermeisten Stücken sehr ähnlich verhält und daß es sehr wahrscheinlich ein geometrisches Isomeres des Cinchonins ist.

Es sei in dieser Beziehung nur das eine hervorgehoben, daß bei der Oxydation mit Chromsäure neben Cinchoninsäure eine dem Merochinen isomere Verbindung, das  $\beta$ -*i*-Merochinen entsteht, daß also die Spaltungsstücke identisch, beziehlich isomer mit jenen sind, die aus dem Cinchonin unter denselben Verhältnissen entstehen.

Das  $\beta$ -*i*-Cinchonin erleidet beim Schmelzen seines Bisulfates gleichfalls die »Pasteur'sche Umlagerung« und geht dabei in eine isomere Base über, welche  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonicin genannt worden ist.

Dieses  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonicin liefert, wie ich jetzt gefunden habe, oxydiert wiederum Cinchoninsäure und daneben eine Verbindung, welche mit dem  $\beta$ -*i*-Merochinen, das aus dem nicht umgelagerten  $\beta$ -*i*-Cinchonin entsteht, in jeder Beziehung identisch ist und diese Identität erstreckt sich auch auf das

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 33, 3214 (1900).

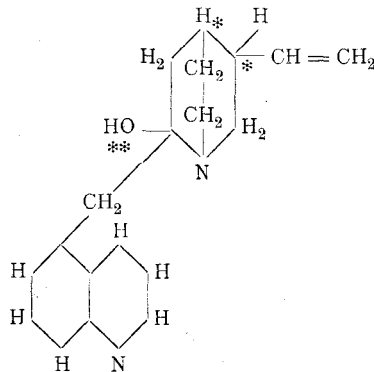
Drehungsvermögen, welches in beiden Fällen in Richtung und Maß ganz genau dasselbe ist.

Diese Tatsache zeigt, daß bei der Pasteur'schen Umlagerung des  $\beta$ -*i*-Cinchonins die das  $\beta$ -*i*-Merochinen liefernde »zweite« Hälfte gar keine, insbesondere auch keine optische Veränderung erlitten hat.

Zieht man nun in Betracht, wie nahe das  $\beta$ -*i*-Cinchonin dem natürlichen Cinchonin steht und dieses wiederum den anderen Chinaalkaloiden, weiter in wie ähnlicher Art die Pasteur'sche Umlagerung bei diesen und dem  $\beta$ -*i*-Cinchonin äußerlich verläuft, so wäre es zunächst sehr wahrscheinlich, daß sie in allen diesen Fällen auch in ganz gleicher Art strukturell beziehlich stereochemisch sich vollzieht, d. h. ohne weitere Änderung der sogenannten zweiten Hälfte des Moleküls.

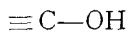
Bevor dieses erörtert wird, sei zunächst das Verhalten des  $\beta$ -*i*-Cinchonins selbst besprochen.

Ist dieses, wie vorhin schon angenommen worden ist, ein geometrisches Isomeres des Cinchonins, so gilt dann die Formel, die Königs vor einigen Jahren für das Cinchonin aufgestellt hat, selbstredend auch für das  $\beta$ -*i*-Cinchonin. In dieser sind drei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche mit einem (\*) beziehlich zwei Sternchen (\*\*) bezeichnet sind.

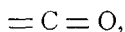


Erfolgt weiter der Übergang des  $\beta$ -*i*-Cinchonins in das durch die Pasteur'sche Umlagerung entstehende  $\beta$ -*i*-Cinchonicin ebenso wie bei der Bildung des Cinchonicins aus Cinchonin

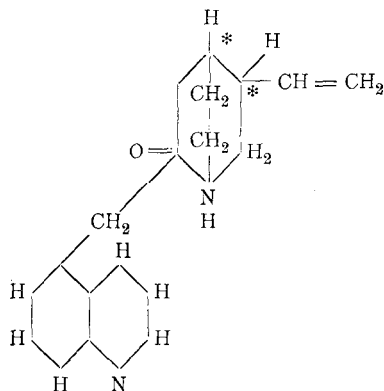
durch Sprengung des einen Körpers und durch Umwandlung der tertiären Gruppe



in die Ketogruppe



so wäre die Formel des  $\beta$ -*i*-Cinchonicins die folgende:



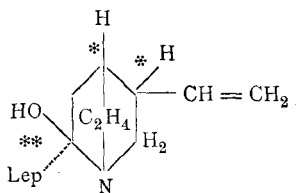
in welcher das eine mit \*\* bezeichnete Kohlenstoffatom der Cinchoninformel nicht mehr asymmetrisch ist, während die zwei mit \* bezeichneten noch vorhanden sind.

Und da nun  $\beta$ -*i*-Cinchonin sowohl wie  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin durch Aboxydation der sogenannten zweiten Hälfte ein und dasselbe auch optisch identische  $\beta$ -*i*-Merochinen geben, ist sicher, daß bei der Pasteur'schen Umlagerung des  $\beta$ -*i*-Cinchonidins, bei welchem die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms \*\* verschwindet; die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome \* vollständig unverändert geblieben ist.

Beim Cinchonin, Cinchonidin und dem Cinchonicin liegt die Sache aber etwas anders.

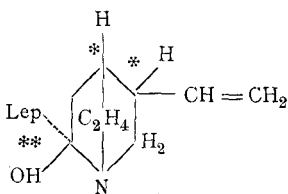
Die meisten Reaktionen, welche bisher studiert worden sind, machen es zwar wahrscheinlich, daß der Unterschied zwischen dem Cinchonin und Cinchonidin lediglich in der Asymmetrie jenes Kohlenstoffatoms liegen sollte, welches das Hydroxyl trägt und das in der früher gebrauchten Formel mit \*\* bezeichnet ist.

Mit Hinweglassung aller Details würden sich für die beiden Chinabasen die Formeln ergeben:



Cinchonin

und

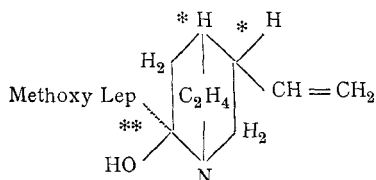


Cinchonidin,

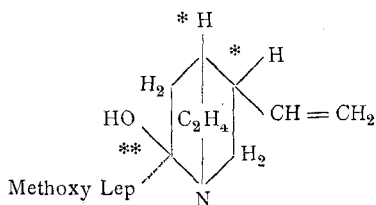
in welchen »Lep« die Gruppe  $C_9H_6N-CH_2$  bedeutet.

Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, daß die Asymmetrie der mit \* bezeichneten Kohlenstoffatome möglicherweise, ja wahrscheinlich anders sein wird als im  $\beta$ -*i*-Cinchonin und in den anderen Isobasen.

Und dem Chinin und Chinidin kommen aus ganz denselben Gründen die Formeln



Chinin



Chinidin

zu.

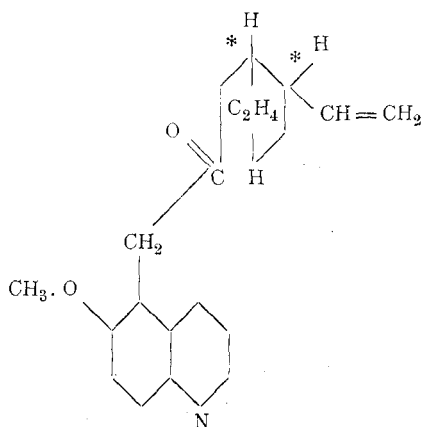
Im Chinin ist für das \*\* Kohlenstoffatom dieselbe Asymmetrie angenommen wie im Cinchonidin, im Chinidin dafür wie

im Cinchonin. Es wird dieses dadurch nahegelegt, daß Chinin und Cinchonidin beide stark links-, Chinidin und Cinchonin beide stark rechtsdrehen.

Wenn in der Literatur ausnahmslos das Chinin und Cinchonin zueinandergestellt werden, so dürfte dieses einem nicht tiefer begründeten Herkommen entspringen, irgend ein tatsächlicher Anhaltspunkt für diese übliche Zusammenstellung liegt nicht vor und die optischen Verhältnisse machen sie im Gegenteil sehr unwahrscheinlich.

Hierüber wird bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden.

Für das Cinchonicin und für das Chinicin würden sich, vorausgesetzt, daß bei deren Entstehung aus Cinchonin (und Cinchonidin) beziehlich Chinin (und Chinidin) die zweite Hälfte des Moleküls ebenso intakt bliebe, wie es bei der Entstehung des  $\beta$ -*i*-Cinchonicins aus  $\beta$ -*i*-Cinchonin der Fall ist, Formeln ergeben, von welchen die Cinchonicinformel im wesentlichen identisch wäre mit der früher angeführten Formel des  $\beta$ -*i*-Cinchonicins. Die Chinicinformel wäre



Es ist aber aus Beobachtungen, die bei einer späteren Gelegenheit genauer mitgeteilt werden, recht unsicher geworden, ob diese einfacheren Verhältnisse wirklich bestehen.

Wenn nämlich beim Übergange der vier Chinaalkaloide in Cinchonicin beziehlich Chinicin wirklich nur die Asymmetrie



des einen Kohlenstoffatoms verschwindet, die der anderen zwei jedoch nicht, dann wäre anzunehmen, daß Chinicin und Cinchonin bei der Oxydation ebenso Merochinen gibt, wie es aus Cinchonin und Chinin erhalten worden ist. Dahinzielende Versuche haben aber trotz verschiedenen Abänderungen ein negatives Resultat ergeben.

Bei diesen in Gemeinschaft mit den Herren Egerer und Kaas ausgeführten Versuchen gelang es aber auch nicht, Cincholoiponsäure zu isolieren, welche vor vielen Jahren aus Chinicin und Cinchonin mit aller Sicherheit erhalten worden war.

Da unsere diesmaligen Versuche oft und mit aller Vorsicht wiederholt worden sind, müssen wir ihrem negativen Verlauf vorläufig mehr Beachtung schenken als dem früheren positiven. Denn diesmal wurde das Cinchonin aus Cinchotinfreiem Cinchonin bereitet und war als oxalsaures Salz sehr oft umkrystallisiert worden, während seinerzeit die rohe Schmelze des käuflichen Cinchoninsalzes oxydiert worden war und ganz dasselbe gilt für die heutigen und früheren Versuche mit Chinicin.

Sollte es sich herausstellen, daß Cinchonin und Chinicin weder Merochinen noch Cincholoiponsäure zu liefern vermögen, dann wäre es sicher, daß die Auffassung, die v. Miller für die Bildung von Cinchonin und später Rohde für die Bildung von Chinicin aufgestellt haben, unvollständig ist. Man müßte annehmen, daß bei der Pasteur'schen Umlagerung von Cinchonidin, Cinchonin, Chinin und Chinidin nicht bloß eine aktive Gruppe die Asymmetrie verliert, sondern auch noch andere bisher unbekannte Veränderungen eintreten.

Dann wäre die größere Beständigkeit, welche das  $\beta$ -*i*-Cinchonin zeigt, umso auffallender und vielleicht durch sogenannte sterische Behinderung zu erklären.

---

## Experimenteller Teil.

### Oxydation des $\beta$ -*i*-Pseudocinchonins.

Bei Ausführung dieser wurde die Vermutung gemacht, daß das  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin eine durch Umlagerung des

enolischen  $\beta$ -*i*-Cinchonins entstandene Ketoverbindung sei. Wenn diese im wesentlichen ebenso konstituiert ist wie die des Cinchonicins, so enthält es eine aliphatische Ketogruppe und an dieser kann wohl bei der Oxydation leichter eine Spaltung eintreten als beim  $\beta$ -*i*-Cinchonin und Cinchonin, in welchen nach der Königs'schen Formel das Hydroxyl in einem Ringe sich befindet. Es war deshalb zu vermuten, daß etwa bei Oxydation mit Permanganat in der Kälte ein Zerfall des Moleküls eintritt, ohne daß die Vinylgruppe alteriert wird. Es konnte dann also bei der Oxydation im wesentlichen Cinchoninsäure und ein dem Merochinen analoger Stoff entstehen und eine weitere Oxydation des letzteren zu Cincholoiponsäure beziehlich einer isomeren Säure nur untergeordnet eintreten.

Diese Voraussetzungen haben sich zwar nicht ganz so erfüllt, immerhin war es möglich, die Oxydationsprodukte zu fassen.

Die ersten Oxydationen wurden mit Kaliumpermanganat, die späteren mit Baryumpermanganat durchgeführt, die Ausbeute dadurch zwar nicht gesteigert, dafür war aber die Verarbeitung etwas einfacher.

Da ich mit Medanich festgestellt hatte, daß die Pasteur'sche Umlagerung des  $\beta$ -*i*-Cinchonins sehr glatt erfolgt und dabei nur ein einziger Stoff, das  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonicin, entsteht, wurde zur Oxydation direkt das auf 140° erhitzte Bisulfat des  $\beta$ -*i*-Cinchonins genommen.

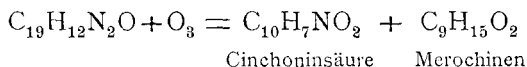
Das  $\beta$ -*i*-Cinchonin war durch Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 in der früher erwähnten Art erhalten und in Form des Monohydrochlorids gereinigt worden. Da die Base in Äther nicht gar so leicht löslich ist, was beim Arbeiten im größeren Maßstabe sich unangenehm bemerkbar macht, empfiehlt es sich, das Bisulfat in folgender Weise darzustellen. Das Chlorhydrat wird gepulvert, in einem Kolben mit Alkohol zu einem Brei gerührt, am Wasserbade erhitzt und nun Ammoniak im Überschusse zugefügt. Unter diesen Umständen scheidet sich die Hauptmenge der Base als schweres Öl ab, welches mit heißem Wasser einigemale tüchtig durchgeschüttelt wird. Die abgossenen wässerigen Flüssigkeiten haben ein relativ geringes

Volum. Die in ihnen gelöste Base wird durch Schütteln mit Äther entzogen und der Ätherrückstand sodann gemeinschaftlich mit der öligen, ausgefällten Base zunächst mit Schwefelsäure neutralisiert und sodann die gleiche Menge Schwefelsäure zugefügt.

Sind die Basen in nicht zu viel Alkohol gelöst und fügt man nicht zu verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1·5) zu, so fällt schon während dem Zufügen der Schwefelsäure das saure Sulfat aus, welches nach dem Erkalten abgesaugt, in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, schneeweiß und sofort rein auskrySTALLISIERT.

Das Sulfat wurde im Trockenschranke in der seinerzeit angegebenen Weise erhitzt und dadurch umgelagert.

Die wässrige Lösung reagiert mit Permanganat schon in der Kälte sehr energisch, eine Verlangsamung der Reaktion tritt ganz deutlich dann ein, wenn die drei Sauerstoffatomen entsprechende Menge zugefügt ist, was der Gleichung



entsprechen würde. In der Reaktionsflüssigkeit ist aber Cinchoninsäure nicht nachzuweisen, die Oxydation also in einem anderen Sinne verlaufen.

Fügt man weiter Permanganat zu, so geht die Entfärbung viel langsamer, aber doch stetig fort, bis sie nach einem Verbrauche von etwa 8 Sauerstoffatomen fast völlig stillsteht. Dementsprechend wurden nun 50 g umgelagerten Bisulfates, die in 1 l Wasser gelöst waren, mit einer Lösung von 90 g Permanganat in 3 l Wasser versetzt. Die Sulfatlösung wurde von außen mit Eis gekühlt und mit einer Turbine gerührt.

Der erste Liter wurde so rasch entfärbt, daß er im dünnen Strahle zugelassen werden konnte. Um Erwärmung zu vermeiden, wurden hiebei Eisstücke eingeworfen. Beim zweiten Liter erfolgte die Entfärbung schon viel langsamer, das Zufügen wurde derart geregelt, daß eine Probe der Flüssigkeit Papier eben deutlich rot färbte, beim dritten Liter mußte noch langsamer zugetropft werden, in einer Minute etwa 4  $\text{cm}^3$ .

Die ganze Oxydation, bei welcher die Temperatur über 10 bis 15° nicht stieg, dauerte etwa 9 Stunden. Nachdem völlige Entfärbung eingetreten war, wurde zum Kochen erhitzt, abfiltriert, der Braunstein mit Wasser ausgekocht, wobei sich der acetamidartige Geruch zeigte wie bei analoger Oxydation des Cinchonins.

Die Filtrate wurden zunächst kochend, dann am Wasserbade eingedampft, hiebei mit Schwefelsäure genau neutralisiert, bis Kaliumsulfat ausfiel und dieses durch Zusetzen von Alkohol vollständig ausgefällt, das Filtrat sodann vom Alkohol befreit und mit einer Lösung von 26 g Kupfervitriol vermischt. Es fiel ein schmutziggrüner Niederschlag aus, der bald eine schwarzviolette Farbe annahm. Nach dem Erkalten wurde das grüne Filtrat *B* von dem Niederschlage *A* getrennt.

Der Niederschlag *A* erwies sich als cinchoninsaures Kupfer. Mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und sodann eingedampft, entstanden die gelben Nadeln der Salzsäureverbindung von Cinchoninsäure. Sie wurde wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, dann in viel heißem Wasser gelöst, worauf die derben Krystalle der Cinchoninsäure anschossen. Um eine hartnäckig anhaftende Färbung zu entfernen, wurde diese in Ammoniak gelöst, mit Tierkohle gekocht und dann mit Essigsäure angesäuert. Es schied sich jetzt die in feinen Nadeln krystallisierende Modifikation der Cinchoninsäure ab, die nochmals aus Wasser krystallisiert, den Schmelzpunkt 250 bis 251° hatte und in allen Stücken mit Cinchoninsäure übereinstimmte.

Es wurde noch das charakteristische violette Kupfersalz dargestellt und analysiert.

0·2769 g bei 100° getrocknet, gaben 0·0527 g CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cu .....	15·15	15·26

Das  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin liefert oxydiert geradeso wie  $\beta$ -*i*-Cinchonin und Cinchonin die Cinchoninsäure, was zwar nicht unwahrscheinlich, aber doch bestimmt festzustellen nötig war.

Das Filtrat *B* wurde zunächst durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit, dann stark konzentriert und durch Alkohol von Kaliumsulfat befreit, mit Ätzbaryt neutralisiert und von Schwefelsäure befreit, endlich zu dickem Sirup gedampft und mit Alkohol behandelt. Ein Teil ging in Lösung, während etwa 9 g eines körnigen Barytsalzes ungelöst blieben. Die alkoholische Lösung wurde durch Abdestillieren, Trocknen im Luftstrome und nochmaliges Aufnehmen in Alkohol von einer geringeren Menge Barytsalz befreit.

Das Barytsalz ist in Wasser bei niedriger und erhöhter Temperatur ziemlich gleich und nicht sehr leicht, in Alkohol so gut wie nicht löslich und hält färbende Bestandteile so hartnäckig zurück, daß seine Reindarstellung bisher nicht gelungen ist. Es ist sicherlich nicht das Salz der Cincholoiponsäure, sondern vermutlich das einer isomeren Säure.

Die nahezu barytfreie alkoholische Lösung hinterließ etwa 13 g eines Sirups, der in Wasser heiß gelöst und in den dann pulveriges Quecksilberchlorid solange eingetragen wurde, solange die ölige Abscheidung sich vermehrte. Es wurde im wesentlichen so verfahren, wie es seinerzeit für die Isolierung des Cincholoipons beschrieben worden ist.

Die leichtestlöslichen Fraktionen wurden mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber getrennt, eingedampft, durch Alkohol auskrystallisiertes Baryumchlorid völlig abgeschieden und wieder eingedampft. Der Sirup wog nur 5 g, also 10% des Ausgangsmateriales.

Der Sirup gibt mit Goldchlorid eine ölige Fällung, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, mit Platinchlorid nur Spuren von Krystallen, dem Ansehen nach Platinsalmiak.

In folgender Weise gelang es, eine gut krystallisierende Platindoppelverbindung abzuscheiden.

Der Sirup wurde mit der konzentrierten alkoholischen Lösung von Platinchlorid (aus 6 g Platin) verrührt, mit Äther gefällt, wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

Diese zweite Fällung löste sich nicht mehr in Alkohol, teilweise aber in Wasser, wobei braune, harte Massen ungelöst blieben. Der wasserlösliche Teil hinterließ eingedampft einen rotgelben Sirup. Aus den abgegossenen Äther—Alkohol-

Mischungen hatten sich nach mehrtägigem Stehen neben harzigen Massen hübsche gelbrote Krystalle abgeschieden, die den rotgelben Sirup beim Einrühren zur Krystallisation brachten, welche beim Anrühren mit Alkohol noch reichlicher wurde. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit 50prozentigem, dann absolutem Alkohol gewaschen, endlich wieder in Wasser gelöst, wobei abermals braune, feste Massen ungelöst blieben, wieder eingedampft und durch Verrühren mit dem gleichen Volum Alkohol wieder zur Krystallisation gebracht. Die verschiedenen Filtrate gaben, neuerdings eingedampft und mit Alkohol vermischt, wieder Abscheidung, die durch Lösen im Wasser von Harzen befreit und durch erneuertes Eindampfen durch Alkohol wieder zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Diese Anschüsse waren aber sehr gering, ebenso diejenigen, die aus den Fällungen erhalten werden konnten, die sich in den Äther—Alkohol-Mischungen abgeschieden hatten. Die Hauptmenge blieb dabei in einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen Sirup. Um festzustellen, ob nicht ein Überschuß von Platinchlorid die Krystallisation verhindere, wurde endlich das Platin mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat von Schwefelplatin zur Trockene gebracht und nach Zusatz des gleichen Gewichtes in Alkohol gelösten Platinchlorids das beschriebene Verfahren wiederholt, doch dabei nur sehr geringe Mengen des krystallisierenden Platinsalzes erhalten.

Die weitere Untersuchung des Platinsalzes wird später mitgeteilt werden.

Größere Mengen desselben wurden bei einer zweiten Darstellung erhalten, bei der die Oxydation mit Baryumpermanganat, im wesentlichen aber wie früher erfolgte.

Auf 50 g  $\beta$ -*i*-Cinchoninsulfat kam die Lösung von 110 g  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  in 3 l.

Filtrate und Waschwässer vom Braunstein reagierten kaum alkalisch, sie wurden zum Sirup gedampft, ohne die Cinchoninsäure abzuscheiden, direkt mit Alkohol, so wie es früher beschrieben, von Barytsalzen befreit und die nahezu barytfreie alkoholische Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt und endlich wieder das Chloroplatinat der fraktionellen Fällung

mit Äther unterworfen. Diesesmal traten wasserunlösliche Platinsalze überhaupt nicht auf. Und das aus der alkalischen Lösung durch Äther gefällte, rotgelbe Öl wurde schon beim drittmaligen Wiederauflösen in Alkohol und Fällungen aus Äther fest und über Nacht krystallinisch. Bei nochmaligem Fällungen aus nicht zu viel Äther entstanden schöne gelbrote Krystallnadeln.

Aus 200 g Sulfat entstanden 14 g Doppelsalz und weitere recht beträchtliche Mengen wurden durch entsprechende Aufarbeitung der Filtrate erhalten. Neben dieser krystallisierten Verbindung wurde in ungefähr gleicher Menge ein amorphes Chloroplatinat beobachtet, das in Wasser sehr leicht, ebenso in schwach verdünntem Alkohol löslich ist, in absolutem Alkohol und Äther sich aber auch nicht leicht löst, worauf bei der Darstellung der krystallisierten Verbindung Rücksicht genommen werden muß.

Beim Übergießen von Wasser backt das gelblichrote Chloroplatinat zu einer rötlichen Krystallmasse zusammen, die bei sehr gelindem Erwärmen bis auf etwas Platinsalmiak leicht in Lösung geht. Nach kurzer Zeit scheiden sich prächtige rotgelbe Tafeln ab, die aber beim Auflösen in Wasser wieder Platinsalmiak abschieden. Erst durch sehr oft wiederholtes Wiederauflösen, abgestufte Krystallisationen und dann entsprechendes Aufarbeiten der Mutterlauge gelang es, ein Präparat zu erhalten, indem Platinsalmiak nicht mehr wahrzunehmen war.

Das Chloroplatinat ist in heißem Wasser spielend, leicht in kaltem löslich, in absolutem Alkohol sehr schwer, in 50prozentigem mäßig löslich.

Wird die konzentrierte wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, so krystallisierten rasch orange-gelbe Nadeln aus. Die tafelförmigen Krystalle verwittern über Schwefelsäure sehr rasch und werden dabei gelb, ohne aber das Krystallwasser völlig abzugeben. Dieses entweicht auch bei 100° sehr langsam, rasch aber bei 125°.

0·2747 g bei 125° getrocknet, gaben 0·2854 g CO<sub>2</sub>, 0·0992 g H<sub>2</sub>O und 0·0733 g Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C .....	28·88	28·32
H .....	4·31	4·08
Pt .....	26·05	26·68

Das Chloroplatinat hat also die Zusammensetzung, die für das neutrale Salz des Merochinens sich berechnet, ist aber, wie weiter hervorgeht, mit diesem nicht identisch. Das Platindoppelsalz des Merochinens ist bisher nicht dargestellt und darum der direkte Vergleich nicht möglich, die Verschiedenheit wird aber durch die Eigenschaften des unten beschriebenen Goldsalzes sicher.

Das Platindoppelsalz wird durch Schwefelwasserstoff rasch zerlegt, wenn es in wenig warmem Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge von frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser vermischt und im Wasserbade allmählich erhitzt wird.

Beim Eindampfen des wasserklaren Filtrates hinterbleibt ein farbloser Sirup, der nach wochenlangem Stehen zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt war.

Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und werden am besten umkrystallisiert, indem ihre konzentrierte Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt und einige reservierte Kryställchen eingetragen werden.

Man erhält so kleine, schneeweiße Krystalle, die zuerst mit verdünntem, dann mit absoluten Alkohol von der Mutterlauge befreit, ein krystallinisches Pulver bilden, das unter dem Mikroskope kurze Prismen erkennen läßt. Im Kapillarrohre erhitzt, sintert die Substanz bei 171° und schmilzt bei 173 bis 174°. Es treten hiebei Gasbläschen auf, welche die genauere Beobachtung des Schmelzpunktes hindern.

Die Substanz enthält, über  $H_2SO_4$  getrocknet, kein Krystallwasser.



0·1217 g bei 105° getrocknet, gaben 0·2353 g CO<sub>2</sub> und 0·0868 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>Cl</u>	Gefunden
C .....	52·53	52·73
H .....	7·84	7·98

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats dreht das polarisierte Licht, wie weiter unten noch genauer angegeben ist, schwach nach links.

Wird das Chlorhydrat in nicht zu viel warmem Wasser gelöst mit Goldchloridlösung vermischt, so fällt fast sofort ein gut krystallisiertes Golddoppelsalz aus, mitunter als rasch erstarrendes Öl. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und läßt sich deshalb leicht absaugen, waschen und umkrystallisieren. Es bildet schöne goldgelbe Tafeln, die meist unregelmäßig ausgebildet sind und bei langsamem Erhitzen bei 181° bis 182°, bei rascherem bei 183° schmelzen.

Es enthält kein Krystallwasser.

0·2993 g im Vakuum getrocknet, gaben 0·2340 g CO<sub>2</sub>, 0·0782 g H<sub>2</sub>O und 0·1165 g Au.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>HAuCl<sub>4</sub></u>	Gefunden
C .....	21·32	21·32
H .....	3·15	2·89
Au .....	38·87	38·93

Da das Golddoppelsalz des Merochinens bei 142° schmilzt, kann dieses nicht vorliegen. Außerdem krystallisierte das Chlorhydrat der hier beschriebenen Verbindung relativ leicht, während Königs das Chlorhydrat des Merochinens nicht krystallisiert erhalten hat, was freilich nicht viel sagt, da hierauf zufällige Umstände von Einfluß sein dürften.

Dafür stimmt der Schmelzpunkt des Goldsalzes mit jenem des  $\beta$ -*i*-Merochinens überein, das ich mit Copony vor einigen Jahren durch Oxydation des  $\beta$ -*i*-Cinchonins mit Chromsäure erhalten hatte, welches aber in Prismen krystallisierte und aus welchem weder das Chlorhydrat noch das Chloroplatinat in

Krystallen dargestellt werden konnte. Da Vergleichspräparate nicht vorhanden waren, wurde die Oxydation des  $\beta$ -*i*-Cinchonins wiederholt.

68 g saures Sulfat wurden in 145 g Schwefelsäure in 1360 g H<sub>2</sub>O gelöst, mit 100 g Chromsäure oxydiert und 5 Stunden unter Ersatz des Wassers gekocht, hierauf mit Ätzbaryt ausgefällt, sodann die Cinchoninsäure mit Kupfervitriol ausgefällt, und wieder die Barytsalze dargestellt. Alkohol fällte diesmal so gut wie nichts aus, eine der Cincholoiponsäure analoge Verbindung war deshalb nicht entstanden. Dafür ließen sich etwa 10 g unverändert gebliebenes  $\beta$ -*i*-Cinchonin isolieren, das beim Konzentrieren der Barytsalze sich als Öl abschied. Die stark konzentrierte Lösung der Barytsalze wurde so, wie es für das  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin beschrieben ist, mit gepulvertem Quecksilberchlorid gefällt und aus der Mutterlauge des halbharzigen Niederschlages in der beschriebenen Art ein Platinsalz dargestellt, das in Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und in jeder anderen Beziehung dem früher charakterisierten glich.

0·3424 g bei 125° getrocknet, gaben 0·3621 g CO<sub>2</sub>, 0·1312 g H<sub>2</sub>O und 0·0889 g Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C .....	28·88	28·84
H .....	4·31	4·28
Pt .....	26·05	25·96

Aus dem Chlorplatinat wurde das Chlorhydrat dargestellt, welches mit dem aus  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin geimpft, rasch krystallisierte und mit diesem in Ansehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit vollständig übereinstimmte.

0·1452 g bei 105° getrocknet, gaben 0·2790 g CO<sub>2</sub> und 0·0957 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C .....	52·53	52·76
H .....	7·84	7·42

Das Goldsalz endlich krystallisierte aus warmem Wasser gleichfalls in Tafeln vom selben Habitus wie bei dem früher erwähnten und vom Schmelzpunkte  $184^{\circ}$ .

Es zeigte sich überdies, daß auch das Goldsalz aus  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonicins unter Umständen in Prismen krystallisiert. Es scheint das dann der Fall zu sein, wenn das Salz sich etwas zersetzt und infolgedessen etwas metallisches Gold abgeschieden hat.

Um endlich festzustellen, ob auch optisch völlige Identität besteht, wurden die aus  $\beta$ -*i*-Cinchonin und  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin dargestellten Chlorhydrate auf ihr Drehungsvermögen hin untersucht.

Chlorhydrat aus  $\beta$ -*i*-Cinchonin:

$$p = 1.989, \quad d = 1.0044, \quad t = 20, \quad \alpha = -0.49, \\ \text{somit } (\alpha)_D = -2.46^{\circ}.$$

Chlorhydrat aus  $\beta$ -*i*-Pseudocinchonin:

$$p = 1.991, \quad d = 1.0044, \quad t = 20, \quad \alpha = -0.46, \\ \text{somit } (\alpha)_D = -2.32^{\circ}.$$

Das Drehungsvermögen stimmt so gut überein, daß auch die optische Identität außer allem Zweifel steht.