

Weitere Untersuchungen über die Cinchonin- isobasen

von

Zd. H. Skraup, w. M., und R. Zwerger.

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

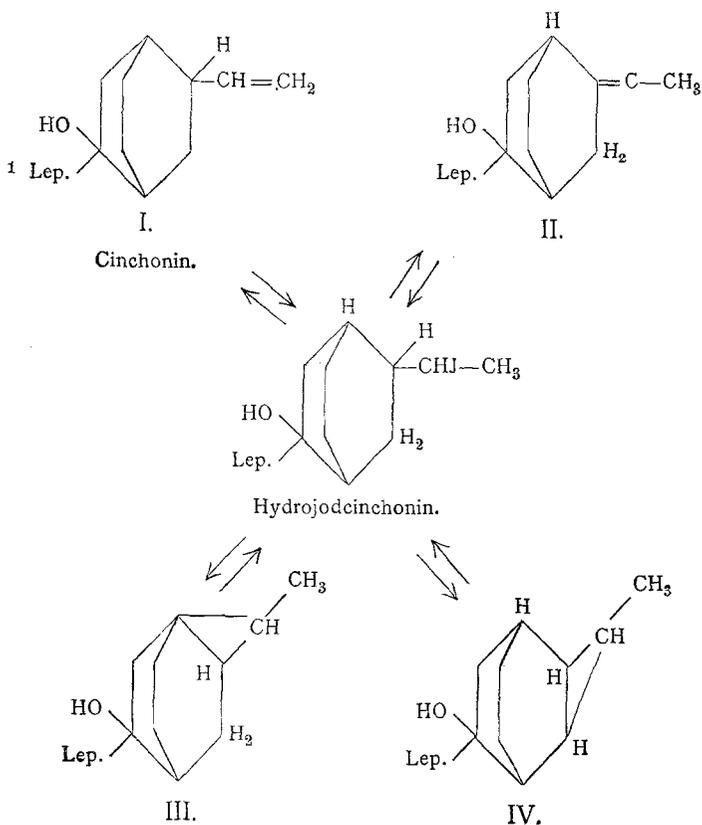
(Vorgelegt in der Sitzung vom 23. Juni 1904.)

Vor einiger Zeit hat der eine¹ von uns die Isomerieverhältnisse beim Cinchonin und bei den sogenannten Isobasen, d. i. dem α -*i*-, dem β -*i*-Cinchonin und dem Allocinchonin besprochen und gezeigt, daß verschiedene Erscheinungen auf sogenannte sterische Behinderungen zurückgeführt werden müssen, welche in diesem Falle strukturchemisch sehr schwierig und zum Teile besser durch stereochemische Vorstellungen erklärbar sind.

Am plausibelsten ließ sich strukturchemisch noch die Tatsache erklären, daß alle die vier genannten Alkaloide durch additionelle Aufnahme von einem Moleküle Jodwasserstoffsäure ein und dieselbe Hydrojodverbindung geben und diese durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure wieder alle die vier Basen nebeneinander liefert.

Hierüber geben, wie seinerzeit auseinandergesetzt worden ist, Formelbilder Aufschluß, die des leichteren Verständnisses halber hier nochmals angeführt werden.

¹ Monatshefte 24, 311 (1903).



Ob die aufgestellten Strukturformeln gerade nur für die erwähnten Reaktionen ausreichen oder auch sonst, ist natürlich von Wichtigkeit. Und solches könnte festgestellt werden, gelänge es z. B. isomere Jodwasserstoff-Additionsverbindungen darzustellen. Denn wenn diese etwa bei der Abspaltung von Jodwasserstoff wieder alle vier Basen oder auch nur eine jener liefern, welche aus dem schon bekannten Additionsprodukt nebeneinander entstehen, dann sind solche Übergänge mit den aufgestellten Formeln nicht zu erklären und diese entweder vom strukturellen Standpunkte unrichtig, oder aber die Übergänge strukturell überhaupt nicht zu deuten.

Nach den Erfahrungen, die mit den Jodwasserstoff-Additionsverbindungen bisher gemacht worden sind, war wenig

¹ Lep. = C₁₀H₈N.

Aussicht vorhanden, solche isomere Verbindungen zu fassen. Dafür ist bei den Chlorwasserstoff-Additionsverbindungen eine solche Isomerie schon bekannt. Es hat nämlich O. Hesse¹ angegeben, daß bei energischer Einwirkung von Salzsäure auf α -*i*-Cinchonin neben dem Hydrochlorcinchonin eine zweite isomere Verbindung entsteht, welche Hesse Hydrochlor- α -Iso-cinchonin benannt hat. Er hat weiter angegeben, daß dieser Stoff mit Kalilauge zerlegt α -*i*-Cinchonin liefert.

Diese Tatsache steht im guten Einklange mit den vorher aufgestellten Formeln und wäre strukturechemisch leicht zu deuten, denn unter der Annahme, daß dem α -*i*-Cinchonin irgend eine der drei Formeln II, III und IV zukommt und bei Addition von Salzsäure das Chlor auch anderswohin treten kann, als in die α -Stellung der Seitenkette, kann die Wiederabspaltung der Salzsäure nicht mehr alle die vier in I bis IV formulierten Basen, sondern von diesen gerade nur jene wieder liefern, welche in das Additionsprodukt übergeführt worden ist.

Diese Angabe bedarf aber doch genauerer Feststellung. Zur Zeit, als Hesse seine Arbeit ausführte, hatte der Nachweis, ob neben dem α -*i*-Cinchonin bei der Abspaltung von Salzsäure auch noch andere Basen gebildet werden, keine besondere Bedeutung und es war daher auch nicht ausgeschlossen, daß neben α -*i*-Cinchonin tatsächlich untergeordnet andere Produkte entstehen.

Die Wiederholung der Versuche von Hesse zeigte, daß das von ihm beschriebene isomere Hydrochlor- α -*i*-Cinchonin ohne Schwierigkeit darzustellen ist und bis auf geringe Differenzen auch die beschriebenen Eigenschaften hat, daß aber, wie wir zu unserer Überraschung fanden, bei der Abspaltung von Salzsäure mit Ätzkali α -*i*-Cinchonin mit Sicherheit gar nicht nachzuweisen ist und statt diesem eine Base entsteht, die mit Cinchonin große Ähnlichkeit hat und vielleicht auch mit diesem identisch ist.

Falls diese Identität besteht, falls also α -*i*-Cinchonin auch im Wege der zweiten isomeren Chlorwasserstoff-Additionsverbindung in Cinchonin übergeht, lassen, wie vorher aus-

¹ Liebig's Ann., 276, 96.

einandergesetzt worden ist, die aufgestellten Formeln in Stich. Daß wir den Identitätsnachweis, der infolge experimenteller Schwierigkeit ungewöhnlich viel Material beansprucht hätte, nicht in aller Strenge gezogen haben, wurde durch eine zweite, gleichfalls recht unerwartete Beobachtung verursacht. Im Laufe der Untersuchung hatten sich nämlich Zweifel ergeben, ob dies Hydrochlor- α -Isocinchonin wirklich ein Derivat des α -*i*-Cinchonins ist und direkte Versuche haben diese Zweifel bestätigt.

Es entsteht nämlich auch und in annähernd derselben Menge, wenn man gewöhnliches Hydrochlorcinchonin unter Druck mit hochkonzentrierter Salzsäure erhitzt. Da bei der Einwirkung von Salzsäure auf α -*i*-Cinchonin das Hydrochlor- α -*i*-Cinchonin nur Nebenprodukt ist und überwiegend das gewöhnliche Hydrochlorcinchonin entsteht, ist es leicht möglich, daß die erstgenannte Hydrochlorverbindung gar nicht aus dem α -*i*-Cinchonin entsteht, sondern durch Umlagerung aus dem gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin gebildet wird. Dann kann aus seinem Verhalten gegen Kalilauge aber auch kein Rückschluß auf das α -*i*-Cinchonin gezogen werden.

Nachdem dieses festgestellt war, war von analogen Versuchen mit den anderen Isobasen wenig zu erhoffen. Es sei nur bemerkt, daß diese, ebenso wie das α -*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Drucke mit Salzsäure erhitzt, außer dem gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin keine zweite isomere Verbindung geben und sonst größtenteils unverändert bleiben.

Auch ein Versuch, bei gewöhnlichem Druck neben der schon bekannten Hydrobromverbindung eine isomere Verbindung darzustellen, mißlang.

Es wurde auch noch die Einwirkung von Chlor auf die drei Isobasen untersucht. Dabei zeigte sich, daß auch bei dieser Reaktion α - und β -*i*-Cinchonin zum Unterschiede vom Cinchonin nicht reagieren, das Allocinchonin aber ebenso wie das Cinchonin 1 Molekül Chlor additionell aufnimmt. Die dabei entstehende Verbindung ist mit dem Cinchonindichlorid nicht identisch. Diese Verschiedenheit läßt sich mit den früher aufgestellten Strukturformeln in Einklang bringen. Ob das aber theoretisch wirklich von Belang ist, ist eine andere Frage.

Experimenteller Teil.

Salzsäure und α -*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Drucke.

15 g α -*i*-Cinchonin wurden mit 150 g konzentrierter HCl durch 8 Stunden im Dampfbade erwärmt, dann eingedampft, bis sich das Gewicht nicht mehr wesentlich verminderte und der Rückstand mit demselben Volum Wasser angerührt. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit 50% Alkohol nachgewaschen.

Das Unlösliche wiegt 1·8 g und ist seinen Eigenschaften nach Hydrochlorcinchoninbichlorhydrat. Das Filtrat wurde nach Abdunsten des Waschkohols mit Äther und Ammoniak zerlegt, wobei 0·5 g Base ungelöst blieb. Sie hatte den Schmelzpunkt 211 bis 213° und gab ein schwerlösliches Chlorhydrat, ist also Hydrochlorcinchoninbase. Die Base des Ätherextrakts (nach der Titration 12·8 g) wurde ins saure Jodhydrat verwandelt. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Jodhydrat wog 20 g. Die in Freiheit gesetzte Base aus Äther kristallisiert, war chlorfrei und hatte den Schmelzpunkt 123°, ist also unverändertes α -*i*-Cinchonin. Aus der Mutterlauge des Jodhydrates ließ sich durch Eindampfen noch 3 g Jodhydrat von denselben Eigenschaften gewinnen. Schließlich wurde die Lauge neuerlich mit NH₃ und Äther zerlegt und gab wieder schwerlösliche Base von Schmelzpunkt 217°, deren Chlorhydrat gleichfalls schwerlöslich ist, die also wieder als gewöhnliches Hydrochlorcinchonin aufzufassen ist.

Bei gewöhnlichem Drucke bleibt α -*i*-Cinchonin, mit Salzsäure erwärmt, daher größtenteils unverändert und durch Addition entsteht in kleiner Menge nur das gewöhnliche Hydrochlorcinchonin.

Einwirkung unter erhöhtem Drucke.

Hiebei wurden die von Hesse angewendeten Bedingungen gewählt, jedoch nicht auf 140°, sondern nur auf 100° erhitzt. 95 g α -*i*-Cinchonin, in der zehnfachen Menge konzentrierter HCl gelöst, wurden mit Salzsäuregas bei 0° gesättigt und dann in Einschmelzröhren durch 12 Stunden auf 100° erwärmt.

Dann wurde eingedampft und als erste Kristallisation 73 g Trihydrochlorcinchonin erhalten. Die Mutterlauge davon wurde neuerlich eingedampft und diesmal 17 g schwerlösliches Chlorhydrat erhalten. Jetzt wurde das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei die Base in festen Klumpen ausfiel. Diese wurden zerrieben und mit NH_3 -haltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat gewaschen. Die Base gab mit Schwefelsäure neutralisiert ein schwierig lösliches Sulfat, dasselbe wurde aus 25% Alkohol umkristallisiert und wog dann 16 g. Dasselbe stellt unter dem Mikroskope lange schmale Prismen dar. Es ist leichter in Alkohol löslich als in Wasser. Besonders heißer Alkohol löst sehr leicht und kristallisiert das Sulfat dann reichlich, wenn das dreifache Volum heißen Wassers zugemischt wird.

Es gibt in der Kälte nach Ansäuern mit Salpetersäure mit AgNO_3 keinen Niederschlag, wohl aber reichlich nach dem Eindampfen zur Trockene. Es ist demnach das Sulfat einer chlorhaltigen Base vorhanden, die von Hydrochlorcinchonin sicher verschieden ist, da ihr Chlorhydrat in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

0·2837 g verloren bei 105° getrocknet 0·0239 g an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OCl})_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
4H ₂ O	8·61	8·42

0·2586 g Trockensubstanz gaben, mit Kalk geglüht, 0·0966 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OCl})_2\text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden
2Cl	9·33	9·24

Aus dem Sulfat wird durch Ammoniak die Base abgetrennt. Sie fällt fest aus und läßt sich am besten durch Zusatz von heißem Wasser zur alkoholischen Lösung umkristallisieren. Sie stellt unter dem Mikroskope Prismen dar.

Ihr Schmelzpunkt ist glatt bei 185 bis 186°, für Hydrochlor- α -*i*-Cinchonin ist von Hesse¹ 172° als Schmelzpunkt angegeben.

Die Mutterlaugen des Sulfates gaben noch eine geringe Menge einer zweiten Kristallisation, der überwiegende Anteil dunstete jedoch harzig ein. Er wurde durch Zusatz von Salzsäure und Jodkali in saures Jodhydrat verwandelt, das umkristallisiert 6 g wog und hellgelbe lange Prismen zeigte. Aus einem Teile wurde die Base abgeschieden, die bei 208 bis 210° schmolz, mit Salzsäure ein schwerlösliches Chlorhydrat gab und deshalb wieder gewöhnliches Hydrochlorcinchonin ist. Die Mutterlauge des Jodhydrates schied beim Zerlegen mit Ammoniak und Äther wieder Hydrochlorcinchonin ab, in den Äther ging eine Base über, die weder als solche in Form eines ihrer Salze kristallisieren wollte und auch nur wenig Chlor enthielt. Ihre weitere Untersuchung wurde unterlassen.

Spaltung des Hydrochlor- α -*i*-Cinchonins mit alkoholischem Kali.

6·25 g lufttrockenes Sulfat, entsprechend 5 g Hydrochlorbase, wurden in Alkohol heiß gelöst und mit der für 2 Moleküle berechneten Menge 10% alkoholischem Kali vermischt. Es schied sich neben Kaliumsulfat beim Erkalten auch ziemlich viel Base ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit heißem absoluten Alkohol dem Kaliumsulfat entzogen wurde. Das alkoholische Filtrat wurde im Wasserbade abdestilliert, wobei sich bald Base auszuscheiden begann. Nun wurden ohne Rücksicht darauf 90 cm³ 10% alkoholischer Kalilauge zugegeben und unter Rückfluß gekocht. Nachdem vorübergehend Lösung eingetreten war, begann die Abscheidung eines feinen, weißen Pulvers. Es wurde im ganzen 5 Stunden gekocht; dann heiß vom Unlöslichen filtriert und mit 30 cm³ absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde nun soweit als möglich abdestilliert und mit demselben Volum Wasser vermischt erkalten lassen. Hierbei fiel 2·5 g chlorfreie Base aus. Unter dem Mikroskop sind schlanke stumpfe Prismen wahrnehmbar. Die Roh-

¹ Ann. 276, 96 (1893).

kristallisation schmilzt bei 238 bis 240° und gibt ein kristallisierendes Chlorhydrat und Sulfat, von denen das erstere reichlicher ausfällt. Es wurde zunächst das Chlorhydrat dargestellt und dieses dreimal umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt der nach jeder Kristallisation wieder abgeschiedenen und aus Alkohol umkristallisierten Base nach zweimaligem Umkristallisieren auf 247 bis 248° stieg und dann aber nicht mehr.

Um festzustellen, ob etwa Cinchonin vorliegt, das durch eine schwer zu entfernende Beimengung im Schmelzpunkt gedrückt wird, wurde die Löslichkeit der Base in absolutem Alkohol bestimmt und zwar dreimal hintereinander derart, daß das Ungelöste der einen Bestimmung neuerlich für die folgende benützt wurde. Die Löslichkeit von allen drei Fraktionen blieb aber konstant nahezu gleich 1 : 80.

Es löste sich nämlich bei 20° in absolutem Alkohol:

I. 0·0697 g Substanz in 5·5896 g Alkohol: Verhältnis 1 : 80·2.	
II. 0·0734	5·8269 1 : 79·4.
III. 0·0835	6·7642 1 : 81·0.

Aus dem Reste der Basenanteile wurde das Sulfat dargestellt, das bedeutend leichter löslich ist, als das des Cinchonins. Auch kristallisiert es aus heißem Wasser in dünnen quadratischen Tafeln.

Das alkalische Filtrat, aus welchem die kristallisierte chlorfreie Base sich abgeschieden hatte, wurde samt Waschalkohol und Waschwasser zunächst mit 60, dann fünfmal mit je 30 cm^3 Äther extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser von anhängendem Ätzkali befreit. Der Ätherrückstand mit Normalsalzsäure neutralisiert brauchte 6·2 cm^3 . Hierauf wurde nochmals dasselbe Volum Salzsäure zugefügt und 2·5 g feingepulvertes Jodkali. Trotz Impfens mit α -*i*-Cinchonindijodhydrat wurde nur eine äußerst spärliche Kristallisation erhalten, während der überwiegende Anteil ölig blieb und allen Kristallisationsversuchen hartnäckig Widerstand leistete; demnach ist α -*i*-Cinchonin in nachweisbaren Quantitäten nicht gebildet worden. Ebenso liegt β -*i*-Cinchonin nicht vor, da das neutrale Chlorhydrat gleichfalls nicht kristallisiert. Auch das neutrale Jodhydrat war ölig.

Trihydrochlorcinchonin beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre.

Es wurden 40 g Trihydrochlorcinchonin in Anteilen zu je 5 g mit je 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure übergossen und dann bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt, wobei vollständige Lösung eintrat. Dann wurde zugeschmolzen und die Röhre durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann rasch eingedunstet und als das Gewicht nicht wesentlich mehr abnahm, mit demselben Volum Wasser vermischt. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt und 33 g Trihydrochlorcinchonin als erste Kristallisation zurückgewonnen. Das Filtrat wurde neuerlich eingedunstet und dann mit soviel Alkohol vermischt, daß dieser etwa 50%₀ wurde, wobei wieder 0·6 g ungelöst bleiben, die gleichfalls Trihydrochlorcinchonin vom Schmelzpunkt 254 bis 256° sind. Nach Abdunsten des Alkohols wurde mit Ammoniak und Äther zersetzt. Ein Teil der Base löste sich in Äther schwierig, schmolz bei 187 bis 188° und gab ein schwerlösliches Sulfat, das äußerlich dem aus α -*i*-Cinchonin erhaltenen gleich und auch bei der Analyse übereinstimmende Zahlen gab.

- I. 0·2257 g Substanz gibt nach Glühen mit Kalk 0·0962 g AgCl
 II. 0·1488 g Substanz gibt 0·3755 g CO₂ und 0·0968 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₉H₂₃N₂O Cl</u>	Gefunden	
		I.	II.
C	68·95	68·83	—
H	7·01	7·28	—
Cl.....	10·72	—	10·54

Der in Äther lösliche Teil mit Schwefelsäure neutralisiert, gibt gleichfalls ein kristallisierendes Sulfat, aus welchem die chlorhaltige Base vom Schmelzpunkte 185 bis 186° abgetrennt wurde. Als die Sulfatmutterlaugen nicht mehr kristallisierten, wurden sie mit Ammoniak zerlegt, worauf sich wieder Hydrochlorcinchonin vom Schmelzpunkt 211 bis 213° abschied.

Einwirkung von Salzsäure auf β -*i*-Cinchonin.

Es wurden 20 g Base mit dem zehnfachen Volum konzentrierter Salzsäure durch 12 Stunden am Dampfbade erwärmt, dann stark konzentriert. Es schieden sich 0.7 g gewöhnliches Trihydrochlorcinchonin aus. Es wurde nochmals stark eingedampft, mit Alkohol angerührt und in Äther eingegossen. Hierbei fielen 20 g eines Chlorhydrates aus, das in Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt und mit Äther behandelt, wieder 2 g Hydrochlorcinchonin gab. Die in Äther leicht lösliche Base blieb beim Verdampfen als Sirup zurück und lieferte ein schwer lösliches Nitrat, welches das Nitrat von unverändertem β -*i*-Cinchonin ist, denn es ließ sich auch nach wiederholtem Eindampfen mit H_2NO_3 und $AgNO_3$ kein Chlor nachweisen und die daraus abgeschiedene Base, die aus trockenem Äther kristallisiert erhalten wurde, schmolz glatt bei 126° . Aus den Mutterlaugen des kristallisierenden Nitrates schied sich beim Eindampfen ein Öl ab, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Es wurden deshalb neuerlich mit NH_3 und Äther die Basen abgeschieden, wobei sich wieder Hydrochlorcinchonin abschied. Die ätherische Mutterlauge mit Ätzkali getrocknet, kristallisierte in keiner Weise. Sie war so gut wie chlorfrei.

Allocinchonin und Salzsäure.

Es wurde wie beim β -*i*-Cinchonin verfahren, aber 24 Stunden im Dampfbade erwärmt. Auch hier konnten kleine Mengen von Hydrochlorcinchonin, nicht aber eine isomere Hydrochlorverbindung nachgewiesen werden.

α -*i*-Cinchonin und Bromwasserstoffsäure.

10 g α -*i*-Cinchoninbase wurden mit 50 g konstant siedender und ebensoviel bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt und solange am Dampfbade erwärmt, bis Kristallisation begann, was nach 1 Stunde der Fall war. Nun wurde mit 100 cm^3 Wasser verdünnt und vollständig erkalten lassen. Es schieden sich 6 g kristallisierter Verbindung ab, die bei 265 bis 266° schmolz. Die daraus durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base zeigte 187 bis 188° als Schmelzpunkt, welcher von dem

des Hydrobromcinchonins kaum abweicht. Im Filtrat war nur α -*i*-Cinchonin nachzuweisen.

Einwirkung von Chlor auf die Cinchoninbasen.

Zur Orientierung wurden zunächst je 10 g Cinchonin in 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, einmal unter Eiskühlung, das andere Mal bei Wasserbadtemperatur mit Chlor gesättigt. Hierbei zeigte sich, daß nur in der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ein Unterschied wahrnehmbar ist, in den Reaktionsprodukten jedoch keine Verschiedenheit besteht. Während bei Wasserbadtemperatur sofort die Abscheidung eines weißen Niederschlages begann, dauerte es in der Kälte geraume Zeit, ehe überhaupt eine Veränderung eintrat. Schließlich (nach zweistündigem Einleiten) betrug aber in beiden Fällen die Kristallisation je 8 g. Sie wurden aus der vierfachen Menge heißen Wassers umkristallisiert, wobei 4·5 g ausfielen. Aus den umkristallisierten Salzen wurden die Basen mit Ammoniak abgeschieden und aus Alkoholchloroformmischung umkristallisiert. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die Basen gleichzeitig im Schwefelsäurebade langsam erhitzt, wobei beide bei 212° zu sintern begannen; bei 215° wurde Beginn des Schmelzens beobachtet und bei 217° waren beide gleichzeitig vollständig flüssig.

Koenigs¹ hat die Base unter Abkühlung dargestellt, während Laurent² dieselbe dadurch erhielt, daß er in eine warme Lösung des sauren salzsauren Cinchonins das Chlor einleitete; ferner gibt Koenigs an, daß der Schmelzpunkt verschieden gefunden wird, je nach der Dauer des Erhitzens, und zwar zwischen 202 und 230°. Wir haben sowohl das kalt wie das warm bereitete Cinchonin im Schmelzpunktsapparat langsam erhitzt und auch die Substanz erst in das auf 200° vorgewärmte Bad hineingebracht; während bei langsamem Erhitzen zwischen dem Verhalten der kalt oder warm bereiteten Produkte ein Unterschied überhaupt nicht zu bemerken war und das Schmelzen, wie oben beschrieben,

¹ Berl. Ber., 25, 1543.

² Jahresber. 1847/48, 618.

verlief, zeigte sich, wenn die Substanzen in das heiße Bad gebracht wurden, insofern eine Abweichung, als das Schmelzen innerhalb eines geringen Temperaturintervalls vor sich ging, aber nicht ganz gleich hoch. Das warm bereitete Präparat schmolz bei 214 bis 215°, das kalt bereitete bei 217 bis 218°.

Allochinonin wird in salzsaurer Lösung von Chlor ebenso wie Cinchonin in eine additionelle Verbindung übergeführt.

Als 6 g Allochinonin in 10 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst, 2 Stunden am Wasserbade mit Chlor behandelt wurden, war nur eine spärliche Kristallisation ausgefallen (0.5 g). Das Filtrat von dieser wurde mit Ammoniak gefällt. Die ausgeschiedene Base, 8 g, gibt in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Silbernitratlösung vermischt, nur eine leichte Trübung, mit Kalk geglüht aber sehr deutliche Chlorreaktion. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus Alkohol nur zum Teil aus. Der Rest blieb harzig.

Die kristallisierte Base zeigte den Schmelzpunkt 195 bis 198°, nach einmaligem Umkristallisieren stieg dieser auf 205 bis 206°.

0.1384 g, bei 100° getrocknet, gaben 0.1176 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2$	Gefunden
Cl.	19.42	21.01

Der Schmelzpunkt liegt dem des Cinchonindichlorids so nahe, daß Identität nicht ausgeschlossen war. Während aber das Chlorhydrat und das Nitrat des Cinchonindichlorids aus Wasser sehr leicht und schön kristallisieren, gelang es bei dem Allochinonindichlorid nicht, die beiden Salze derart zum Kristallisieren zu bringen. Es ist demnach verschieden vom Cinchonindichlorid.

Bei einer zweiten Darstellung mit mehr Material fiel beim Einleiten von Chlor etwas Trihydrochlorcinchonin aus. Die Mutterlauge gab mit Alkohol vermischt eine reichliche Fällung von Kristallen, welche das in Alkohol schwerlösliche saure

Chlorhydrat des Allocinchoninchlorids sind, und aus dem alkoholischen Filtrat konnten durch Eindampfen und Vermischen mit Alkohol weitere Mengen erhalten werden. Die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigten Kristalle schmelzen unter sehr starker Zersetzung bei 228 und 230° und geben mit Ammoniak zersetzt das Allocinchoninchlorid vom Schmelzpunkte 205°. Auch das derart erhaltene Bichlorhydrat kristallisierte aus Wasser nicht.

α - und β -*i*-Cinchonin addieren Chlor auch in der Wärme nicht. Nach zweistündigem Einleiten bei Wasserbadwärme trat keinerlei Abscheidung ein und die mit NH_3 abgeschiedenen Basen erwiesen sich vollständig chlorfrei. Durch Überführung in das saure Jodhydrat beziehlich das neutrale Chlorhydrat wurden α -*i*- beziehlich β -*i*-Cinchonin fast vollständig wiedergewonnen.
