

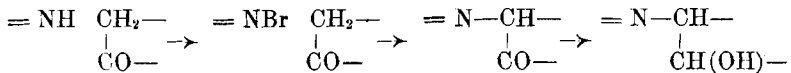
#### 48. Paul Rabe und Karl Kindler: Über die partielle Synthese des Chinins. Zur Kenntnis der China-Alkaloide XIX.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Staatslaboratorium zu Hamburg.]

(Eingegangen am 8. Januar 1918.)

Die Versuche des einen von uns über die Verwandlung der Chinatoxine in die Chinaalkaloide<sup>1)</sup> sind nach längerer Unterbrechung 1917 wieder aufgenommen und durch die schließlich geglückte Synthese des Chinins aus dem Chinicin zum Abschluß gebracht worden. Da die klinische Identifizierung des so synthetisierten Chinins mit dem natürlichen Fiebermittel noch vorgenommen werden soll, so schicken wir die kurze Beschreibung der Chinin-Synthese der zusammenfassenden Abhandlung über die partielle Synthese der acht Chinaalkaloide und weiterer, mit ihnen stereoisomerer, in der Natur bisher nicht aufgefundener Basen voraus.

Die Synthese vollzieht sich in drei Schritten: Das Chinicin geht bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium in das *N*-Bromchinicin über; ihm wird mittels Alkalis Bromwasserstoff unter Bildung des Chininons entzogen; endlich liefert das Chininon bei der Behandlung mit Aluminiumpulver in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat das Chinin. In der Auffindung dieses eigenartigen Reduktionsgemisches besteht der wesentliche Fortschritt bei den Synthesen in der Reihe der Chinaalkaloide. Was die genauere Formulierung der benutzten Reaktionen:



angeht, so verweisen wir auf die XV. Mitteilung: Über die partielle Synthese des Cinchonins, B. **44**, 2088 [1911].

Das *N*-Bromchinicin, in analoger Weise wie der Bromkörper<sup>2)</sup> aus dem Cinchoninon bereitet, kommt aus Äther in farblosen Nadeln vom Schmp. 123°. Das aus ihm hervorgegangene Chininon vom Schmp. 108° war in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Chininon aus Chinin.

<sup>1)</sup> Rabe, B. **41**, 62 [1908]; **44**, 2088 [1911]. Vortrag auf der 85. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Wien 1913; siehe die Eigenberichte in den Verhandlungen dieser Gesellschaft **1913**, II, I, 293, in Ch. Z. **1913**, 1237 und Z. Ang. **1913**, I, 543.

<sup>2)</sup> B. **44**, 2088 [1911].

16.3 g synthetisiertes Chininon gaben bei der Behandlung mit dem genannten Reduktionsgemisch neben 0.9 g Chinidin das Chinin in einer Ausbeute von 2 g analysenreiner Substanz. Es schmolz wie verlangt bei 177° und besaß in absolut-alkoholischer Lösung das optische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{14} = -158.7^\circ$  ( $c = 2.1432$  bei 20°), während Rabe<sup>1)</sup> für das natürliche Alkaloid  $[\alpha]_D^{15} = -158.2^\circ$  ( $c = 2.136$  bei 15°) gefunden hat.

0.1164 g Sbst.: 0.3174 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.03, H 7.46.

Mol.-Gew. 324.21. Gef. » 74.37, » 7.70.

#### 49. S. J. Thannhauser und G. Dorf Müller: Krystallisierte Nucleinsäuren. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus der Zweiten Med. Klinik München, F. Müller.]

(Eingegangen am 2. Januar 1918.)

In früheren Arbeiten<sup>2)</sup> haben wir durch milde, ammoniakalische Hydrolyse die Hefenucleinsäure in Uridinphosphorsäure und in ein höher molekulares Nucleotid, dem der eine von uns den Namen Triphosphonucleinsäure gab, zerlegt. Beide Substanzen wurden durch fraktionierte Krystallisation ihrer Brucinsalze aus dem Hydrolysegemisch gewonnen. Die Triphosphonucleinsäure erwies sich als ein Trinucleotid, das sich aus den Komplexen der Guanosin-, Adenosin- und Cytidin-phosphorsäure aufbaut. Durch weitere partielle Hydrolyse der Triphosphonucleinsäure ist es uns nunmehr gelungen, zwei krystallisierte, freie Nucleotide zu erhalten, von denen das eine die Cytidinphosphorsäure ist, das andere nach der Art der Herstellung das Dinucleotid der Guanosin-adenosin-phosphorsäure sein dürfte. Wir sehen uns zu einer kurzen, vorläufigen Mitteilung der analytischen Daten veranlaßt, da W. Jones<sup>3)</sup> trotz unseres Vorbehaltes unsere Methode der milden, ammoniakalischen Hydrolyse der Nucleinsäuren übernommen hat. Die Methode, mittels der wir zu unseren krystallisierten Nucleotiden gekommen sind, werden wir in einer ausführlichen Mitteilung veröffentlichen.

Die Cytidin-phosphorsäure, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>P, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Aus Wasser umgelöst,

<sup>1)</sup> A. 373, 100 [1910]

<sup>2)</sup> H. 91, 329 [1914]; 95, 259 [1915]; 100, 121 [1917].

<sup>3)</sup> Journ. Biol. Chem. 29, 111, 123; C. 1917, II 748, 750.