

379. Franz X. Erben: Chlor-jod-chinin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Rudolf-Spitals in Wien.]
(Eingegangen am 9. August 1929.)

Ostermayer¹⁾ hat durch Einwirkung von Chlorjod auf Chinin-Salz in verd. wäßriger Lösung einen lichtgelb-gefärbten Körper erhalten, welcher 28.5% Jod enthalten hat. Er faßt ihn als ein Monojod-chinin mit einem berechneten Gehalt von 28.22% Jod auf und vermutet das Jod an ein Ring-Kohlenstoffatom gebunden.

Die eingehendere Nachprüfung hat ergeben, daß der genau nach Ostermayers Vorschrift erhaltene Körper, welcher dem von Ostermayer beschriebenen vollkommen entsprach, kein Monojod-chinin, sondern ein Chlor-jod-chinin ist, welches die Doppelbindung der Vinylgruppe des Chinins durch Chlor und Jod abgesättigt hat.

Das nach der Originalvorschrift erhaltene Präparat (Nr. 60) ergab nämlich einen Jodgehalt von 26.49% und überraschenderweise auch einen Chlorgehalt von 7.09%. Es wurde weiter dadurch gereinigt, daß es aus einer Chloroform- oder Alkohol-Lösung mittels Äthers gefällt wurde. Das so gereinigte und im Luftstrom bei 90° getrocknete Präparat hat nach den bestimmenden Analysen einen Jodgehalt von 26.28% resp. 26.02% und einen Chlorgehalt von 7.35%. Für ein Chlor-jod-chinin der Formel $C_{20}H_{24}O_2N_2ClJ$ mit einem Molekulargewicht von 486.588 berechnet sich ein Jodgehalt von 26.08% und ein Chlorgehalt von 7.29%.

Unser Präparat beginnt bei ca. 100° zu dunkeln und schmilzt bei ca. 155°. Es ist in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich, in Äther, Benzin, Benzol auch Amyläther schwer, resp. fast unlöslich.

Mit dem Nachweis des Chlors in festgebundener Form und in der gefundenen Menge war natürlich die Annahme eines am Ringe gebundenen Jods (Ostermayer) unhaltbar geworden und das Nächstliegende die Annahme einer Absättigung der Doppelbindung in der Vinylgruppe. Ist das letztere wirklich der Fall, dann muß ein Chinin, dessen Doppelbindung schon abgesättigt ist, z. B. durch 2 H im Hydro-chinin, mit Chlorjod nach Ostermayers Vorschrift anders reagieren. Das ist auch der Fall. Wird salzsaures Hydro-chinin in verd. wäßriger Lösung mit 1 Mol. Jod, welches in starker Salzsäure unter Durchleiten von Chlor gelöst wird²⁾, auch bei Eiskühlung langsam unter Rühren versetzt, so fällt sofort ein schwefelgelber Niederschlag aus (ohne Eiskühlung ein lichtbraunes Öl), welcher, nach gutem Auswaschen noch feucht mit Ammoniak verrieben, einen schön roten Körper lieferte (Präp. Nr. 30/4 und 30/5). Der Jodgehalt dieser Präparate ist 28.47%, resp. 28.20% (für ein Monojod-hydrochinin, $C_{20}H_{25}O_2N_2J$, Mol. Gew. 452.136, ber. 28.07% J). Der Körper war frei von Chlor. Er löst sich leicht in Chloroform, ebenso in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther. Er verliert nach längerem Trocknen bei 110° seine schön rote Farbe und wird nach monatelangem Liegen olivfarben. Der wiederholte Farbenwechsel, das erst erhaltene salzsaure Salz gelb, die mit Ammoniak

¹⁾ Ostermayer, Dtsch. Reichs-Pat. 126796; C. 1902, I 80.

²⁾ Das Jod kommt bei dieser Reaktion als JCl_3 zur Anwendung. Ein Versuch, reines ClJ , welches in starker Salzsäure gelöst wurde, zur Darstellung nach Ostermayer zu verwenden, scheiterte, weil sich beim Zugießen der ClJ -Lösung zur verd. Chininsalzlösung Jod ausscheidet.

daraus erhaltene Base erst schön rot, später olivfarben werdend, weist auf eine intramolekulare Umlagerung hin, wobei aber der Jodgehalt konstant bleibt. Eine Jodabspaltung wie bei überjodierten Produkten konnte beim Monojod-hydrochinin nicht beobachtet werden.

Ein ähnlicher Körper ist, wie schon Ostermayer beobachtete, auch vom Chinin zu erhalten, wenn der Zusatz von Chlorjod in Salzsäure zur wäßrigen Lösung des Chinin-Salzes zu rasch oder in der Wärme oder bei zu hoher Konzentration der Chinin-Lösung erfolgt.

Das auf oben angegebene Weise erhaltene Monojod-hydrochinin hat in Aussehen und Eigenschaften Ähnlichkeit mit Jod-hydrochininen, welche ich durch Umsetzen von auf verschiedene Weise diazotiertem Amino-hydrochinin mit JK, resp. JH erhalten habe. Da dabei fast immer überjodierte Produkte entstehen und offenbar Mischungen verschieden stark jodierter Verbindungen, die kaum zu trennen sind, will ich nicht näher darauf eingehen und nur erwähnen, daß z. B. ein ockerfarbener Körper (Nr. 54/2) mit 28.25% J einem Monojod-hydrochinin (ber. 28.07% J), ein olivfarbener (Nr. 70/1) mit 42.6% J einem Dijod-hydrochinin (ber. 43.27% J) und der dauernd leuchtend rote (Nr. 71 und Nr. 72) mit dem höchsten Jodgehalt von 71% gar einem Hexajod-hydrochinin (ber. 70.40% J) entsprechen würde. Letzterer könnte mindestens 1 J nicht mehr am Chinolin-Ring gebunden haben, es muß am Loipon-Ring sitzen, was den Verdacht erweckt, daß die rote Färbung mit der Stellung eines Jods am Loipon-Ring zusammenhängt und beim Hexajod-hydrochinin deshalb konstant bleibt (beim Trocknen bei 100°, wie beim Lagern über ein Jahr), weil eine Umlagerung wegen des vollkommenen Besetztseins des Chinolin-Ringes nicht möglich ist. Im Gegensatz dazu erfolgt bei dem mit JCl_2 erhaltenen Monojod-hydrochinin die Jodierung vielleicht zuerst am Loipon-Ring (daher die rote Farbe des frischen Produkts) und der merkwürdige obenerwähnte Farbwechsel von rot in oliv, der doch nur durch eine intramolekulare Umlagerung zu erklären ist, könnte durch die Wanderung des Jods vom Loipon-Ring zum Chinolin-Ring erfolgen, die deshalb möglich ist, weil 4 Wasserstoffe am Chinolin-Ring durch Jod ersetzbar und für eine Umlagerung verfügbar geblieben sind.

Belege.

Präp. Nr. 60: 0.1228 g Sbst.: 0.0602 g JAg (Baubigny und Chavanne).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClJ}$. Ber. J 26.08. Gef. J 26.49.

0.1125 g Sbst. (Piria und Schiff): 0.0851 g (Cl + J)Ag, woraus sich (Faktor 0.09377) ein Chlor-Gehalt von 7.09% berechnet (theoret. Cl 7.29). Gef. 7.09% Cl.

Präp. Nr. 60 $\frac{1}{2}$: 0.1149 g Sbst.: 0.900 g (Cl + J)Ag, entspr. 0.03021 g J u. 0.00844 g Cl.

Ber. J 26.09, Cl 7.29. Gef. J 26.28, Cl 7.35.

0.1090 g Sbst.: 0.0525 g JAg, entspr. 0.02836 g J.

Ber. J 26.09. Gef. J 26.02.

Präp. Nr. 30 $\frac{1}{4}$: 0.0685 g Sbst.: 0.0361 g AgJ (nach Baubigny und Chavanne).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 28.07. Gef. J 28.47. — Chlor-frei.

Präp. Nr. 30 $\frac{1}{5}$: 0.0592 g Sbst.: 0.309 g AgJ.

Ber. J 28.07. Gef. J 28.20. — Chlor-frei.