

Mittheilungen.

434. Zd. H. Skraup: Umwandlung der Chinaalkaloide in Isomere.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 9. August; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

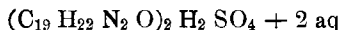
Königs hat nachgewiesen, dass Halogenwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali Halogenwasserstoff wieder abspalten, dabei theilweise wieder Cinchonin, neben diesem aber auch eine isomere Base, das Isocinchonin liefern.

Untersuchungen, die im hiesigen Institut mit den Jodwasserstoffadditionsproducten mehrerer Chinaalkaloide ausgeführt worden sind, haben gezeigt, dass die Rückbildung des ursprünglichen Alkaloïds nicht in allen Fällen eintritt.

Während Cinchonin, wie Hr. Pum gefunden hat, durch Aufnahme und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff sowie bei dem Versuch von Königs hauptsächlich regenerirt wird und daneben untergeordnet eine Base giebt, die bestimmt mit dem Isocinchonin von Königs identisch, geht das Cinchonidin nach Untersuchungen von Hrn. Neumann durch dieselben Reactionen vollständig in eine isomere Base, das β -Cinchonidin über, das sich vom gewöhnlichen Cinchonidin vorzüglich durch den höheren Schmelzpunkt, 244° und dadurch unterscheidet, dass das neutrale Sulfat, Chlorhydrat und Nitrat nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Die Untersuchungen der HHrn. Pum und Neumann haben weiter gezeigt, dass die Wiederabspaltung von Jodwasserstoffsäure im Wesentlichen zu anderen Basen führt, wenn sie mit Silbernitrat erfolgt.

Das Cinchonin geht nach Pum dabei untergeordnet in Isocinchonin über, neben diesem entsteht aber eine neue Base, das β -Cinchonin, welches wie das Cinchonin in Aether schwer löslich ist und bei 250 — 252° schmilzt, sich aber, abgesehen von Löslichkeitsverhältnissen, dadurch charakterisirt, dass sein neutrales Sulfat



constant in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt.

Auch vom Cinchonidin gelangt man zu einer anderen Base, wenn Jodwasserstoff anstatt mit Aetzkali mit Silbernitrat abgespalten wird. Diese, das γ -Cinchonidin, ist vom β -Cinchonidin allerdings nur wenig verschieden, hauptsächlich darin, dass ihr Schmelzpunkt unverrückbar

bei 238° liegt und von ihren Salzen bloß das saure Tartrat krystallisiert, nicht aber das neutrale Tartrat und das Oxalat, wie bei der β -Base.

Hr. Pum hat die beim Cinchonin studirten Reactionen bei dem Isocinchonin und dem neuen β -Cinchonin verfolgt und constatirt, dass beide Alkaloide mit Jodwasserstoffsäure in Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_3$, übergehen, die der isomeren aus Cinchonin in fast allen Verhältnissen so ähnlich sind, dass Identität zweifellos wäre, wenn die Wiederabspaltung von Jodwasserstoff nicht anders verlaufen würde.

Das β -Cinchonin giebt nämlich in Folge Wiederabspaltung der additionell aufgenommenen Jodwasserstoffsäure, ob sie durch Aetzkali oder Silbernitrat erfolgt, im Wesentlichen regenerirtes β -Cinchonin und neben diesem etwas Isocinchonin.

Das Isocinchonin dafür wird nach Abspaltung durch Aetzkali nur zum kleineren Theile wieder gewonnen, die Hauptmenge ist in eine neue Base, das γ -Cinchonin übergegangen, die bei 230—235° schmilzt und deren neutrales Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$ krystallwasserfrei und in Nadeln anschießt.

β - und γ -Cinchonin sind möglicherweise nicht unbekanntere Verbindungen, sondern mit einem oder dem anderen Alkaloïd, das Jungfleisch und Lèger durch Erhitzen von Cinchonin mit Schwefelsäure erhalten haben, identisch, vorläufig liegt aber nicht genug Material vor, um die Identification zu ziehen.

Die angeführten Thatsachen lassen nähere Beziehungen unter den verschiedenen Isomeren des Cinchonins durchschimmern und erinnern an Beobachtungen, die von Baeyer bei der $\Delta^{2,6}$ -Dihydroptalsäure gemacht hat.

Während also beim Cinchonin und Cinchonidin die Abspaltung qualitativ anders verläuft, je nachdem sie durch Alkali oder durch Silbersalz bewirkt wird, aber immer zu den ursprünglichen Alkaloïden gleich zusammengesetzten Verbindungen führt, liegen beim Chinin die Verhältnisse anders.

Das Chininjodwasserstoffadditionsproduct geht in dieselben Körper über, ob sich die Abspaltung mit Aetzkali oder Silbersalz vollzieht, nur das Verhältniss zwischen den Reactionsproducten ist anders.

Aetzkali bildet in annähernd gleichen Mengen Chinin und zwei neue Basen das Pseudochinin und das Nichin, während unter Anwendung von verschiedenen Silbersalzen weit vorwiegend Nichin erhalten wird.

Das Pseudochinin ist dem Chinin isomer. Die Eigenschaften der freien Base sind von jenen, die Lippmann und Fleissner über ihr

Isochinin mittheilen, wenig verschieden, die Salze des Pseudochinins weichen aber in Löslichkeit und Krystallisationsvermögen vollständig von den analog zusammengesetzten des Isochinins ab; so konnte weder das neutrale Sulfat noch das saure Chlorhydrat krystallisirt erhalten werden.

Aller Wahrscheinlichkeit nach haben Lippmann und Fleissner eine einheitliche Verbindung überhaupt nicht in der Hand gehabt, und besonders zur Darstellung der Salze ihres Isochinins Fractionen verwendet, die erhebliche Quantitäten der Base enthielten, die ich Nichin nenne.

Das Pseudochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, schmilzt bei 191° , ist wie das Chinin linksdrehend krystallisirt leicht und zwar wasserfrei, sein neutrales Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$, sowie das neutrale Nitrat krystallisiren leicht und sind schwer löslich, noch mehr ein basisches Nitrat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2HNO_3$, das zufällig entstand.

Das Nichin krystallisirt noch leichter wie das Pseudochinin, ebenso seine Salze.

Sehr charakteristisch sind das in Alkohol und Wasser ziemlich schwerlösliche saure Chlorhydrat und saure Jodhydrat, das prächtig krystallisirende saure Sulfat und das in Alkohol auch in der Hitze fast unlösliche Oxalat: Nichin + 2 Oxalsäure.

Die Analysen des Nichins und seiner Salze sind oft wiederholt worden, da von Allem Anfang an die erhaltenen Werthe von jenen, welche eine Base der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ verlangt, constant abwichen.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf eine kohlenstoffärmere Formel, $C_{19}H_{22}N_2O_2$ oder $C_{19}H_{24}N_2O_2$, auf letztere am besten; danach wäre das Nichin vom Chinin bloss um 1 Kohlenstoffatom verschieden.

Besondere Versuche, die in der ausführlichen Mittheilung erwähnt werden, haben gezeigt, dass das Nichin nicht einer dem angewendeten Chinin beigemischten Verunreinigung entstammt, sondern bestimmt aus dem Chinin entsteht. Ebenso ist durch besondere Versuche festgestellt worden, dass das Nichin nicht schon bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Chinin, sondern erst bei der Wiederabspaltung der Jodwasserstoffsäure gebildet werden kann.

Wenn man in Betracht zieht, dass die Ueberführung des Chinins in das Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4$, ebenfalls unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms vor sich geht und dass, wie ich gefunden habe, bei der Oxydation des Chinins neben Ameisensäure und Kohlensäure keine andere Säure, dafür aber ein aldehydartiger Körper entsteht, der doch nur Formaldehyd sein kann, so gewinnt die Thatsache, dass bei

Reactionen, durch die das Nichin entsteht, nebenher ein Aldehyd gebildet wird, an Beweiskraft für die Zusammensetzung dieser Base. Denn dieser Aldehyd kann wohl auch nichts anderes als Formaldehyd sein und unter dieser Voraussetzung kann die Zerlegung des Chinins in Nichin und Formaldehyd durch die Gleichung

$$C_{20} H_{24} N_2 O_2 + 2 HOH = C_{19} H_{24} N_2 O_2 + CH_2 O + H_2 O$$

ausgedrückt werden.

Das Pseudochinin geht mit Jodwasserstoffsäure in ein Additionsproduct über, das wahrscheinlich mit dem des Chinins nicht bloss isomer, sondern mit diesem auch identisch ist, da es mit Aetzkali zerlegt, wiederum in Chinin, Pseudochinin und Nichin übergeht.

Auch das Nichin giebt ein Trihydrojodadditionsproduct, $C_{19} H_{24} N_2 O_2 (HJ)_3$, welches aber von dem des Chinins durch Löslichkeitsverhältnisse und Krystallisationsvermögen vollständig verschieden ist. Mit Aetzkali zerlegt, liefert es vorherrschend regenerirtes Nichin und eine zweite Base, das Isonichin, dessen Analyse wieder auf die Formel $C_{19} H_{24} N_2 O_2$ stimmt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ebenso wie die Jodwasserstoffadditionsverbindung des Chinins auch jene des Cinchonins und Cinchonidins beim Kochen mit Wasser ein neutrales Destillat geben, das Silbernitrat energisch reducirt und vielleicht Formaldehyd enthält, weshalb möglicherweise auch diese Alkaloide in um 1 kohlenstoffatomärmere Basen übergehen können.

Obdach, Obersteyermark.

435. E. R. Flint und B. Tollens: Ueber die Bestimmung von Pentosanen und Pentosen in Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des entstandenen Furfurols.

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben Günther, de Chalmot und Tollens ihre Methoden der Bestimmung von Pentosen und Pentosanen in Vegetabilien mitgetheilt. Günther bewirkt diese Bestimmung mittels Titrirens des beim Destilliren der Vegetabilien mit Salzsäure entstandenen Furfurols mit essigsauerm Phenylhydrazin und Anilinacetat als Indicator, und de Chalmot führt

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3575.