

vorläufige Mittheilung mir das Vorrecht hierzu gesichert zu sehen, muss mir um so werthvoller sein, als ich hier eine Aufgabe gefunden habe, zu deren Lösung selbst die geringen Mittel ausreichen, über die ich augenblicklich verfügen kann.

387. Zd. H. Skraup: Ueber Cinchonin und Cinchonidin.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten habe ich (Diese Berichte XI, 311) gelegentlich einer Mittheilung über Hydroderivate des Cinchonins aufmerksam gemacht, dass diesem nicht die übliche, sondern die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$ zukommt und die Wahrscheinlichkeit ausgesprochen, dass ein gleiches für das Cinchonidin gelten könnte, sowie dass die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat wahrscheinlich analoge Produkte giebt wie die des Cinchonins.

Diese Vermuthung hat sich vollauf bestätigt und ich erlaube mir im Nachstehenden die hauptsächlichsten Resultate mitzuthellen, die ich theils allein, theils in Gemeinschaft mit Hrn. G. Vortmann sammelte und die im Juliheft der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien ausführlicher dargelegt sind.

Das Cinchonin hat unzweifelhaft die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$.

Als Mittel vieler sehr gut übereinstimmender Analysen verschiedener Fractionen aus verschiedenen Cinchoninsorten wurde erhalten:

Cinchonin.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O$
C	77.33 pCt.	77.55	77.92 pCt.
H	7.68 -	7.48	7.79 -
N	9.87 -	9.53	9.09 -

Platinsalz.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$	$C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2PtCl_4$
C	32.14 pCt.	32.25	33.28 pCt.
H	3.56 -	3.39	3.61 -
Pl	27.77 -	28.01	27.46 -
Cl	30.15 -	30.13	29.54 -

Neutrales Sulfat.

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$	$(C_{20}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$
SO_4H_2	13.32 pCt.	13.57	13.06 pCt.
H_2O	5.17 -	4.99	4.80 -

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{19}H_{22}N_2O)H_2SO_4$	$(C_{20}H_{24}N_2O)H_2SO_4$
C	62.81 pCt.	63.16	64.00 pCt.
H	7.01 -	6.93	7.20 -

Neutrales Chlorhydrat.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$
Cl	9.73 pCt.	9.70	9.33 pCt.
H ₂ O	9.86 -	9.82	9.72 -
Alkal.	80.56 -	80.29	80.97 -

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl$	$C_{20}H_{24}N_2O \cdot HCl$
C	68.56 pCt.	68.98	69.68 pCt.
H	7.10 -	6.96	7.25 -

Neutrales Jodhydrat.

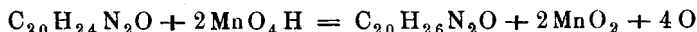
	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{22}N_2O \cdot JH + H_2O$	$C_{20}H_{24}N_2O \cdot JH + H_2O$
JH	29.15 pCt.	29.10	28.19 pCt.
H ₂ O	4.13 -	4.10	3.96 -
Alkal.	66.73 -	66.81	67.84 -

Zahlen, welche eines Commentars wohl nicht bedürfen.

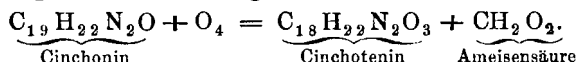
Dem Cinchonin ist stets eine zweite Base beigemischt, von der es nur sehr schwer befreit werden und die andererseits durch fractionirte Krystallisation gleichfalls nur unvollständig von ersterem getrennt werden kann. Sie ist identisch mit dem Hydrocinchonin von Caventou und Willm, ich benenne sie jedoch Cinchotin um Irrungen mit den Hydroderivaten des Cinchonins vorzubeugen, mit denen sie nicht identisch ist, obgleich ihre Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O$ von der des Cinchonins nur um ein Plus von 2H abweicht. Sie unterscheidet sich insbesondere von dem krystallisirten Hydroprodukt, das ich früher einmal als Dihydrodicinchonin beschrieb, abgesehen von dem schon Mitgetheilten, dadurch, dass sie ein neutrales Sulfat giebt, das in spröden, zugespitzten Prismen erscheint, die $11\frac{1}{2}$, ganz unverwittert vielleicht 12 Mol. H₂O enthalten, während das Sulfat des Hydroproduktes in langen, haarfeinen, weichen Krystallen anschießt mit 2 Mol. Krystallwasser, die nach dem Trocknen sehr rasch wieder angezogen werden. Zorn, der dieses sowie das entsprechende Alkaloid zuerst darstellte, fand das Sulfat wasserfrei. Ausserdem wird das Cinchotinsulfat von MnO_4K in der Kälte sehr schwer, das Dihydrodicinchoninsalz aber mit grosser Leichtigkeit angegriffen.

Es gelingt ferner durch blosse fractionirte Krystallisation des Cinchoninsulfats oder auch -tartrates eine Trennung der Art zu bewerkstelligen, dass einzelne Fractionen weit weniger Cinchotin ent-

halten als das Ausgangsmaterial, andere viel mehr. Es zeigt sich dies bei der Oxydation derselben mit KMnO_4 , das Cinchonin rasch oxydirt, das Cinchotin aber in der Kälte kaum angreift. So wurden u. A. aus einem Cinchonin des Handels, das ursprünglich 10 pCt. Cinchotin lieferte, Fractionen hergestellt, die 2 pCt., und andere, die bis 80 pCt. desselben enthielten, und die bei den letzteren verbrauchten Mengen an KMnO_4 sind weit kleiner, als die Gleichung von Hesse,



der das Cinchotin (Hydrocinchonin von Caventou und Willm) als ein bei der Oxydation des Cinchonins aus letzterem erst entstandenes Hydroderivat ansieht, erfordern würde. Bei der Oxydation des Cinchonins wird neben Cinchotenin reichlich Ameisensäure und sonst keine Spur einer anderen flüssigen Fettsäure gebildet und die zur Beendigung des Processes nothwendige Menge an KMnO_4 steht im Einklang mit der Gleichung



Schwerlösliche Körper saurer Natur bilden sich bei vorsichtigem Operiren nicht, sondern erst bei tiefer eingreifender Oxydation, ihr Auftreten steht mit dem theilweisen Verschwinden des Cinchotenins im Zusammenhange und müssen daher die von Caventou und Willm, viel eingehender aber von H. Weidel studirten Säuren, die vom Cinchonin abstammen, als Derivate des Cinchotenins angesehen werden und es liegt deshalb auch kein Grund vor, sie mit O. Hesse als Abkömmlinge des Cinchonicins zu betrachten.

Das Cinchonidin ist, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. G. Vortmann feststellte, genau so wie das Cinchonin nach $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ zusammengesetzt.

Freie Base.

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$
C	77.47 pCt.	77.55	77.92 pCt.
H	7.91 -	7.48	7.79 -
N	9.88 -	9.53	9.09 -

Platinsalz.

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot (\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$
C	32.20 pCt.	32.25	33.28 pCt.
H	3.67 -	3.39	3.61 -
Pt	27.87 -	28.01	27.46 -
Cl	30.09 -	30.13	29.54 -

Ebenso gut stimmen die Analysen des neutralen Chlorhydrates und Sulfates zu der obigen Formel des Alkaloides.

Bezüglich des Sulfates sei noch bemerkt, dass eine Reihe von Eigenthümlichkeiten, die dem entsprechenden Salze des Homocinchonidins zukommen sollen, beim Cinchonidinsulfate auch beobachtet werden. Ein Vergleich war nicht möglich, da Homocinchonidin nicht beschafft werden konnte.

Es sei bezüglich dieser und der anderen Details auf die demnächst erscheinenden ausführlicheren Mittheilungen verwiesen und nur angeführt, dass auch das Cinchonidinsulfat sein Wasser an der Luft fast vollständig verlieren und beim Trocknen nahezu hornartig einschrumpfen kann. Die bisher bekannt gewordenen Thatsachen¹⁾ sind demnach unzureichend, die Individualität des Homocinchonidins zu erweisen und ehe nicht prägnante Unterschiede zwischen diesem und dem Cinchonidin bekannt werden, hat die Vermuthung, es sei nichts anderes wie die letztere Base, wohl einige Berechtigung.

Die Oxydation des Cinchonidins, genau so vorgenommen wie die des Cinchonins, liefert ganz entsprechend meiner Vermuthung Ameisensäure und einen dem Cinchotenin isomeren und äusserst ähnlichen Körper der linksdrehend ist, erst bei 256^o schmilzt und Cinchotenidin bezeichnet werden soll. Aus Wasser schießt er mit 3 Mol. H₂O an und hat, wie das Cinchotenin, gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und eines Phenols.

Der Umstand, dass, wie Weidel nachwies, die niederen Oxydationsprodukte des Cinchonins mit denen des Cinchonidins identisch sind, für das Cinchotenin wenigstens aber der Zusammenhang mit der Cinchoninsäure Weidel's mehr als wahrscheinlich gefunden wurde, erregt die Hoffnung, dass bei weiterer Spaltung der beschriebenen Zersetzungsprodukte ein Einblick in die Isomerieverhältnisse geboten wird, vorausgesetzt, dass nicht eine bloss physikalische Isomerie statt hat. Ich beabsichtige zu untersuchen, ob die Formeln des Chinins und Conchinins einer Abänderung bedürftig sind, sowie die von mir zuerst klar gelegte Reaction gemässigter Einwirkung des KMnO₄ auch auf diese zwei Körper auszudehnen. Die weitere Untersuchung des Cinchotenins und Cinchotenidins möchte ich gerne mir nach jeder Richtung vorbehalten wissen, aus welchem Grunde ich auch für heute auf die immerhin ungewöhnlichen Oxydationsvorgänge, bei denen unter Abspaltung einer CH₂ Gruppe ein Eintritt von 2 O erfolgt, nicht weiter eingehe.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben, Juli 1878.

¹⁾ O. Hesse, Diese Berichte X, 2156; XI, 1164.