

Über eine neue Umlagerung des Cinchonicins

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad., und W. Egerer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Juli 1903.)

Vor kurzem hat der eine von uns mitgeteilt,¹ daß die Umlagerung, welche die Chinaalkaloide beim Erhitzen ihrer Bisulfate erleiden und für welche er die Bezeichnung »Pasteur'sche Umlagerung« in Vorschlag gebracht hat, beim β -*i*-Cinchonin in sehr bemerkenswerter Weise verläuft, in der Art nämlich, daß die sogenannte zweite Hälfte hiebei ganz unverändert bleibt.

Dieses geht daraus hervor, daß das β -*i*-Cinchonin sowohl als das β -*i*-pseudo-Cinchonicin, welches aus ersterem beim Erhitzen durch Umlagerung entsteht, bei der Oxydation ein und dasselbe β -*i*-Merochinen geben, welches in beiden Reaktionen auch mit ganz demselben Drehungsvermögen entsteht.

Es lag selbstverständlich sehr nahe, diesen Sachverhalt auch bei anderen Chinaalkaloiden zu untersuchen, und wurde zunächst das Cinchonin selbst in Angriff genommen.

Dabei hat sich nun das auffällige Resultat ergeben, daß das Cinchonicin bei der Oxydation kein Merochinen gab, ja, daß nicht einmal die Cincholoiponsäure unter den Produkten der Oxydation aufgefunden werden konnte, welche bei früheren Versuchen mit Sicherheit aufgefunden worden war.

Nach diesen Beobachtungen hatte es den Anschein, daß zwischen dem Cinchonin und dem Cinchonicin ein viel tiefer gehender Unterschied bestünde als zwischen β -*i*-Cinchonin

¹ Monatshefte für Chemie, 1903, Aprilheft.

und dem β -*i-pseudo*-Cinchonicin. Denn es mußte angenommen werden, daß im Cinchonin bei der Pasteur'schen Umlagerung die zweite Hälfte eine Veränderung erleiden würde, welche bei derselben Umlagerung des β -*i*-Cinchonins nicht eintritt.

Dieses Resultat zeigte sich recht unerwartet; eine Wiederholung der Oxydationsversuche versprach keinen besonderen Nutzen, weil ja zwei mit derselben Sorgfalt ausgeführte zu widersprechenden Beobachtungen geführt hatten.

Es schien aber aussichtsvoll, die Sache von einer ganz anderen Seite zu erforschen, welche, abgesehen von der genannten Frage, auch sonst für die Umlagerungen von Interesse sein konnte.

Wie vor einigen Jahren gezeigt wurde, wird das Cinchonin bei der Einwirkung von konzentrierter und mäßig verdünnter Schwefelsäure derart verändert, daß es sich zunächst in das α -*i*-Cinchonin, dieses sodann in das β -*i*- und dieses dann in das *allo*-Cinchonin umlagert. Auf die physiko-chemische Seite dieser Reaktion soll weiter nicht eingegangen werden.

Es war nun von großem Interesse, festzustellen, ob das Cinchonicin mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise reagiert, d. i. nämlich, ob dieses sich dabei zunächst in das α -*i*-Cinchonicin, dieses dann in das β -*i*-Cinchonicin und dieses schließlich in das *allo*-Cinchonicin umwandelt.

Bisher ist dieser Nachweis in vollem Umfange allerdings nicht möglich gewesen, es konnte aber doch mit aller Sicherheit konstatiert werden, daß unter diesen Umständen das β -*i*-Cinchonicin entsteht, und darum ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die anderen vorausgesetzten Prozesse sich abspielen.

Diese Beobachtung zeigt zunächst, von Konstitutionsfragen abgesehen, eine merkwürdige und unserer Ansicht nach bisher nirgends aufgetretene Parallele verschiedener Prozesse der Umlagerung.

Cinchonin geht einerseits beim Erhitzen des trockenen Bisulfates in das Cinchonicin über, wobei, wie v. Miller festgestellt hat, die Hydroxylgruppe in die Ketogruppe verwandelt wird.

Andererseits geht das Cinchonin bei der Einwirkung konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure in Basen über, das

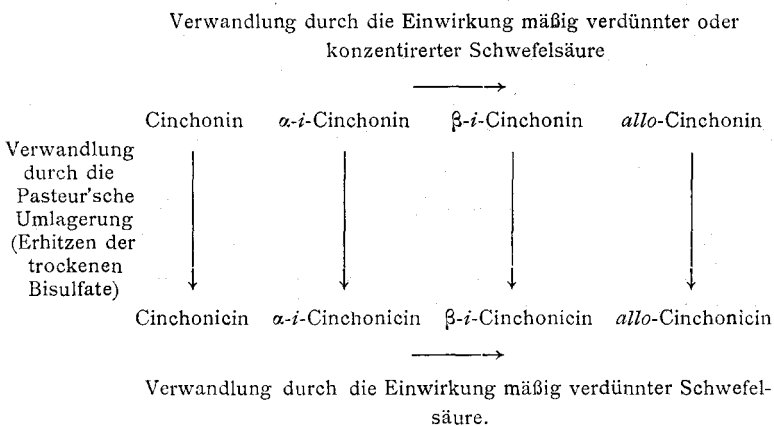
α -*i*- und β -*i*- Cinchonin und das *allo*-Cinchonin, welche bestimmt Ketoverbindungen nicht sind, von welchen das *allo*-Cinchonin sicherlich und das α -*i*- und β -*i*-Cinchonin höchstwahrscheinlich Hydroxylverbindungen sind, die mit dem Cinchonin strukturidentisch sein dürften.

Diese drei Isomeren erleiden, in Form der Bisulfate erhitzt, ebenso wie das Cinchonin selbst die »Pasteur'sche Umlagerung« und verwandeln sich, jedes für sich, in isomere Basen, von welchen wieder die aus dem *allo*-Cinchonin entstehende sicherlich eine Ketoverbindung ist, die anderen zwei wahrscheinlich es sein dürften.

Das Cinchoninicin, das Produkt der Pasteur'schen Umlagerung des Cinchonins, erleidet nun bei der Einwirkung mäßig verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung, welche ganz analog ist jener, welche das Cinchonin unter denselben Bedingungen erfährt. Es scheint sukzessive in jene Ketobasen überzugehen, welche sonst erst wieder durch die Pasteur'sche Umlagerung aus jenen Verbindungen hervorgehen, die durch die Einwirkung mäßig verdünnter Säuren aus dem Cinchonin gebildet werden.

Dieses ist allerdings erst für die Bildung von β -*i*-Cinchonin festgestellt, es ist aber höchstwahrscheinlich, daß es auch für die Bildung von α -*i*- und *allo*-Cinchonin giltig sein wird.

Folgendes Schema veranschaulicht den Zusammenhang der verschiedenen Umlagerungen.



Die nun beobachtete Entstehung des β -*i*-Cinchonicins aus Cinchonin hat aber auch eine konstitutionelle Bedeutung.

Wie schon erwähnt, ist es ganz außer allem Zweifel, daß die sogenannte zweite Hälfte des β -*i*-Cinchonicins strukturell identisch ist mit jener des β -*i*-Cinchonins, denn beide Alkaloide geben ganz dasselbe β -*i*-Merochinen. Bei der Pasteur'schen Umlagerung des β -*i*-Cinchonins wird also die sogenannte zweite Hälfte gar nicht verändert.

Andererseits wird auch beim Übergang von Cinchonin in das β -*i*-Cinchonin die zweite Hälfte nicht wesentlich verändert, denn Cinchonin sowohl wie das β -*i*-Cinchonin geben oxydiert neben Cinchoninsäure Verbindungen der Zusammensetzung $C_9H_{13}NO_2$; der Unterschied ist nur der, daß aus dem Cinchonin das Merochinen, aus dem β -*i*-Cinchonin das aus dem Merochinen isomere β -*i*-Merochinen entsteht.

Ob Merochinen und β -*i*-Merochinen strukturell identisch und nur stereochemisch verschieden sind, ist vorläufig nicht bekannt. Sicherlich stehen beide Verbindungen in sehr naher Beziehung.

Wenn nun die zweite Hälfte des Cinchonins eine sehr geringe Veränderung erleidet, wenn der Übergang (siehe das Schema) Cinchonin, α -*i*-Cinchonin, β -*i*-Cinchonin, β -*i*-Cinchonicin vor sich gegangen ist und lediglich dieselbe geringe Veränderung eingetreten ist, wenn der Übergang, Cinchonin, Cinchonicin, α -*i*-Cinchonicin (hypothetisch) und β -*i*-Cinchonicin sich abgespielt hat, ist doch nicht anzunehmen, daß auf diesem zweiten Wege bei den Zwischengliedern sehr wesentliche Umlagerungen eingetreten sind, und es ist darum sehr wahrscheinlich, daß auch beim Übergang von Cinchonin in das Cinchonicin die zweite Hälfte des Cinchoninmoleküls strukturell nicht wesentlich verändert worden ist.

Dafür spricht u. a. auch der im experimentellen Teile geführte Nachweis, daß das Cinchonicin gerade so wie das Cinchonin ein Molekül Jodwasserstoffsäure aufzunehmen vermag, also die Vinylgruppe noch enthält.

Experimenteller Teil.

Nachstehende Versuche sind durchwegs mit dem neutralen wasserfreien Cinchoninoxalat ausgeführt worden. Dieses wurde aus dem durch die Sulfatschmelze des Cinchonins erhaltenen Cinchonin dargestellt.

Die Methode der Sulfatschmelze erweist sich als sehr praktisch, wenn es sich darum handelt, rasch größere Mengen der Base zu erhalten. Sie hat aber den Nachteil, daß die Verluste an Base größer sind als bei der von Miller und Rhode¹ angegebenen Darstellungsweise.

Miller und Rhode¹ erhielten die Base, die sie Cinchotoxin nannten und die mit dem Cinchonin identisch ist, durch andauerndes Kochen des Cinchonins mit verdünnter Essigsäure.

Das neutrale Oxalat des Cinchonins ist durch Umkrystallisieren aus kaltem Wasser sehr leicht zu reinigen. Bei 100° getrocknet verliert es sämtliches Krystallwasser.

Einwirkung von Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·7.

Beim Erwärmen von 5·5 g wasserfreiem Cinchoninoxalat (4·7 g Base) mit 30 cm³ Schwefelsäure durch 15 Minuten im kochenden Wasserbad tritt Umlagerung merklich nicht ein. Die durch Ammoniak abgeschiedene Base gab, mit Salzsäure neutralisiert und mit Jodkalium versetzt, ein Öl, das beim Reiben krystallinisch erstarrte (2·25 g). Mit Tierkohle in wässriger Lösung gereinigt, schoß es in prismatischen, gelb gefärbten Krystallen an, die bei 173 bis 176° schmolzen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren verflüssigte es sich zwischen 175 und 176° und zeigte endlich den Schmelzpunkt bei 176 und 177°, der auch bei nochmaligem Umkrystallisieren konstant blieb.

Das Salz reagierte stark alkalisch und enthielt bloß 27·24% Jod, anstatt 30·09, wie sich berechnet.

Es wurde nun mit verdünnter Jodwasserstoffsäure neutralisiert und nochmals umkrystallisiert.

¹ Berichte, Bd. 28, I, S. 1064.

0·2300 g bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gaben
0·1267 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ$	Gefunden
J	30·09	29·77

Dieses Jodhydrat ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in heißem Wasser. Ferner ist es leicht löslich in Alkohol, dagegen fast unlöslich in Äther.

Es zeigt eine völlige Übereinstimmung mit dem Jodhydrate des Cinchonins, nicht bloß in den Löslichkeitsverhältnissen in den oben genannten Lösungsmitteln, sondern auch in den Krystallformen und im Schmelzpunkte.

Ein Teil des Jodhydrates wurde mit NH_3 zersetzt, die ausgeschiedene Base mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Ätzkali vollständig getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb die Base als hellgelb gefärbte sirupöse Masse zurück, die, mit Oxalsäure neutralisiert, schon nach kurzer Zeit das neutrale Oxalat in Form von feinen weißen Nadeln abschied, welche ganz das Aussehen und den bei 169° liegenden Schmelzpunkt des Cinchoninoxalates hatten.

Einwirkung durch 45 Minuten.

Bei länger fortgesetzter Einwirkung erhielten wir ein vom Cinchoninjodhydrat verschiedenes Salz, welches sich schon durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt, 150°, auffällig unterschied.

Es wurden je 5·5 g, im ganzen 22 g wasserfreies Oxalat mit je 30 cm^3 Schwefelsäure im Wasserbade 45 Minuten erhitzt, sodann mit NH_3 zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die Base mit titrierter Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Dabei wurden in einem Falle 9·43 und im anderen 9·25 g Base statt der angewandten 9·54 g wiedergefunden.

Die erhaltenen Lösungen wurden zum dünnen Sirup gedampft und in flachen Schalen sich selbst überlassen.

Nach einiger Zeit bildete sich am Boden der Schalen eine Krystallkruste, die bei längerem Stehen noch erheblich zunahm.

Das Krystallpulver wog nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier 7.0 g, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 6.5 g, was einer Ausbeute von 23.74 % entspricht. Dieses Jodhydrat sintert bei 146° und schmilzt bei 150° unter Aufschäumen.

0.3585 g Substanz, bei 105° im Vakuum getrocknet, verloren 0.277 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ + 2 H_2O$	Gefunden
H ₂ O	7.86	7.72

0.3308 g trockener Substanz gaben 0.1846 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJ$	Gefunden
J	30.09	30.14

Das Jodhydrat des durch die Sulfatschmelze aus β -*i*-Cinchonin dargestellten β -*i*-*pseudo*-Cinchonicins zeigt ganz dieselbe Löslichkeit in kochendem Wasser, d. i. etwa 1:10. Es ist gleichfalls leicht in Alkohol, nicht in Äther löslich, hat dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt, 149 bis 150°.

Das Jodhydrat, fein gepulvert mit Ammoniak und Äther geschüttelt, wird leicht zerlegt. Der Ätherrückstand, mit Salzsäure neutralisiert, gab gelbliche, lange harte Prismen, welche, wiederholt aus Wasser krystallisiert, sich als identisch mit dem Chlorhydrat des β -*i*-*pseudo*-Cinchonicins erwiesen.

0.2264 g Substanz verloren, bei 105° im Vakuum getrocknet, 0.316 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 3 H_2O$	Gefunden
H ₂ O	14.04	13.95

0·1948 g Trockensubstanz gaben 0·0840 g AgCl (das sind 0·02078 g Cl).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHCl$	Gefunden
Cl.	10·74	10·66

0·3250 g des krystallwasserhaltigen Salzes gaben 0·1283 g AgCl (das sind 0·031739 g Cl).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 3H_2O$	Gefunden
Cl.	9·49	9·76

Die Schmelzpunktbestimmung wurde gleichzeitig mit dem Chlorhydrat des β -*i-pseudo*-Cinchonicins ausgeführt und ein gänzlich übereinstimmendes Resultat gefunden.

Das Chlorhydrat des β -*i-pseudo*-Cinchonicins begann bei 70° zu sintern und schmolz dann ziemlich glatt zwischen 132 und 133°.

Das von uns dargestellte Chlorhydrat beginnt allerdings erst bei 126° zu sintern, schmolz aber bei 132·5° ziemlich glatt.

Die Schmelzpunktbestimmung gibt übrigens sehr verschiedene Resultate. Häufig trat um 70° Sinterung ein; das Krystallwasser entwich allmählich und über 200° erfolgte Zersetzung, ohne daß die Substanz geschmolzen wäre.

Die Identität beider Chlorhydrate fand schließlich noch eine Bestätigung durch die Untersuchung der Krystallformen, die Herr Dr. Ippen freundlichst besorgte. Er teilte uns mit:

»Die Krystalle beider Chlorhydrate erwiesen sich als isomorph. Sie sind monoklin und zeigen Tendenz zur langprismatischen Ausbildung. Vorherrschend ein Prisma ∞P mit der Längsfläche ∞P und oP . Auch Neigung zur Zwillingsbildung zeigt sich. Die krystallographische Übereinstimmung wird bestätigt durch die optische Wahrnehmung einer gleichen Auslöschung über die Vertikalachse. Sie beträgt durchwegs 15°.

Einige Krystalle zeigen auf dem herrschenden Längsprisma ∞P eine schwache Streifung.«

Endlich wurde noch das spezifische Drehungsvermögen beider Chlorhydrate bestimmt und zwar der geringen Drehung wegen bei weißem Lichte.

In wässriger Lösung für $p = 4.95$ und $t = 20^\circ$ fanden wir $[\alpha]_D$ bei dem neuen Präparat mit -1.8 , bei dem aus β -*i*-Cinchonin dargestellten mit -1.9 , also nahezu völlige Übereinstimmung.

Es ist auch noch untersucht worden, ob Phenylhydrazin reagiert.

Aus 1.5 g des Jodhydrates wurde die freie Base in Äther überführt und der Ätherrückstand mit 0.36 g Phenylhydrazin (1 Molekül), 2 Teilen 50prozentiger Essigsäure und 10 Teilen Wasser versetzt und dann 4 Stunden im Wasserbade auf 70° erwärmt. Die anfangs gelbe Lösung hatte am Ende der Einwirkung eine hellgelbrote Färbung angenommen.

Hierauf wurde mit Natronlauge übersättigt, unverändertes Phenylhydrazin mittels Destillieren im Dampfströme entfernt und der Kolbeninhalt mit Äther ausgeschüttelt.

Die Base, mit Essigsäure genau neutralisiert und mit Jodkalium vermischt, scheidet eine gelbe Krystallisation ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren konnten gelbe Nadelchen erhalten werden, die dem neutralen Jodhydrate vollkommen gleichen. Sie sintern bei 144° und schmelzen unter Aufschäumen bei 150° . Auch die Analyse lieferte einen für das neutrale Jodhydrat stimmenden Stickstoffgehalt.

0.4752 g krystallisierte Substanz gaben 27.4 cm^3 N bei 25° und 728 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2OHJ + 2H_2O$	
N	6.11	6.15

Für das Jodhydrat eines Phenylhydrazons berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 9.89% .

Dauer der Einwirkung 5 Stunden.

Am Ende der Einwirkung wurde der Geruch nach schwefliger Säure wahrgenommen, der bei den früheren Versuchen niemals zu beobachten war. Die Abscheidung der Base wurde hierauf in der üblichen Weise vorgenommen.

Bei der Neutralisation mit Jodwasserstoffsäure wurden 7.1 cm^3 titrierter HJ-Lösung verbraucht, was der Anwesenheit von 3.17 g Base entspricht, bei angewandten 4.28 g Base.

Aus der Lösung schied sich nach einiger Zeit eine gelbbraune krystallinische Masse ab. Nach dem Absaugen wurde dieselbe in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert.

Auch hier mußte mit wenig verdünnter Jodwasserstoffsäure neutralisiert werden, da die Lösung ziemlich stark alkalisch reagierte.

Nach dem Erkalten hat sich aus der gelben Lösung ein gelbbraunes Öl abgeschieden. In der überstehenden Lösung aber waren, besonders an den Gefäßwänden, feine schwach gelb gefärbte Nadelchen zu bemerken, die zu kleinen Büscheln vereinigt waren.

Nun wurde die über dem Öle stehende Lösung vorsichtig abgossen und im Exsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Aus dieser Lösung krystallisierte das Jodhydrat in feinen Nadelchen von schwach gelber Farbe mit einem Stich ins Bräunliche.

Es betrug nach einmaligem Umkrystallisieren 0.5 g , die Ausbeute ist also eine ziemlich schlechte.

Das durch dreimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigte Jodhydrat beginnt bereits bei 150° etwas zu sintern und schmilzt zwischen 213 und 214° , wobei es sich stark bräunt. Eine Krystallwasser- und eine Jodbestimmung lieferte folgende Werte:

0.2663 g Substanz verloren beim Trocknen bei 105° im Vakuum $0.0200 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OHJ} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	7.86	7.51

0.2463 g wasserfreie Substanz gaben 0.1350 g AgJ (das sind 0.07299 g J).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OHJ}$	Gefunden
J.....	30.09	29.63

Die gefundenen Zahlen stimmen also so ziemlich mit denjenigen für das β -*i-pseudo*-Cinchonicinjodhydrat überein.

Auch im Aussehen der Krystalle und der Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther besteht Ähnlichkeit.

Nur der Schmelzpunkt zeigt eine erhebliche Abweichung. Ob hier die aus dem *allo*-Cinchonin durch die Sulfatschmelze entstehende Ketobase vorliegt oder ein Gemenge, muß noch genauer untersucht werden.

Aus dem Jodhydrate wurde durch Zersetzung mit Ammoniak noch die Base abgeschieden und mit Äther extrahiert. Die mit Ätzkali getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers die Base als gelben Sirup. Eine Krystallisation erfolgte nicht, auch nach längerem Stehen im Exsikkator.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das neutrale Cinchonicinoxalat.

Die 5 g Base entsprechende Menge, das sind 5·76 g neutrales wasserfreies Cinchonicinoxalat, wurde mit 25 cm^3 entfärbter Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·96 übergossen und 4 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei starke Braunfärbung eintrat, die durch Einwerfen eines erbsengroßen Stückes gelben Phosphors auch für die weitere Dauer behoben werden konnte. Nach 4 Stunden wurde die Jodwasserstoffsäure im Vakuum abdestilliert, der gelbrot gefärbte Rückstand in Wasser gelöst und zirka 8 g Natriumacetat zugefügt. Von dem sehr geringen pulverigen Niederschlag wurde nun abgesaugt und zur Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Dabei schied sich eine gelbe zähe Masse aus, welche wiederholt mit 50 cm^3 destilliertem Wasser durchgeknetet wurde, und wurde dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis aus Proben von zwei hintereinander erhaltenen Waschwässern nach dem Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ ungefähr die gleiche Menge AgJ abgeschieden wurde.

Dies war nach 12maligem Waschen der Fall.

Hierauf wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Nach einiger Zeit wurde die anfangs harzartige zähe Masse glasartig, bekam Sprünge und ließ sich gut pulverisieren.

Eine Analyse des bis zum konstanten Gewicht getrockneten Pulvers gab folgendes Resultat:

0·2552 g Trockensubstanz gaben 0·5065 g CO₂ und 0·1400 g H₂O.

0·3782 g Substanz gaben 0·2048 g AgJ (das sind 0·11067 g J).

Für die Addition von einem Molekül HJ an das Cinchonin berechnet sich:

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	54·03	54·12
H	5·45	6·09
J	30·09	29·26

Obige Werte stimmen also ziemlich überein.

Hieraus geht hervor, daß das Cinchonin ebenso einmal Jodwasserstoff additionell zu binden vermag wie das Cinchonin, in demselben die Vinylgruppe also unverändert vorhanden ist.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieses Hydrojodcinchonin traten ganz dieselben Erscheinungen, wie Farbenänderung, ein, wie sie beim Cinchonin selbst auftreten. Es gelang aber nicht, das erwartete Phenylhydrazon in krystallisierter Form zu isolieren, und die amorphe Substanz, die abgeschieden wurde, enthielt überdies bloß 0·67 g Jod. Das Phenylhydrazin hat also vorwiegend derart gewirkt, daß es von dem Hydrojodcinchonin die Jodwasserstoffsäure wieder abspaltete.