

Über eine Tetrahydrocinchoninsäure.

Von Dr. H. Weidel.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

Vor einigen Jahren¹ habe ich die Einwirkung von nasceirendem Wasserstoff auf die, durch die Oxydation des Cinchonins gebildeten Säuren zu studiren begonnen. Ich habe damals aus Cinchomeronsäure eine stickstofffreie Säure erhalten, welche, wie ich später in Gemeinschaft mit Schmidt² nachwies, ein nach der Formel $C_6H_6O_3$ zusammengesetztes Pyroproduct (Pyrocinchoninsäure) liefert.

Das Weiterstudium dieser Reaction habe ich nun schon seit langer Zeit wieder aufgenommen und ich will im Folgenden die Entstehung einer neuen Verbindung aus der Cinchoninsäure beschreiben, weil ich durch Condensation derselben zu einer Reihe von Substanzen gelangt bin, die manches Verwandte mit den Chinaalkaloiden zeigen und ich mir für einige Zeit dieses Gebiet vorbehalten möchte.

Eine Anzahl von Versuchen, welche nothwendig waren, um die zweckmässigsten Reductionsmittel und die vortheilhaftesten Verhältnisse zu ermitteln, haben schliesslich zu folgendem Verfahren geführt:

Erhitzt man in einem geräumigen Kolben 20 Grm. Cinchoninsäure, der man circa 10 Grm. Zinnchlorür beigemischt hat, mit 28 Grm. Zinn und beiläufig 100 Grm. concentrirter Salzsäure, so findet eine lebhafte Einwirkung³ statt. Die anfänglich farblose

¹ Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1874, April-Heft.

² Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1879, Mai-Heft.

³ Führt man die Reaction mit verdünnter HCl aus, so wird erst die Lösung intensiv violett (wie übermangansaures Kali) gefärbt, nach langem Kochen tritt dann Wiederentfärbung ein, aber die Ausbeute an der neuen Verbindung ist wesentlich schlechter, da ein grosser Theil in harzige Producte umgewandelt worden ist.

Lösung färbt sich hierbei orangegebl. Das Ende der Reaction, welches schon nach einigen Minuten eintritt, gibt sich durch Wiederentfärbung kund.

Wird nun der Überschuss der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, so erhält man nach dem Eindampfen der fast farblosen Lösung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups (hiebei tritt unmerkliche Braunfärbung ein) schon nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung einer farblosen Krystallmasse, welche in einer violettbraunen Mutterlauge eingebettet ist, die durch Absaugen entfernt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Rohausscheidung aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle in der Kälte erhält man beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels grosse farblose, stark glänzende, gut ausgebildete Krystalle, welche sich bei längerem Liegen an der Luft schwach röthlich färben.

Die krystallographische Bestimmung, welche Herr Dr. Brezina so freundlich war, auszuführen, ergab:

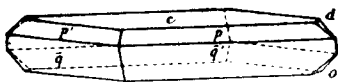
Krystallsystem: Monoklin.

Elemente (in roher Näherung) $a:b:c = 0.9321 : 1 : 1.9425$

$$\beta = 90^\circ 41'$$

Formen $c(001)$ $d(012)$ $p(111)$

$q(\bar{1}11)$ Winkel:



	Flächen	Messung	Rechnung
$c d$	001 . 012	44° 9'	43° 12'
$c p$	001 . 111	70 13	70 16
$c q$	001 . $\bar{1}11$	71 6	71 13
$p q$	111 . $\bar{1}11$	87 18	87 11
$p q'$	111 . $1\bar{1}\bar{1}$	38 41	38 20
$p p'$	111 . $\bar{1}\bar{1}1$	79 49	79 45
$q q'$	$\bar{1}11$. $\bar{1}\bar{1}1$	80 20	80 20

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Optische Orientirung: Optische Axe in der Symmetrieebene, auf c eine Axe nach rückwärts ((19.7°)) Na in Glas, ρ nach vorne; positive stumpfe Bisectrix etwa ((60)) Na in Glas, nach vorne geneigt.

Diese Verbindung, welche die salzsaure Verbindung des Reductionsproductes darstellt, ist sowohl in kaltem als warmem Wasser leicht löslich, auch Alkohol vermag sie aufzunehmen.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid anfänglich braungrün gefärbt, dann grün und entfärbt sich bei längerem Stehen vollständig.

Die Analyse der bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz ergab:

I 0·3474 Grm. Substanz ergaben 0·7141 Grm. Kohlensäure
0·1743 Grm. Wasser.

II 0·2411 Grm. Substanz gaben 0·1632 Grm Chlorsilber

III 0·2718 „ „ „ 16·1CC Stickstoff bei 17·4° C.
und 751·2 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	56·06	—	—
H	5·57	—	—
N	—	—	6·78
Cl	—	16·75	—

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{10}H_{11}NO_2 + HCl$

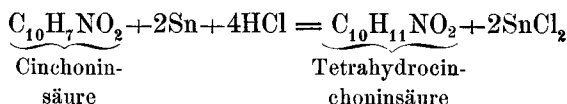
	Berechnet	Gefunden
C	56·20	56·06
H	5·62	5·57
N	6·55	6·78
Cl	16·62	16·75

Die lufttrockene Substanz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. 1·5569 Grm. Substanz gaben 0·1818 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{11}NO_2 + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	11·67	11·22

Die Substanz ist daher als die Salzsäure-Verbindung einer *Tetrahydrocinchoninsäure* anzusprechen, welche nach der Gleichung



aus der Cinchoninsäure hervorgeht.

Platindoppelverbindung. Wird zu der wässrigen Lösung der beschriebenen Verbindung, welche mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, Platinchlorid hinzugebracht, so scheidet sich ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches zu Krusten verwachsen ist, aus, das eine dunkelgelbe Farbe besitzt.

Die Platin-Bestimmung der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

0·6387 Grm. Substanz gab 0·1624 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

Pt	25·42	$\underbrace{2(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4}_{25\cdot75}$
----	-------	--

Die Tetrahydrocinchoninsäure selbst habe ich bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten können, so dass sie zur Analyse tauglich gewesen wäre, da sich die von der Salzsäure durch Silberoxyd befreiten Lösungen beim Abdampfen dunkel färben.

Wird die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure mit einem Überschusse von Ätzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein öliges Product, welches nach der Analyse ein Tetrahydrochinolin zu sein scheint.

Das wichtigste und bemerkenswertheste Verhalten jedoch zeigt die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure gegenüber wasserentziehenden Substanzen, wodurch unter Kohlensäure- und Wasser-Abspaltung basische Producte erzielt werden, welche nach den Analysen C_{19} zu enthalten scheinen und mit den Chinaalkaloiden manche Ähnlichkeiten zeigen. Das Studium dieser Producte, welches in Bälde zu einem Abschlusse gebracht werden dürfte, behalte ich mir vor.
