

Das Verhalten von Chinidin und Chinin gegen Jodwasserstoff

von

A. Schubert und Zd. H. Skraup.

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

Wiederholt ist die Veränderung untersucht worden, welche die Chinaalkaloide durch die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure erleiden. Es hat sich herausgestellt, dass unter passenden Bedingungen die Alkaloide ein Molekül der genannten Agentien additionell aufnehmen und in gesättigtere chlor-, beziehlich bromhaltige Basen übergeben.

Da Comstock und Königs nachgewiesen haben, dass diese Basen schon bei niedrigen Temperaturen dargestellt und unter Abspaltung von Halogenwasserstoff theilweise in die ursprünglichen Alkaloide übergeführt werden können, ist ihre Constitution der natürlichen Alkaloide gewiss sehr ähnlich. Untersuchungen solcher gesättigterer Basen können desshalb auch für die Kenntniss ihrer Muttersubstanzen werthvoll sein, insbesondere, wenn es gelingt, das Halogen durch irgend eine Atomgruppe zu ersetzen, und man die Spaltungsproducte solch eines Derivates mit den Spaltungskörpern vergleicht, welches die Muttersubstanzen geben.

Da ein solcher Austausch des Halogens bei den Chlor- und Bromderivaten bisher nicht gelungen ist und möglicherweise bei Jodderivaten leichter erfolgt, sind im hiesigen Institute die bisher nicht bekannten Jodwasserstoffadditionsproducte der leichter zugänglichen Chinaalkaloide dargestellt worden. Wir theilen in dieser Mittheilung die Erfahrungen mit, die wir beim Chinidin

und Chinin gemacht haben, und schicken unseren Angaben folgende Bemerkung voraus.

Gleichzeitig mit einer vorläufigen Mittheilung über dieses Thema ist von den Herren Lippmann und Fleissner eine Mittheilung über die gleichen Versuche mit dem Chinin,¹ und einige Wochen später eine zweite, das Cinchonin² betreffend, erschienen.

G. Pum³ hat kürzlich gezeigt, dass die von den genannten Autoren über das Cinchonin gemachten Angaben in dem wesentlichsten Theile unrichtig sind, da sie ganz übersehen haben, dass constitutiv nicht 1, sondern 2 Mol. HJ addirt werden; zu demselben Schlusse sind wir beim Chinin gekommen, wie im experimentellen Theile erwähnt werden soll.⁴

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinidin.

Wird wasserfreies Chinidin⁵ mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 erwärmt, die vorher durch Erwärmen mit gelbem Phosphor entfärbt wurde, so löst es sich unter Dunkelgelbfärbung leicht auf und scheidet, nach mehrstündigem Erhitzen in die Kälte gestellt, rothgelbe Tafeln ab, die meist ein Gemenge einer in Kalilauge nicht und einer zweiten in Kalilauge leicht löslichen Substanz sind. Letztere entsteht, wie specielle Versuche nach Zeisel gezeigt haben, unter Abspaltung von Jodmethyl. Eine Trennung, die auf dem verschiedenen Verhalten gegen Alkalien beruht, ist sehr schwierig, da einmal bei derselben Abspaltung von Jodwasserstoff schwer zu vermeiden ist, und weil weiter die kalilaugelösliche Substanz unter Umständen die zweite

¹ Monatshefte für Chemie, XII, Juliheft, 327.

² Berl. Ber., 24, 2827.

³ Monatshefte für Chemie, XII, November, 582.

⁴ Die hier beschriebenen Versuche sind bis auf geringfügige Details vor den Ferien abgeschlossen und von Schubert in einer der Universität Basel im Juli vorgelegten Inauguraldissertation schon beschrieben gewesen. Wir kommen jetzt erst dazu, sie ausführlich zu veröffentlichen, weil wir, nachdem uns im Laufe der Ferien die Arbeit der Herren Lippmann und Fleissner bekannt wurde, versucht haben zu erfahren, wo der Grund der verschiedenen Beobachtungen liegt, was uns aber nicht gelungen ist.

⁵ Das zu diesen Versuchen verwendete Sulfat erwies sich durch die Jodkaliumprobe als rein.

sonst unlösliche mit in Lösung zieht. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist eine Trennung möglich, doch sehr umständlich, weil die Löslichkeitverhältnisse wenig abweichen und beim Aufarbeiten der Mutterlaugen grosse Verluste unvermeidlich sind.

Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen kann man aber nach Gefallen entweder die eine oder die andere Substanz darstellen.

Ausschliesslich die in Kalilauge unlösliche Substanz entsteht, wenn die durch gelindes Erwärmen bewirkte Lösung von Chinidin in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 sofort abgekühlt und im Dunkeln sich selbst überlassen wird. Nach ein bis zwei Tagen sind grosse gelbe Tafeln ausgefallen, deren Menge sich nach weiteren ein bis zwei Tagen nicht mehr vermehrt. Aus sechs Theilen Chinidin erhält man so 7—8 Theile des Salzes, das mit absolutem Alkohol gewaschen und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus 50%igem Alkohol völlig rein erhalten wird.

Ausschliesslich die in Kalilauge leicht lösliche Verbindung entsteht, wenn man unter Beibehaltung der angegebenen Verhältnisse etwa 3 Stunden im Wasserbad erhitzt.

Die Verbindung ist nach dem Erkalten zum grössten Theile ausgefallen, beim theilweisen Abdestilliren der Mutterlauge im Vacuum fällt ein weiterer Theil aus. Die Ausbeute ist dann fast quantitativ. Die Substanz krystallisirt häufig in eben denselben grossen Tafeln wie die alkaliunlösliche, mitunter aber auch, besonders aus concentrirterer Lösung, in Nadeln. Sie wird zur Reindarstellung ebenso behandelt wie die früher erwähnte.

Die beiden erwähnten Substanzen enthalten direct auskrystallisirt unter allen Umständen eine jodärmere Verbindung, wahrscheinlich saures jodwasserstoffsäures Chinidin beigemischt, welches in Jodwasserstoffsäure schwer löslich ist, das beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol aber entfernt wird.¹ Das in Kalilauge unlösliche Salz schmilzt bei 230°

¹ Beide sind in absolutem Alkohol sehr schwer, noch schwerer in Wasser, nicht in Äther, aber relativ leicht in 50%igem Alkohol löslich, zumal in der Hitze.

Zur Analyse wurde das Salz im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet.

1. 0·1501 g gaben 0·1856 g CO_2 und 0·0532 g H_2O .
2. 0·2320 g gaben 0·2300 g AgJ.
3. 0·1690 g gaben 0·2076 g CO_2 und 0·0576 g H_2O .
4. 0·2144 g gaben 0·2130 g AgJ.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$
	1.	2.	3.	4.	
C	33·72	—	33·56	—	33·90
H	3·94	—	3·79	—	3·51
J.	—	53·71	—	53·71	53·81

Analyse 1 und 2 ist mit einem durch Erhitzen, Analyse 3 und 4 mit einem in der Kälte ausgefallenen Product ausgeführt.

Das in Kalilauge lösliche Salz unterscheidet sich von dem in Kalilauge unlöslichen, abgesehen von der Zusammensetzung, im Wesentlichen bloss im Schmelzpunkt, der nicht scharf bei 252° liegt.

Die folgenden Analysen sind mit wiederholt umkrystallisirten Präparaten getrennter Darstellungen, und zwar mit den schwerlöslichen Fractionen, sowie mit solchen aus den alkoholischen und den sauren Mutterlaugen ausgeführt. Die Salze wurden im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet.

1. 0·1578 g gaben 0·1906 g CO_2 und 0·0563 g H_2O .
2. 0·1865 g gaben 0·2278 g CO_2 und 0·0661 g H_2O .
3. 0·1758 g gaben 0·2133 g CO_2 und 0·0659 g H_2O .
4. 0·1937 g gaben 0·1915 g AgJ.
5. 0·2201 g gaben 0·2210 g AgJ.
6. 0·1882 g verbrauchten $8\cdot15\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. $AgNO_3$.
7. 0·2013 g gaben 0·2009 g AgJ.
8. 0·2110 g gaben 0·2112 g AgJ.

	Gefunden							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C	33·58	33·31	33·09	—	—	—	—	—
H	3·97	3·93	4·17	—	—	—	—	—
J.	—	—	—	53·56	54·40	54·80	54·07	54·23

Berechnet für
 $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$

C	32·85
H	3·60
J.	54·90

Der Jodgehalt ist bei beiden Verbindungen constant zu niedrig; der Kohlenstoffgehalt dafür zu hoch gefunden worden, doch kann trotzdem über die Zusammensetzung des Salzes kein Zweifel obwalten. Beide entstehen aus dem Chinidin unter Aufnahme von 3 Mol. JH, die in Kalilauge lösliche, unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl, beide sind in ihrer Zusammensetzung den durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure dargestellten additionellen Verbindungen analog.

Sie unterscheiden sich aber von letzteren dadurch, dass sie mit Alkalien oder Ammoniak in der Kälte, aber auch bei gelindem Erwärmen zerlegt, derart Basen liefern, dass bloss 1 Mol. Jodwasserstoff abgespalten wird und 2 Mol. in fester Verbindung bleiben, während bei den Chlor- und Bromverbindungen der Chinaalkaloide gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Am leichtesten entstehen die Basen, wenn die feingeriebenen Salze in Alkohol suspendirt und ungefähr die berechnete Menge alkoholisches Ammoniak zugeführt wird. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Schütteln ist das gelbe Salzpulver verschwunden und in Lösung gegangen. Bei weiterem Schütteln scheiden sich weisse Nadelchen ab, die sich in kurzer Zeit stark vermehren, bis schliesslich der ganze Kolbeninhalt völlig weiss und dickbreiig geworden ist. Durch Waschen mit absolutem Alkohol, in welchem die Basen sehr schwer löslich sind, kann das gebildete Jodammonium entfernt werden, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Basen rein.

In den jodammoniumhaltigen Mutterlaugen der alkaliunlöslichen Verbindung ist eine in Alkohol leicht lösliche Base vorhanden, die auf Zusatz von Wasser ausfällt und ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat gibt, während das alkoholunlösliche Hauptproduct ein schwer lösliches Chlorhydrat bildet. Da die Lösungen aber immer beim Stehen immer wieder das schwer lösliche Chlorhydrat der alkoholschwerlöslichen Base abschieden, war eine genaue Untersuchung des Nebenproductes unmöglich.

Die aus den salzartigen Verbindungen $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ und $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$ abgeschiedenen Basen haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$, sie sind also additionelle Verbindungen von 2 Mol. Jodwasserstoff. Sie sind beide in Wasser so gut wie nicht, sehr schwer in absolutem Alkohol,

relativ leicht in 50%igen Alkohol, besonders in der Hitze löslich, die methylärmeren auch in Kalilauge und stark überschüssigem Ammoniak mit gelber Farbe. Die verdünnte alkoholische Mutterlauge, sehr vorsichtig eingedunstet, liefert neue und mit den früheren Krystallisationen identische Fractionen.

Die Verbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ schmilzt bei 218—220° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei etwa 228°, die kalilauge-lösliche nahezu bei derselben Temperatur. Am Lichte bräunen sie sich, die kalilauge-lösliche Verbindung leichter als die kalilaugeunlösliche.

Die Basen wurden vor der Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Beide gaben, mit mehr Chlorwasser geschüttelt als zur Bindung des erstabgeschiedenen Jods nothwendig ist und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, die dem Chinidin eigenthümliche Grünfärbung.

Base $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$ (Dihydrojodechinidin).

1. 0.1773 g gaben 0.2665 g CO_2 und 0.0706 g H_2O .
2. 0.1545 g gaben 0.2326 g CO_2 und 0.0669 g H_2O .
3. 0.1707 g gaben 0.2578 g CO_2 und 0.0730 g H_2O .
4. 0.1284 g gaben 0.1035 g AgJ.
5. 0.2168 g gaben 0.1738 g AgJ.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$
	1	2	3	4	
C	...40.99	41.05	41.19	—	41.39
H	4.42	4.81	4.75	—	4.48
J	—	—	—	43.64	43.43

Base $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2J_3$ (Dihydrojodapochinidin).

1. 0.1620 g gaben 0.2385 g CO_2 und 0.0627 g H_2O .
2. 0.1581 g gaben 0.2377 g CO_2 und 0.0693 g H_2O .
3. 0.1774 g gaben 0.2641 g CO_2 und 0.0726 g H_2O .
4. 0.2003 g gaben 0.1631 g AgJ.
5. 0.2260 g gaben 0.1824 g AgJ.
6. 0.2050 g gaben 0.1644 g AgJ.
7. 0.2673 g gaben 0.2143 g AgJ.
8. 0.2095 g gaben 0.1692 g AgJ.
9. 0.2315 g gaben 0.1859 g AgJ.

Chinin und Jodwasserstoff.

		Gefunden								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
C		40·15	41·00	40·60	—	—	—	—	—	—
H		4·30	4·80	4·55	—	—	—	—	—	—
J		—	—	—	44·11	43·73	43·45	43·43	43·75	43·50
		Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O_2J_2$								
		C 40·29								
		H 4·24								
		J 44·85								

Die letztangeführten Analysen haben, trotzdem verschiedene Fractionen verwendet wurden und die Basen oft drei- bis viermal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurden, im Kohlenstoff zu hohe und im Jod zu niedrige Zahlen ergeben, was auf eine Zersetzung der Base beim Umkrystallisiren schliessen lässt. Für solche spricht auch, dass die verdünnt alkoholischen Mutterlauge nach der Concentration fast immer freie Jodwasserstoffsäure enthalten.

Salze der Base $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ (Dihydrojodchinidin) Oxalat. Wird die Base in Alkohol gelöst und mit der für 1, bezüglich $\frac{1}{2}$ Molekül berechneten Menge alkoholischer Oxalsäurelösung vermischt, so fällt in beiden Fällen nach einigem Stehen reichlich ein gelbes Krystallpulver aus, bestehend aus mikroskopischen Nadelchen, das durch Waschen mit verdünntem Weingeist von der meist gefärbten Mutterlauge befreit werden kann.

Die Substanz ist in beiden Fällen im Aussehen, Löslichkeit und Zusammensetzung gleich und das neutrale Oxalat.

1. 0·1829 g gaben 0·1453 g AgJ.
2. 0·2000 g gaben 0·1502 g AgJ.

		Gefunden		Berechnet für	
		1	2	$(C_{21}H_{26}N_2O_2J_2)_2C_2H_2O_4$	$(C_{20}H_{26}N_2O_2J_2)C_2H_2O_4$
J.		40·70	40·67	40·64	37·91

Die Base vermag deshalb „saure“ Salze nicht zu liefern.

Chlorhydrat. Wird die in verdünntem Alkohol suspendirte Base mit verdünnter Salzsäure versetzt, so geht bei gelindem

Erhitzen alles in Lösung und nach dem Erkalten scheiden sich schwefelgelbe Krystallkörner ab, die in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

0·2196 g gaben 0·2126 g AgCl+AgJ und dann noch 0·0012 g Silberasche die erste Menge gab 0·1116 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2HCl$
Cl	5·40	5·76
J	40·96	41·20

Da auch das Chlor des Salzes leicht mit Silbersalz reagirt, ist sicher, dass keine Umlagerung eingetreten ist und die isomere Verbindung $(C_{20}H_{26}N_2ClJ)HJ$ nicht vorliegen kann.

Salze der Base $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$.

Das Chlorhydrat wird wie oben erwähnt dargestellt und krystallisirt in lichtgelben Nadeln.

0·1663 g gaben 0·2294 g CO_2 und 0·0654 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2, HCl$
C	37·67	37·84
H	4·37	4·15

Nitrat. Es bildet, ähnlich wie das Chlorhydrat dargestellt, grosse gelbe Krystallkörner.

0·1800 g exsiccatorrockener Substanz gaben 0·2386 g CO_2 und 0·0709 g H_2O .
0·2075 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0·1375 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot HNO_3$
C	36·15	36·15
H	4·37	3·97
J.	35·99	40·38

Trotzdem weder beim Umkrystallisiren noch bei der Darstellung Abspaltung von freiem Jod wahrzunehmen war, muss eine solche, wie aus dem zu geringen Jodgehalt hervorgeht, eingetreten sein.

0·1704 g des Chlorplatinats bei 110° getrocknet gaben 0·2004 g CO₂,
0·0580 g H₂O und 0·0455 g Pt.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂
C	32·07	31·71
H	3·78	3·34
Pt	26·70	27·00

Erhitzen des in Kalilauge löslichen Salzes C₁₉H₂₂N₂O₂(HJ)₃ mit Anilin.

Wird das Salz mit der dreifachen Menge Anilin verrieben, so löst es sich bald auf. Beim Erwärmen der gelblichen Lösung tritt, gleichgiltig ob längere Zeit auf 100° oder kürzere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wird, Braunfärbung ein. Die erhitzte Masse ist ein Gemenge des beschriebenen Dihydrojodides C₁₉H₂₂N₂O₂(HJ)₂, einer zweiten amorphen jodhaltigen Base und nach längerem Erhitzen einer jodfreien Base C₁₉H₂₂N₂O₂.

Wird nach kurzem Erwärmen auf 100° der Überschuss von Anilin durch Wasserdampf entfernt, so bleibt im Kolben neben einer sauren wässerigen Flüssigkeit ein Öl zurück, das mitunter von selbst, in der Regel erst beim Anrühren mit Alkohol weisse Krystalle abscheidet, die aus verdünntem Alkohol in rein weisser Farbe und auch von etwas anderem Aussehen als das stets gelblich erhaltene Dihydrojodid C₁₉H₂₂N₂O₂(HJ)₂ krystallisieren. Wie die Analyse und ihr sonstiges Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure etc. zeigen, sind aber beide Körper identisch.

0·1236 g der exsiccatorrockenen Verbindung gaben 0·1824 g CO₂ und 0·0505 g H₂O.

0·1830 g der exsiccatorrockenen Verbindung gaben 0·1463 g J.¹

0·1158 g exsiccatorrockene Verbindung gaben 5·6 cm³ N bei 265° C. und 730 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (HJ) ₂
C	40·25	40·28
H	4·54	4·24
J	43·31	44·88
N	5·15	4·95

¹ Zur Jodbestimmung wurde wegen Mangel an Material die aus den Mutterlaugen gewonnene Substanz, die sich beim Trocknen bräunlich gefärbt hatte, verwendet.

Bei längerem Erhitzen mit Anilin (bis 6 Stunden) im Wasserbad fällt die Base $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$ nicht mehr aus.

Das ausgefallene Öl krystallisirt dann unter keiner Bedingung. Wird mit kohlensaurem Natron zersetzt und mit Äther geschüttelt, so löst sich alles auf und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig Salzsäure fällt nur eine kleine Menge des früher beschriebenen Salzes $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2HCl$ aus. Wird nun dem Äther durch Schütteln mit überschüssiger Salzsäure die aufgenommene Base (Hauptmenge) entzogen und die salzsaure Lösung fractionell mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man die ersten Niederschläge dunkel, die späteren reingelb und jodfrei; sie haben die grösste Ähnlichkeit mit der früher erwähnten amorphen Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Aus dem reinsten Antheile wurde durch fractionelles Fällen mit Platinchlorid das Platinsalz dargestellt.

0·1557 g der bei 100° getrockneten, sich hiebei graubraun färbenden Verbindung gaben 0·1791 g CO_2 , 0·0340 g H_2O und 0·0405 g Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$
C	31·37	31·71
H	3·85	3·34
Pt.	26·01	27·00

Die wässerigen Flüssigkeiten, die beim Abdestilliren des Anilins mit Wasserdämpfen über der öligen Flüssigkeit blieben, enthielten vorwiegend jodwasserstoffsäures Anilin und das Salz einer ätherunlöslichen jodhaltigen amorphen Base.

Ein Ersatz des Jodes durch einen Anilinrest ist demnach nicht gelungen.

Um festzustellen, ob die bei niederen Temperaturen entstandenen additionellen Verbindungen bei höherer Temperatur sich umlagern, haben wir die

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Salz $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$

untersucht. 5 g dieses wurden mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 und 2 g amorphen Phosphor 5 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr im oberen

Theil Phosphoniumjodid, im unteren neben wenig unverändertem Phosphor ein schön gelbes Krystallpulver. Letzteres wurde abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 250—251° schmolzen.

0·1674 g gaben 0·2017 g CO₂ und 0·0614 g H₂O.

0·2497 g gaben 0·2533 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (HJ) ₃
C	32·86	32·55
H	4·07	3·61
J	54·96	54·90

Die aus diesem Salze mit alkoholischem Ammoniak abgetrennte Base ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220°

Sowohl das Salz als die diesem zu Grunde liegende Base zeigen demnach im Schmelzpunkt keinen Unterschied von dem Ausgangsmaterial, was darauf schliessen lässt, dass eine Umlagerung nicht eingetreten ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 auf Chinin.

Das zu diesen Versuchen verwendete wasserfreie Chinin erhält man am einfachsten derart, dass käufliches Sulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei gerührt und mit überschüssigem Ammoniak vermischt wird. Nach etwa eintägigem Stehen ist in der Regel das ganze Salz zerlegt.¹ Die mit Wasser sorgfältig gewaschene Base wird zunächst auf porösen Ziegeln, dann einige Stunden bei etwa 40—50°, dann erst bei 120° getrocknet. Unter diesen Umständen erhält man ein feines, leicht zerreibliches Pulver, während die Masse fest zusammenbackt, wenn man direct bei höherer Temperatur trocknet. Die Jodwasserstoffsäure ist wie bei den Versuchen mit Chinidin durch Erwärmen mit gelbem Phosphor entfärbt worden.

¹ In derselben Weise kann man aus dem Chinidinsulfat die freie Base abscheiden.

Wird Chinin mit der zehnfachen Menge der Säure vom spec. Gew. 1·7 übergossen, so löst sich beim Umschütteln unter Selbsterwärmung alles leicht auf. Die röthlichgelbe Flüssigkeit scheidet, im Wasserbade erhitzt, bald ein gelbes Krystallmehl ab, dessen Menge nach 1—1½ stündigem Erhitzen sich nicht mehr vermehrt. Von den Krystallen wird dann abgesaugt und die Krystalle durch Waschen mit starkem Alkohol von der anhängenden Jodwasserstoffsäure befreit, damit beim Trocknen nicht Dunkel-färbung eintritt.

Die abgesaugten sauren Mutterlaugen, im Vacuum abdestillirt, scheiden neue Krystallisationen ab.

Im Durchschnitt geben 20 Theile Chinin 30 Theile der ersten und dann noch etwa 5 Theile der folgenden Krystallisationen.

Die gelbe Verbindung ist in Wasser auch beim Kochen nur sehr schwer, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Äther und Alkalien, ziemlich leicht in heissem 50^o/₁₀₀ igen Alkohol löslich, aus welchem sie beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirt. Auch aus heissem Aceton kann sie umkrystallisirt werden.

Im reinsten Zustand bildet sie hellgelbe unregelmässige Krystalle von undentlich tafelförmigem Aussehen. Beim Erhitzen tritt allmählig Bräunung, bei 228—230° Schmelzen unter starker Gasentwicklung ein.

Erhitzt man Chinin ebensolange als erwähnt mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·9, so entsteht dasselbe Product, neben demselben aber noch eine in Kalilauge lösliche Verbindung, die in Alkohol viel leichter löslich, beim Umkrystallisiren desshalb in die Mutterlauge übergeht.

Zur Analyse wurde im Vacuum über H₂SO₄ getrocknet. Ein irgend erheblicher Gewichtsverlust war dabei nicht zu beobachten.

1. 0·1436 g gaben 0·1802 g CO₂ und 0·0523 g H₂O.
2. 0·1628 g gaben 0·2027 g CO₂ und 0·0536 g H₂O.
3. 0·2335 g gaben 0·2297 g AgJ.
4. 0·1930 g gaben 0·1909 g AgJ.
5. 0·2063 g gaben 0·2040 g AgJ.
6. 0·2319 g gaben 0·2305 g AgJ.

	Gefunden						Berechnet für
	1	2	3	4	5	6	$C_{20}H_{24}N_2O_2(IIJ)_3$
C	34·22	33·96	—	—	—	—	33·91
H	4·04	3·65	—	—	—	—	3·81
J	—	—	53·64	53·59	53·52	53·85	53·79

Die Jodbestimmungen geschahen derart, dass die feingeriebene Substanz mit wenig lauem Wasser, dann mit überschüssiger Silbernitratlösung übergossen, verdünnte Salpetersäure hinzugefügt und dann unter Umrühren erwärmt wurde, bis alles Trijodid verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde noch etwa eine Stunde bis zur vollständigen Klärung am Wasserbad erhitzt und dann noch heiss mit schwefliger Säure vermischt. Nach etwa einstündigem Stehen wurde filtrirt. Mitunter schied sich nach dem Zusatz von schwefliger Säure aus der Flüssigkeit metallisches Silber ab, welches durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht wurde. Specielle Versuche ergaben, dass man in dieser einfachen Weise dieselben Zahlen erhält, als beim Glühen mit chlorfreiem Kalk.¹ Die erhaltene Verbindung ist nach ihrer Zusammensetzung den durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Chinin erhaltenen Substanzen ganz analog.

Wird das feingepulverte gelbe Salz mit dem doppelten Gewicht absoluten Alkoholes übergossen und auf je 1 Molekül desselben etwas mehr als 2 Moleküle Ammoniak in alkoholischer Lösung zugefügt, so löst sich das Salz beim Schütteln leicht auf und die anfänglich dunkelgelbe Lösung wird nach kurzer Zeit lichtgelb. Auf Zusatz von Wasser fällt ein nahezu weisses Harz aus, das nach kurzer Zeit erstarrt. Wird umgekehrt in Wasser eingetragen, so erhält man eine flockige Abscheidung. Wird von dem Ausgefallenen rasch filtrirt, so scheiden sich mitunter nach längerem Stehen feine seidenweiche Nadeln ab, die jodhaltig sind, in Folge dessen mit der Hauptfällung identisch sein dürften. Versuche, durch passende Änderung der Bedingungen grössere Mengen der Nadeln zu erhalten, sind ohne Erfolg geblieben.

¹ In derselben Art sind die beim „Chinidin“ mitgetheilten Jodbestimmungen ausgeführt.

Die Base ist behufs Analyse über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet worden.

1. 0·1670 g gaben 0·3216 g CO₂ und 0·0849 g H₂O.
2. 0·1510 g gaben 0·0831 g Ag J.
3. 0·2050 g gaben 0·1130 g Ag J.
4. 0·2310 g gaben 0·1179 g Ag J.
5. 0·2187 g gaben 0·1134 g Ag J.
6. 0·2276 g gaben 0·1309 g Ag J.
7. 0·2427 g gaben 0·1301 g Ag J.

	Gefunden						
	1	2	4	5	6	7	
C	52·52	—	—	—	—	—	—
H	5·53	—	—	—	—	—	—
J	—	29·81	29·86	27·65	28·90	31·16	29·04
		Berechnet für C ₂₀ H ₂₅ N ₂ O ₂ J		Berechnet für C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ J ₂			
C		53·14		41·39			
H		5·54		4·48			
J		28·03		41·37			

Die ausgeführten Analysen mit Material getrennter Darstellung und mit verschiedenen Fractionen entsprechen am besten der Formel C₂₀H₂₅N₂O₂J, sie weichen aber doch nicht unwesentlich ab. Dies war auch dann wahrzunehmen, als für die Darstellung der Base das gelbe Additionsproduct jedesmal durch Analysen controllirt wurde und scharfe Zahlen gab.

Dies war nach den Erfahrungen, die bisher bei der Addition von Chlor- und Bromwasserstoffsäure an Chinin gemacht wurden, unverständlich, da die vorher beschriebenen Versuche mit dem Chinidin damals noch nicht ausgeführt waren, deren Resultate und später zu beschreibende Versuche machten es aber endlich zweifellos, dass die jodhaltige Base ein Gemenge zweier Substanzen, und zwar von überwiegend C₂₀H₂₅N₂O₂J und wenig C₂₀H₂₆N₂O₂J₂, und dass demzufolge auch das ursprüngliche gelbe Additionsproduct ein Gemenge zweier Salze C₂₀H₂₅N₂O₂J + 2HJ und C₂₀H₂₆N₂O₂J₂ + HJ ist.

Die Base, frisch gefällt, ist rein weiss, in absolutem Alkohol leicht, in verdünntem schwierig, schwer in Äther löslich. Beim

Verdunsten der Lösungen sind hie und da Spuren von Krystallisation wahrzunehmen gewesen. Die Base schmilzt unter Bräunung bei 155—160°, ihre Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt deutlich blau und liefert mit Chlorwasser versetzt anfangs eine braune Fällung, die bei erneuertem Zusatz von Chlorwasser entfärbt und endlich gelöst wird. Auf Zusatz von Ammoniak tritt dann bräunlichgelbe Fällung, nicht aber die Grünfärbung wie beim Chinin auf. Diese wird aber hervorgebracht, wenn die Base mit Chlorwasser geschüttelt, dann verdünnte Schwefelsäure und schliesslich Ammoniak zugefügt wird.

Lippmann und Fleissner¹ haben die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ durch Umkrystallisiren nicht gereinigt, in Folge dessen auch einen weniger glatten Schmelzpunkt gefunden.

Mit der aus dem Salz durch Ammoniak abgeschiedenen Base haben sie bloss eine Jodbestimmung ausgeführt, und es ist ihnen desshalb entgangen, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure nicht so glatt verläuft wie sie annehmen.

Die von den genannten Autoren beschriebene Reinigung der Base, d. i. Fällung der Benzollösung durch Ligroin, hat uns kein krystallisirtes Product geliefert und die verschiedenen Fällungen schmolzen viel niedriger wie die durch Ammoniak ausgefällte Substanz.

Der allgemein anwendbare Weg, schwer trennbare Basen durch Verwandlung in Salze zu scheiden und rein zu erhalten, erwies sich unausführbar. Erstens krystallisiren die meisten Salze sehr schwierig, und nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen konnten wir das Oxalat und das Nitrat krystallisirt erhalten.

Das erste fällt auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure zur ätherischen Lösung der Base (Jodgehalt 28·92%) als Krystallpulver aus, das aus sehr verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisirt gelbliche mikroskopische Prismen bildet.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt.

0·1675 g gaben 0·0940 g AgJ.

0·1398 g gaben 0·2255g CO₂ und 0·0575 g H₂O.

¹ Monatshefte für Chemie, XII, 327.

Und trotzdem liegt die Sache anders. Mit Ammoniak zersetzt gab das Nitrat eine Base, die im Vacuum getrocknet einen sehr geringen Jodgehalt zeigte.

0·2174 g gaben 0·0573 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}JN_2O_2$
J.	13·18	28·03

Der zersetzende Einfluss des Umkrystallisirens liess sich direct dadurch nachweisen, dass aus den Mutterlaugen des Nitrates in bemerkenswerther Menge eine jodfreie Base isolirt werden konnte, die weder mit Chinin noch mit dem von Lippmann und Fleissner beschriebenen Isochinin identisch ist und über die bei einer anderen Gelegenheit berichtet wird.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96.

Wird Chinin mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 länger als früher beschrieben oder mit concentrirterer Jodwasserstoffsäure erhitzt, so mischt sich der früher beschriebenen Krystallisation eine in Kalilauge lösliches Product bei.

Die Methoxylbestimmung ergab, dass bei dreistündigem Erhitzen im Wasserbade von Chinin mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 1·14% Methoxyl, bei ebenso langem Erhitzen mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 8·25% Methoxyl abgegeben worden, während Chinin 9·57% Methoxyl im Ganzen liefern kann.

Um das in Kalilauge lösliche Product möglichst frei von dem in Kalilauge unlöslichen zu erhalten, erhitzt man Chinin mit der zwölffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure etwa drei Stunden. Die anfänglich entstandene Abscheidung ist nach etwa einer Stunde völlig in Lösung gegangen. In der Regel fällt dann später so gut wie nichts aus. Die Jodwasserstoffsäure wird dann gleich im Vacuum auf etwa die Hälfte abdestillirt. Aus 20 g Chinin werden derart als erste Krystallisation 37 g und nach weiterem Einengen im Vacuum noch 5 g erhalten. Die Verbindung ist im Ansehen von der früher beschriebenen $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ so gut wie nicht zu unterscheiden, bloss etwas satter gelb gefärbt

und in verdünntem wie absolutem Alkohol leichter löslich. Sie scheidet sich aus den Lösungsmitteln sehr gerne ölig ab und kann sicher nur derart wieder in Krystallen erhalten werden, wenn die Lösung in wenig heissem 50⁰/₁₀ igem Alkohol mit etwa dem halben Volumen concentrirter farbloser Jodwasserstoffsäure vermischt wird. Dampft man dann ein bis sich eine Salzkruste absetzt, so erstarrt das Ganze beim Erkalten vollständig zu einem Krystallbrei. Beigemischte ölige Theile kann man durch Verrühren mit etwas Alkohol leicht in Lösung bringen. Auch dieses Salz muss, um Nachdunkeln zu vermeiden, durch Waschen mit absolutem Alkohol von anhängender Jodwasserstoffsäure möglichst befreit werden. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 235—238°, also höher als bei dem in Kalilauge unlöslichen Salz.

Zur Analyse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Gewichtsverlust war auch hier so gut wie Null.

1. 0·1537 g gaben 0·1874 g CO₂ und 0·0561 g H₂O.
2. 0·1800 g gaben 0·2167 g CO₂ und 0·0632 g H₂O.
3. 0·2137 g gaben 0·2164 g AgJ.
4. 0·2306 g gaben 0·2290 g AgJ.

	Gefunden				Berechnet
	1	2	3	4	
C	32·83	32·83	—	—	32·85
H	4·0	3·90	—	—	3·60
J	—	—	54·86	54·26	54·90

Dieses Salz ist demnach aus Chinin durch Aufnahme von 3 Molekülen Jodwasserstoffsäure bei gleichzeitiger Abspaltung von Methyl entstanden. Für letztere Veränderung sind neben den Analysen auch die Löslichkeit in Kalilauge und die Methoxylbestimmungen beweisend. In Bezug auf die Löslichkeit in Kalilauge sei bemerkt, dass überschüssige concentrirte Kalilauge wieder ausfällt. Dasselbe gilt auch von den andern in dieser Mittheilung beschriebenen kalilaugelöslichen Verbindungen.

Gegen Alkalien verhält es sich aber anders als das Salz C₂₀H₂₄N₂O₂(HJ)₃, indem es weniger Jodwasserstoffsäure abspaltet.

Wird es mit dem gleichen Volumen Alkohol und der 2 Molekülen entsprechender Menge von alkoholischem Ammoniak übergossen, so löst es sich beim Umrühren auf. Die gelbe Lösung

scheidet mitunter freiwillig ein undeutlich krystallinisches Pulver von sehr schwach gelblicher Farbe ab, meist aber erst auf Zusatz von Wasser. Beide Producte sind analysirt worden. Die Analysen 1, 2, 3 sind mit der auskrystallisirten, 4, 5 mit der durch Wasser gefällten Substanz durchgeführt.

1. 0·1513 g gaben 0·2278 g CO₂ und 0·0747 g H₂O.
2. 0·1759 g gaben 0·2627 g CO₂ und 0·0832 g H₂O.
3. 0·2357 g gaben 0·1840 g AgJ.
4. 0·1664 g gaben 0·2670 g CO₂ und 0·0787 g H₂O.
5. 0·2410 g gaben 0·1774 g AgJ.

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	41·06	40·74	—	43·76	—
H	5·48	5·25	—	5·25	—
J	—	—	39·88	—	42·29

	Berechnet für	
	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (HJ) ₂	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (HJ)
C	40·28	52·05
H	4·24	5·25
J	44·88	29·00

Obschon die Zahlen auch hier nicht scharf stimmen und besonders im Jodwasserstoffgehalt auffallend abweichen, ist doch sicher, dass aus dem Salze vorwiegend die Base C₁₉H₂₂N₂O₂(HJ)₂ und dann nur in untergeordnetem Masse die Base C₁₉H₂₂N₂O₂HJ abgespalten worden ist, wesshalb auch die gelbe salzartige Verbindung ein Gemisch zweier Salze sein muss, welchen die näheren Formeln C₁₉H₂₃N₂O₂J·(HJ)₂ und C₁₉H₂₄N₂O₂J₂·HJ zukommen.

Die in wenig Alkohol gelöste Base, mit alkoholischer Oxalsäurelösung vermischt, scheidet allmähig eine kleine Menge eines körnigkrystallinischen Pulvers ab, das in Alkohol und Wasser, auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt dieser hellgelben Verbindung liegt bei 187° im lufttrockenen Zustand. Zur Analyse wurde das Salz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

- *1. 0·1459 g gaben 0·2433 g CO₂ und 0·0650 g H₂O.
- **2. 0·1688 g gaben 0·2832 g CO₂ und 0·0734 g H₂O.
- *3. 0·2016 g gaben 0·0900 g J.
- **4. 0·2578 g gaben 0·1121 g J.
5. 0·1422 g gaben 0·2386 g CO₂ und 0·0631 g H₂O.

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	45·49	45·76	—	—	45·76
H	4·95	4·83	—	—	4·93
J	—	—	24·61	23·56	—

	Berechnet für	
	$(C_{19}H_{23}N_2O_2J)(COOH)_2$	$(C_{19}H_{24}N_2O_2J_2)_2C_2H_2O_4$
C	47·72	38·15
H	4·74	4·09
J	21·82	41·47

Die erhaltenen Zahlen stimmen näher zu jenen, die sich für das Oxalat der Base $C_{19}H_{23}N_2O_2J$, also jener die in kleinerer Menge vorhanden ist, berechnen.¹

Die alkoholische Mutterlauge, welche die Hauptmenge des Salzes enthalten muss, direct oder durch Überführung in ein anderes Salz zum Krystallisiren zu bringen, gelang nicht. Es sei bloss erwähnt, dass manche dieser Salze in Wasser sehr schwer löslich sind, so das Nitrat.

Lippmann und Fleissner behaupten, dass sie eine Base $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ erhalten haben, als sie das Hydrojodchininjodhydrat mit rauchender, bei 0° gesättigter Säure unter Druck einige Stunden bei 100° erhitzt haben, also unter Bedingungen, die eine Addition von Jodwasserstoff mehr begünstigen, als die wir eingehalten haben.

Diese Angaben sind uns unverständlich, umso mehr, als alle Bemühungen unter anderen Umständen eine Base der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ zu erhalten, fruchtlos waren.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die jodhaltigen Basen aus Chinin.

Beim Erhitzen von dem Trijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure auf 150° gingen die

¹ Ob nicht etwa anstatt Trennung eine Zersetzung unter Jodwasserstoffentwicklung stattgefunden hat, konnten wir nicht prüfen, da, als wir die früher beim Nitrat beschriebenen Erfahrungen machten, das Oxalat schon verbraucht war.

Röhren stets in Trümmer. Mit Erfolg liess sich dafür die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$ mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 und 2 g amorphen Phosphor vier Stunden auf 160° erhitzen.

Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten fast farblos und enthielt ausser dem zugesetzten Phosphor keine feste Substanz. Am oberen Rohrtheile hatte sich Phosphoniumjodid abgeschieden.

Die durch Glaswolle filtrirte Flüssigkeit schied mit Wasser verdünnt nichts ab und hinterliess im Vacuum abdestillirt eine braune Masse, die sich in Wasser bis auf nur geringe harzige Abscheidung leicht löste. Die klare Flüssigkeit, fractionell mit kohlensaurem Natron gefüllt, liefert hauptsächlich nicht krystallisirende gelbe Öle, die alle stark jodhaltig sind. Sicher ist, dass die ursprüngliche Verbindung nicht mehr vorhanden ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Umlagerung erfahren hat, während beim Chinidin eine solche nicht zu beobachten war.

Bei Behandlung verschiedener Bromwasserstoffadditionsproducte der Chinabasen mit Ätzkali hat Königs jedesmal Abspaltung von Bromwasserstoff beobachtet. Die Jodwasserstoffadditionsproducte des Chinins verhalten sich nicht anders wie Lippmann und Fleissner schon mitgetheilt haben. Ammoniak wirkt sehr schwierig ein; so hatte das kalilaugeunlösliche Gemisch von $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$ und $C_{20}H_{25}JN_2O_2$ nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Ammoniak bloss 2% des Jodgehaltes verloren.

Die Angaben von Lippmann und Fleissner können wir bestätigen, soweit sie die Regenerirung von Chinin betreffen. Neben diesem entstehen aber drei andere Basen, von denen Lippmann und Fleissner nichts erwähnen, und das was von den genannten Chemikern als Isochinin beschrieben wird, ist gewiss ein Gemisch gewesen.

Die Trennung der durch Kochen mit Ätzkalilösung aus den jodhaltigen Basen entstehenden jodfreien Alkaloiden ist sehr umständlich und erst nach vielen Versuchen gelungen. Sie wird demnächst mitgetheilt werden.

Für heute sei bemerkt, dass auch die „Apobase“ $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$ mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, mehrere schwierig trennbare Basen liefert.

Bemerkenswerth ist, dass Silbernitrat ganz so wirkt wie Kalilauge, nur mit dem Unterschiede, dass das Mengenverhältniss der entstandenen jodfreien Basen anders ist.

Auch Silberbenzoat verändert in derselben Art und selbst in alkoholischer Lösung. Specielle quantitative Versuche haben gezeigt, dass unmittelbar Benzoësäure abgespalten wird, also nicht etwa intermediär Benzoësäureester entstehen.

Das wesentlichste Ergebniss dieser Mittheilung ist, dass Chinin und Chinidin, die bloss ein Molekül Chlor- und Bromwasserstoff ins Molekül aufnehmen können, zwei Moleküle JH zu binden vermögen mit dem bemerkenswerthen Unterschied, dass Chinidin unmittelbar zwei Moleküle bindet, Chinin bei mässiger Einwirkung vorwiegend eines, das zweite erst bei energischerer Behandlung.

Wie G. Neumann im hiesigen Institute festgestellt hat, schliesst sich das dem Chinin ähnliche Cinchonidin auch in dieser Beziehung an dasselbe an, und G. Pum hat kürzlich gezeigt, dass das Cinchonin wieder dasselbe Verhalten zeigt wie das Chinidin.

Um festzustellen, ob diese Addition von Jodwasserstoff am Chinolinreste der Alkaloide anzunehmen sei, wurde Chinolin und Chinanisol (Methyläther des *p*-Oxichinolins) je drei Stunden mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1·96, also genau so erhitzt wie bei den beschriebenen Versuchen die Alkaloide. Nachdem die Jodwasserstoffsäure im Vacuum abdestillirt war, blieben in beiden Fällen gut krystallisirende Jodhydrate zurück, die mit Soda zerlegt, vollständig jodfreie Basen abgeschieden, die sich als reines Chinolin, beziehlich *p*-Oxychinolin erwiesen. Da derart eine Anlagerung nicht stattfindet, so liegt nicht die geringste Wahrscheinlichkeit vor, dass die Chinaalkaloide die zwei Moleküle JH im Chinolinring aufnehmen. Die Addition muss desshalb in der sogenannten zweiten Hälfte stattfinden.

Selbst bei der geläufigen Annahme, dass das zweifellos in allen vier der genannten Alkaloide in der zweiten Hälfte gelagerte Sauerstoffatom als Hydroxyl gebunden sei, lässt sich nicht erklären, wie zwei Moleküle HJ additionell aufgenommen werden sollten, wenn man annimmt, die „zweite“ Hälfte der Alkaloide

sei ein reducirter Chinolinring, denn für einen solchen ist rechnungsmässig nicht mehr wie eine Doppelbindung möglich, die Aufnahme des zweiten Moleküls HJ aber durch eine Sprengung des Chinolinringes erklären zu wollen, geht nach den vorliegenden Thatsachen doch nicht an, wie insbesondere die Untersuchungen von Bamberger gezeigt haben. Wenn aber der Sauerstoff nicht als Hydroxyl, sondern in welch' anderer Form gebunden ist, bliebe für einen Chinolinring gar keine Doppelbindung über. Deshalb halten wir dafür, dass von dem, was man sich unter einem reducirten Chinolinring vorzustellen vermag, in den Chinabasen nicht die Rede sein kann.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [100_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Schubert A.

Artikel/Article: [Das Verhalten von Chinidin und Chinin gegen Jodwasserstoff. 643-666](#)