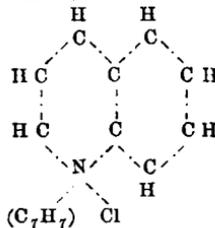


547. A. Krakau: Zur Kenntniss des Chinolins und einiger anderen Alkaloide.

(Eingegangen am 4. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem zuletzt erschienenen (No. 17) Hefte der Berichte ist S. 2045 eine vorläufige Mittheilung der Herren Ad. Claus und P. Himmelmann unter dem Titel: Zur Kenntniss des Chinolins, abgedruckt worden. Aus Pietät vor dem Andenken des leider zu früh dahingeshiedenen Mitgliedes der Deutschen Chemischen Gesellschaft und meines Freundes Hr. A. Wischnegradsky sehe ich mich veranlasst darauf aufmerksam zu machen, dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des Hrn. Wischnegradsky manche Gelehrte vor zu eilfertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon längst vollbracht worden sind, bewahren würde.

Die HHrn. Claus und Himmelmann theilen nämlich mit, dass aus der Verbindung des Chinolins mit Benzylchlorid, $C_9H_7NC_7H_7Cl + 3H_2O$, unter dem Einflusse des feuchten Silberoxyds kein Hydrat, sondern dieselbe Base $C_9H_7(C_7H_7)N$, die sich auch bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd oder Ammoniak bildet, entsteht. Ferner theilen sie mit, dass diese neue Base sich mit Salzsäure zu verbinden fähig ist, und bemerken endlich Folgendes: „das so erhaltene salzsaure Salz, und das ist wohl das interessanteste und wichtigste Resultat, ist mit dem ursprünglichen Additionsprodukt von Chinolin und Benzylchlorid identisch! Diese Thatsachen sind (nach der Meinung der HHrn. Claus und Himmelmann) mit der üblichen Auffassung des Chinolins nicht in Einklang zu bringen; denn wenn man mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Strukturformel:

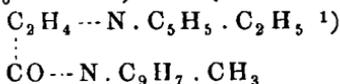


für das Chinolinbenzylchlorid auch wohl die Entstehung eines benzylirten Chinolins (dem wieder die analoge Struktur zukäme) durch Wanderung der Gruppe (C_7H_7) an Stelle eines Wasserstoffatoms ungezwungen ableiten kann, so würde doch wohl andererseits bei der Bildung des salzsauren Salzes dieses Benzylchinolins nicht wohl eine Rückwanderung der Gruppe (C_7H_7) von einem Kohlenwasserstoffatom zum Stickstoffatom angenommen werden können, so dass sich also, da bei den Eigenschaften der neuen benzylirten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann, in so ganz einfacher Weise eine Erklärung für die

Identität der beiden beschriebenen Verbindungen nicht finden lassen dürfte“.

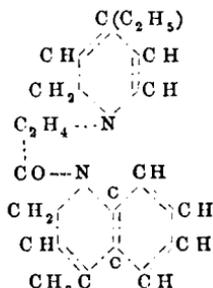
Und dennoch lässt sich unter Zugrundelegung der Ansichten und der Resultate der Untersuchungen des Hrn. Wischnegradsky das Verhalten der oben erwähnten Körper mit Leichtigkeit erklären, was aus Folgendem ersichtlich wird:

Das starke Additionsvermögen, auf welches Hr. Claus seine Aufmerksamkeit jetzt gerichtet hat und zu deren Bestätigung er nun eine grosse Zahl Untersuchungen zu unternehmen im Begriffe ist, war schon längst von Hrn. Wischnegradsky bemerkt worden. Schon in der Correspondenz vom 30. Juni (11. Juli) 1879 des Hrn. Wagner (diese Berichte XII, 1480) ist von der Reduktion des Chinolins mittelst Zink und Salzsäure, die von Hrn. Wischnegradsky unternommen worden war und bei der er zwei Reduktionsprodukte erhalten hatte, die Rede. Sich auf diese Eigenschaft des Chinolins und der Pyridin-Alkaloide stützend, stellte Hr. Wischnegradsky die zwar noch nicht völlig bewiesene, jedoch wie es scheint, wohl begründete, aber bis jetzt viel zu wenig beachtete rationelle Formel des Cinchonins (wenn man für dasselbe die empirische Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_{2}O$ annimmt) auf:



Hr. Wischnegradsky war nämlich der Meinung, wie aus folgenden, der Correspondenz entnommenen Worten folgt, dass: „die besondere Stellung des Stickstoffs im Methylchinolin und Aethylpyridin und die leichte Reducirbarkeit des Chinolins die Vermuthung aufdrängen, dass bei Wasserstoffaddition die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst wird und dadurch secundäre Basen entstehen“.

1) Oder detaillirt:

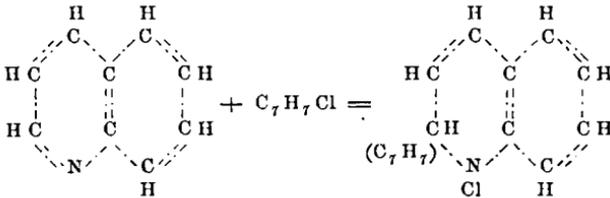


wobei zu bemerken ist, dass die eigentliche Stellung von Methyl und Aethyl unbekannt bleibt. In dem Cinchonin $C_{15}H_{22}NO$ wäre die Methylgruppe im Chinolinkern abwesend oder, anstatt Aethyl im Pyridinkern, Methyl vorhanden.

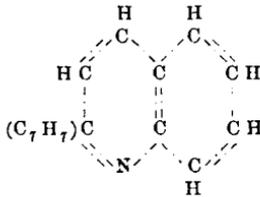
(Es ist noch zu bemerken, dass in den Berichten in der Wischnegradsky's Cinchoninformel (XII, S. 1482) ein sinnstörender Druckfehler vorhanden ist: anstatt CH_3 steht dort NH_3 .)

Diese seine Meinung wurde vollkommen durch seine weiteren Untersuchungen bestätigt. Nämlich in der Sitzung vom 27. December 1879 (8. Januar 1880) der chemischen Sektion des Congresses der russischen Naturforscher und Aerzte (siehe: meine Correspondenz im Bull. de la Soc. Chim. de Paris, t. XXXIV, No. 6—7; [5. Octobre] ¹⁾) und die letzte Correspondenz des Hrn. Wagner) theilte Hr. Wischnegradsky mit, dass das flüssige Reduktionsprodukt des Chinolins ein Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ sei, der die Imidgruppe NH enthält, da es mit C_2H_5J eine krystallinische Verbindung eingeht, die unter dem Einflusse eines Alkalis sich in das Tetrahydroäthylchinolin $C_9H_{10}(C_2H_5)N$ verwandelt. Letzterer Körper vermag sich von Neuem mit C_2H_5J zu verbinden und die nun entstehende Verbindung entspricht dem Ammoniumtypus und ist dem entsprechend fähig unter dem Einflusse des feuchten Silberoxyds sich in das Hydrat $C_9H_{10}(C_2H_5)_2N(HO)$ zu verwandeln. Das Tetrahydrochinolin besitzt ausserdem die Fähigkeit unter dem Einflusse von C_6H_5COCl , $(C_2H_3O)_2O$ u. s. w. Substitutionsprodukte zu liefern.

Sich auf diese Resultate stützend, ist es nun leicht das Resultat der Untersuchungen der HHrn. Claus und Himmelmann mit der üblichen Formel des Chinolins in Einklang zu bringen: man hat nur anzunehmen, dass der bei der Einwirkung des Benzylchlorids auf Chinolin entstehende Körper nicht dem Ammoniumtypus angehört, sondern bei dessen Bildung nur ein Lösen der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und der benachbarten Gruppe CH stattfindet, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



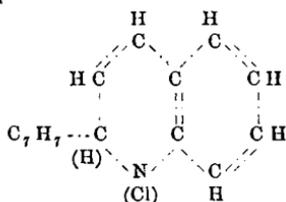
Durch feuchtes Silberoxyd wird dann ebenso wie durch Kaliumhydroxyd oder Ammoniak ein Molekül Salzsäure entzogen und die doppelte Bindung stellt sich wieder her:



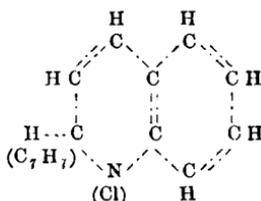
¹⁾ Die also ungefähr einen Monat früher erschienen ist, als die HHrn. Claus und Himmelmann ihre Abhandlung datiren.

Diese Strukturformel kommt nun aller Wahrscheinlichkeit nach dem von den HHrn. Claus und Himmelmann dargestellten Benzylchinolin zu.

Endlich hat die Bildung eines sogenannten salzsauren Salzes des Benzylchinolins, das mit dem Additionsprodukte $C_9H_7N \cdot C_7H_7Cl$ identisch ist, nichts Auffallendes. Im Gegentheil, es versteht sich von selbst, dass der Körper:



identisch sein muss mit dem Additionsprodukte:



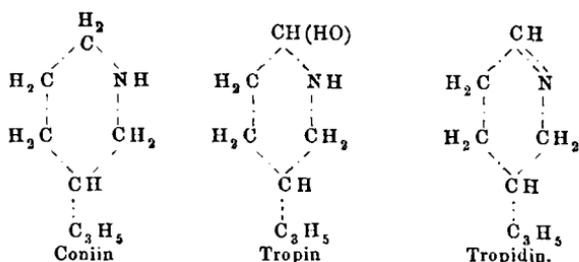
Ist eine solche Ansicht richtig, so kann man erwarten, dass dieser Körper vielleicht die Fähigkeit besitzen wird, sich mit noch einem Molekül Salzsäure oder Jodmethyl u. s. w. zu verbinden und dann also Körper des Ammoniumtypus zu bilden. Dies ist jedoch angesichts der Eigenschaften des Dichloräthylamins (das bekanntlich keine basischen Eigenschaften besitzt) nicht sehr wahrscheinlich.

Ich möchte nun hinzufügen, dass Hr. Wischnegradsky seine Untersuchungen über die gegenseitigen Beziehungen der Alkaloide im grossen Maassstabe begonnen hatte und schon eine bestimmte und klare Vorstellung über die Struktur mancher Alkaloide besass. Damit nun nicht die Resultate seiner Untersuchungen, die er noch nicht veröffentlicht hatte, sowie die von Ihm ausgesprochenen Ansichten für die Wissenschaft gänzlich verloren gehen, entnehme ich einem privaten, aus St. Petersburg vom 5. Juni 1879 datirenden Briefe des Geschiedenen an den Hrn. Professor Butlerow (welcher damals auf der Reise war und mir diesen Brief jetzt freundlichst zur Verfügung gestellt hat) folgende Zeilen ¹⁾:

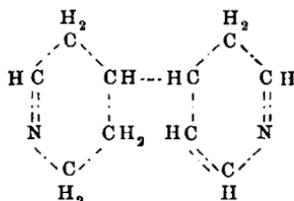
¹⁾ Ein nicht geringer Theil der Resultate der Untersuchungen und der Ansichten des Hrn. Wischnegradsky ist leider jedoch mit Ihm ins Grab gesunken, da er seine Gedanken nur zu kurz aufzuschreiben gewohnt war.

„In einer der Lieferungen der Berichte der D. Ch. Ges. zu Berlin,“ schreibt Hr. Wischnegradsky, „ist eine Abhandlung des Hrn. Hofmann über das Piperidin, sowie eine Abhandlung des Hrn. Ladenburg über das Atropin erschienen. Der Erste dieser Gelehrten ist durch Entziehen von 6 Atomen Wasserstoff mittelst Brom zu Oxy- und Bromsubstitutionsprodukten der Base von der Formel C_5H_5N (wahrscheinlich Pyridin) gelangt, der Letztere hat aus der Tropasäure und dem Tropin das Atropin dargestellt. Diese Synthese stellt nach meiner Meinung nichts Auffallendes dar; viel interessanter ist der Umstand, dass durch Entziehen eines Moleküls Wasser vom Tropin Hr. Ladenburg das Tropicin erhalten hat, eine Base, die um 2 Atome Wasserstoff vom Coniin differirt und dem Letzteren an Eigenschaften gleicht. Am Ende seiner Mittheilung macht Hr. Ladenburg auf die Beziehungen zwischen dem Coniin, dem Tropicin und dem Collidin aufmerksam und spricht die Ansicht aus, dass durch Anlagerung des Wasserstoffs an das Tropicin man einen Uebergang zu dem Coniin bewerkstelligen könnte. Ich bin der Meinung, dass der Uebergang vom Tropicin zu dem Coniin durch einfache Addition des Wasserstoffs im höchsten Grade wahrscheinlich ist, der Uebergang jedoch vom Collidin zum Tropicin wird gewiss nicht gelingen, was aus den That- sachen, die ich weiter anführen werde, ersichtlich wird. Ausserdem scheint Hr. Ladenburg den Sinn des Ueberganges, den er vom Tropin, einer secundären Base, zum Tropicin, einer tertiären Base, vollführt hat, noch nicht ganz recht verstanden zu haben.

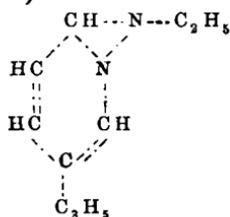
Was mich anbetrifft, so sind mir die That- sachen, die ich Ihnen jetzt mittheile, völlig verständlich und, wie es mir scheint, befinden sich dieselben in einer sehr nahen Beziehung zur Cinchonin- formel, weil alle, oder fast alle Alkaloide Derivate der mehr oder weniger complicirten Verbindungen der Hydropyridin- und Hydrochinolinbasen darstellen. Zwischen dem Coniin, Tropicin und Nicotin existirt aller Wahrscheinlichkeit nach ein sehr naher Zusammenhang, der nämlich im Folgenden besteht: das Coniin stellt nichts Anderes als ein Hexahydropyridin dar, in dem ein Atom Wasserstoff durch die Allylgruppe ersetzt ist: das Tropin ist ein Coniin, in welchem sich an Stelle eines der Wasserstoffatome ein Hydroxyl, nämlich an der dem Stickstoff- atom benachbarten Gruppe CH angelagert befindet; durch Entziehen eines Moleküls Wasser wird nun aus dieser Verbindung das Tropicin, eine tertiäre Base, erhalten, die folglich ein allylirtes Tetrahydropyridin vorstellt. Diese Beziehungen sind aus folgenden Formeln völlig klar:



Was das Nicotin anbetrifft, so ist seine Beziehung zum Coniin viel complicirter. Das Nicotin ist wie bekannt eine tertiäre Base und der empirischen Formel nach ein Dipyridin, an welchem 4 Atome Wasserstoff angelagert sind. Es könnte folglich die Struktur des Nicotins ähnlich der sein, welche wir (nämlich die HHrn. Butlerow und Wischnegradsky) für das harzartige Reduktionsprodukt des Chinolins vermuthen und sich zum Beispiel durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Es ist aber klar, dass bei der Annahme einer solchen Struktur die Bildung einer Monocarbopyridinsäure bei der Oxydation des Nicotins keineswegs erklärlich ist. Die Bildung dieser Säure weist vielmehr darauf hin, dass im Nicotin eine fette Seitenkette enthalten ist. Was mich anbetrifft, so halte ich für das Nicotin eine Struktur, die sich auf der bekannten Fähigkeit des Pyridins zu Additionen, die Kosten der Auflösung der doppelten Bindung stützt, für sehr wahrscheinlich, nämlich könnte das Nicotin ein Dihydropyridin sein, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Allylgruppe vertreten ist und zwei andere durch die Imidgruppe, in welcher der Wasserstoff durch ein Aethyl substituiert ist. Die Formel des Nicotins würde dementsprechend folgende sein ¹⁾:



¹⁾ Sollten die Untersuchungen der HHrn. Cahours und Etard, die bekanntlich aus dem Nicotin ein Isodipyridin erhalten haben, richtig sein, so wäre diese

Es versteht sich von selbst, das die Oxydation des Nicotins allein nicht als Beweis für die Richtigkeit dieser Formel dienen kann. Die Reduktion des Nicotins, die ich eben ausführe, deren Produkte ich jedoch noch nicht untersucht habe, könnte mit fast voller Gewissheit (mit Ausnahme freilich einiger Details) entscheiden, ob diese Formel richtig sei, da sich dabei die Bildung des Aethylamins und des Coniins, oder eines propylirten Hexahydropyridins (im Falle auch die Allylgruppe reducirt wäre) erwarten lässt.

Mit der oben angeführten Formel des Coniins ist jedoch die Bildung der Buttersäure bei seiner Oxydation allein nicht in Einklang zu bringen, deshalb habe ich zur Bestätigung der oben ausgesprochenen Ansicht über die Struktur des Coniins das natürliche Coniin einer Oxydation unterworfen. Wie zu erwarten war, habe ich dabei neben einer geringen Menge Fettsäure eine Stickstoff enthaltende Säure erhalten, die bei der Destillation mit Kalk Pyridin lieferte. Ihren Eigenschaften nach ist diese Säure sehr der Monocarbopyridinsäure ähnlich. Das Calciumsalz und das Chloroplatinat sind schon bereitet, krystallisiren aber noch nicht. Wenn die Säure sich wirklich als Monocarbopyridinsäure zeigen wird, so kann man kaum mehr die Richtigkeit der oben angeführten Formeln und die gegenseitigen, sehr nahen Beziehungen, die zwischen dem Coniin, Atropin und Nicotin existiren, was angesichts ihrer Giftigkeit mir besonders wichtig erscheint, in Zweifel ziehen. Meiner Ansicht nach sind die oben angeführten Formeln so wahrscheinlich und allenfalls zur Erklärung der Natur der Alkaloïde von Bedeutung, dass ich, nachdem ich die Analysen der Säuren, die ich aus dem Coniin erhalten habe, ausgeführt haben werde, an die D. Ch. Ges. zu Berlin eine kurze Mittheilung, in der ich die oben angeführten Formeln anführen werde, zu machen die Absicht habe. Ich hoffe, dass weder Hr. Ladenburg, noch Hr. Hofmann Etwas dagegen haben werden, da doch jedenfalls die Priorität der Betrachtung der Alkaloïde als Derivate der hydrogenisirten Verbindungen des Chinolins und des Pyridins mir angehört.

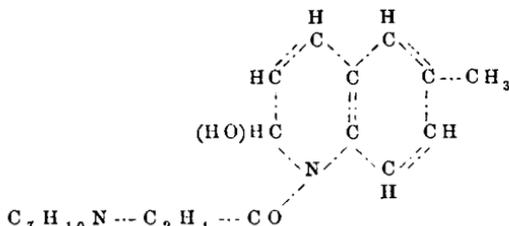
Die Untersuchungen der Reduktionsprodukte des Chinolins, des Lutidins und des Pyridins müssen, nach meiner Meinung, sehr Vieles in der Natur der Alkaloïde erklären.“

Ich lasse nun die Stelle des Briefes, wo Hr. Wischnegradsky über die Oxydation des synthetischen Collidins berichtet, aus, da er schon selbst darüber an die D. Ch. Ges. zu Berlin eine Vorläufige Mittheilung gemacht hat, die man in diesen Berichten XII, 1506 abgedruckt findet. Ich meine aber, dass es nicht ganz uninteressant

Formel zu verwerfen. Ich halte es jedoch für den Augenblick für rathsamer, die Ansichten des Hrn. Wischnegradsky, so wie er sie ausgesprochen hat, anzuführen, sollten sich auch einige unter ihnen in der Folge nicht bestätigen.

doppelten Bindung sich ein Molekül Wasser angelagert hat¹⁾. Wäre dies wirklich der Fall, so liesse sich durch Entziehen des Moleküls Wasser ein Uebergang von dieser Base zum Chinolin bewerkstelligen und vice versa.

Die Struktur des Chinins liesse sich dann durch folgende Formel ausdrücken:

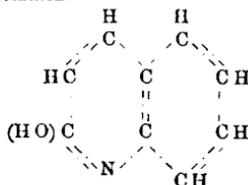


und die Verwandlung des Cinchonins in das Chinin würde auf die Substitution des Einen der Atome Wasserstoff der dem Stickstoff im Lepidintheile benachbarten Gruppe CH_2 durch das Hydroxyl zurückzuführen sein. Aus dem soeben Angeführten ist es klar, dass man bei der Synthese des Chinins nicht von einer Chinolinbase, sondern von einer Hydrochinolinbase ausgehen muss.“

Endlich berichtet Hr. Wischnegradsky, dass er die Zersetzung des Cinchonins mittelst Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferoxyd ausgeführt hat.

„Die Reaktion gab das erwartete Resultat. Sobald die Spaltung des Cinchonins angefangen hatte, machte sich die Bildung von metallischem Kupfer bemerkbar und ungeachtet dessen, dass ich,“ schreibt Hr. Wischnegradsky, „die Mischung ungefähr 4 Stunden lang erwärmt hatte, hat sich keine Spur Wasserstoff gebildet. Das unlösliche, harzartige Produkt hatte sich nicht gebildet und die Ausbeute von Chinolin war grösser. Der lösliche, harzförmige Körper wurde wie gewöhnlich erhalten. Aber ausserdem erhielt ich ein Resultat,

1) Diese Ansicht Wischnegradsky's hat sich aber, soviel mir bekannt ist, nicht bestätigt, denn die von ihm angestellten Versuche das Wasser zu entziehen haben zu negativen Resultaten geführt. Nach meiner Meinung könnte diese Base dennoch als eine Hydroxylverbindung aufgefasst werden und ihr zum Beispiel folgende rationelle Formel zukommen:



welche sich auch mit der von den HHrn. Butlerow und Wischnegradsky später für diese Base aufgestellten empirischen Eormel $C_{10}H_9NO$ völlig in Uebereinstimmung befindet.

dass ich gar nicht erwartet hatte, nämlich, das entstandene Chinolin destillirte vollständig zwischen 232—234° über und enthielt folglich gar kein Lepidin. Dieses, scheint sich mir völlig mit der Cinchonin-formel und der Erklärung der Entstehung, bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Cinchonin, einer Mischung von Lepidin und Chinolin, im Einklang zu befinden. Mittelst dieser Methode kann man nun sehr leicht aus Cinchonin reines Chinolin erhalten und braucht nicht erst die Cinchoninsäure darzustellen. Das Ausbleiben des unlöslichen, harzartigen Produktes im Zusammenhange mit dem Umstande, dass sich während der Reaktion kein Wasserstoff entwickelt hatte, lässt keinen Zweifel darüber, dass der harzartige Körper ein Reduktionsprodukt des Chinolins sei. Ausserdem habe ich diesen harzartigen Körper schon längst der Oxydation unterworfen und in diesen Tagen aus der Oxydationsmischung eine Dicarboxypyridinsäure isolirt.“

Endlich muss ich noch hinzufügen, dass Hr. Wischnegradsky in Gemeinschaft mit dem Hrn. Dr. med. C. Sakowsky Untersuchungen über die Einwirkung des reinen (nach der soeben angeführten Methode dargestellten) Chinolins auf den Organismus unternommen hatte. Es wurde dabei gefunden, dass das Chinolin eine Temperaturerniedrigung hervorruft und in den Fällen von intermittirendem Fieber als ein wirksames Heilmittel gebraucht werden zu können scheint. Bei der jetzt von Hrn. Skraup bewerkstelligten leichten Synthese des Chinolins wird diese Beobachtung vielleicht für die Medicin, sowie für die Technik folgenreich sein. Mit diesen Untersuchungen ist nun Hr. C. Sakowsky im Augenblicke weiter beschäftigt und möchte das Recht behalten, dieselben ungestört zu Ende zu führen. Er hofft in Kurzem die Resultate derselben zu veröffentlichen.

St. Petersburg, 20. November 1880.

548. C. Scheibler: Ueber eine auffallende Beziehung zwischen der Krystallform und dem optischen Drehungsvermögen einiger Kohlehydrate.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Veranlasst durch die interessante Mittheilung Thomsen's über „Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate“ (diese Berichte XIII, 2168), möchte ich im Nachstehenden die Aufmerksamkeit der Chemiker ebenfalls auf Beziehungen, welche zwischen der Krystallform und dem optischen Drehungsvermögen einiger Kohlehydrate bestehen und welche ich bereits in der Sitzung der chemischen