

Notiz über das Hydrobromapochinin.

Von Paul Julius.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XV.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

O. Hesse¹ erhielt durch Erhitzen von Chininhydrat mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.125 im geschlossenen Rohr auf 140—150° unter Austritt von Chlormethyl eine Base von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$, die er Apochinin nennt und die sich zum Chinin so verhält wie etwa das Paraoxychinolin zum Parachinanisol, das heisst wie ein Phenol zu seinem Methyläther.

Erhitzt man jedoch Apochinin oder auch Chininhydrat mit einer bei — 17° gesättigten Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150°, so tritt Addition von drei Molekülen Salzsäure ein, von denen nur zwei durch salpetersaures Silber abgeschieden werden können; die Base, deren neutrales Chlorhydrat gebildet ist, besitzt die Formel $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$ und Hesse nennt sie Hydrochlorapochinin; sie ist identisch mit der von Zorn² durch Einwirkung von Salzsäure auf Chininsulfat erhaltenen Base.

Da bei der Oxydation des Apochinin aller Wahrscheinlichkeit nach ganz andere Resultate, wie bei der des Chinins zu erwarten waren, so wurde versucht eine grössere Menge desselben herzustellen. Der hohe Druck, der bei der Darstellung mit Salzsäure in den Einschmelzröhren herrscht und nur die Verarbeitung kleiner Mengen gestattet, war die Veranlassung, Bromwasserstoffsäure anzuwenden.

Das Erhitzen von Chininhydrat und Bromwasserstoffsäure am Wasserbad und auch das Erhitzen von Chininhydrat mit, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Bromwasserstoffsäure im

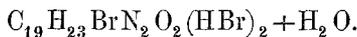
¹ Liebigs. Ann. 205, 314.

² Journ. f. pr. Chemie. N. F. Bd. 8, pag. 284.

geschlossenen Rohr auf 100° blieb erfolglos, erst als die Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr bei 0° gesättigt war, zeigte sich nach einstündigem Erhitzen im kochenden Wasser der Röhreninhalt in überschüssiger Kalilauge vollkommen löslich und konnte durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung die entstandene Base wieder gefällt werden. — Als bestes Verhältniss empfahl sich auf einen Theil Chininhydrat die dreifache Gewichtsmenge Wasser zu nehmen und dann mit Bromwasserstoff zu sättigen. Nach dem Erhitzen ist in diesem Falle das Rohr mit einem Krystallbrei erfüllt.

Die Krystalle wurden abgesaugt und anfänglich aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt; da hierbei jedoch zuerst ein später krystallinisch erstarrendes Öl ausfiel und dann erst Krystalle entstanden, so wurde in Zukunft in so viel Wasser gelöst, dass beim Erkalten keine Ölabscheidung mehr stattfand; beim Abdunsten über Schwefelsäure schossen nun harzfreie Krystalle an. Dieselben sind äusserst zarte, weisse Nadelchen, die zu Kugelaggregaten gruppirt sind; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und verwittern ziemlich rasch.

Wie ihre Analyse ergab, bestanden sie aus bromwasserstoffsaurem Hydrobromapochinin von der Formel



0·2211 Grm. Substanz verloren nach zweitägigem Stehen über Ätzkalk im Vacuum 0·068 Grm. Wasser und ergaben bei einer Brombestimmung durch Glühen mit Ätzkalk: 0·2177 Grm. AgBr, dem entsprechend: 0·0926 Grm. Br.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{23}BrNO_2(HBr)_2$
$Br_3 \dots 43 \cdot 23\%$	$43 \cdot 39\%$
$H_2O \dots 3 \cdot 08\%$	$3 \cdot 15\%$

Bei einer Brombestimmung, die direkt durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführt wurde, ergaben 0·2627 Grm. getrockneter Substanz: 0·2293 Grm. AgBr, dem 0·0975 Grm. Br entsprechen.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{23}BrN_2O_2(HBr)_2$
$Br_2 \dots 37 \cdot 14\%$	$28 \cdot 93\%$

Die freie Base, hergestellt durch Fällen des bromwasserstoffsauren Salzes mit kohlensaurem Natron, stellt ein weisses amorphes Pulver dar; es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, aus dem es bei Zusatz von Wasser wieder amorph ausfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 209° — 210° .

Zur Herstellung eines Platindoppelsalzes wurden 0·5 Grm. des bromwasserstoffsauren Salzes in Wasser gelöst und mit circa 1 Grm. frisch gefällten Chlorsilber digerirt, nach Abfiltriren des gebildeten Bromsilbers wurde mit Platinchlorid versetzt; das als blassröthlichgelbes Pulver ausfallende Platinsalz wurde nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0·2471 Grm. bei 110° C. getrocknet verloren 0·0154 Grm. Wasser und hinterliessen 0·0566 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{23}ClN_2O_2H_2PtCl_6$
Pt . . . 25·74%	25·77%
3H ₂ O. 6·18%	6·66%

Trotz verschiedener Abänderungen ist es nicht möglich gewesen, das Apochinin vermittelt Bromwasserstoffsäure darzustellen¹, die Eingangs beabsichtigte Untersuchung unterblieb deshalb und habe ich das Hydrobromapochinin, das leicht zu beschaffen ist, zu einigen Versuchen verwendet.

Die freie Base mit der eben zur Lösung nothwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure in der 300fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, wird durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte lebhaft angegriffen.

Die Entfernung des Chamäleons wird auffallend träge, wenn jene Menge verbraucht wurde, die nothwendig wäre, um eine dem Chitenin analoge Base zu bilden. Die Oxydationsflüssigkeit liefert beim Aufarbeiten, trotz verschiedener Versuche, nur amorphe Producte, darunter eine Säure, deren Kupfer- und Silbersalz in Wasser schwer löslich ist.

¹ Skraup hat (Wien, Akad. Ber. f. 1879, Juliheft) aus Cinchonin durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure gleichfalls eine bromhältige Base $C_{19}H_{23}BrNO$ erhalten, die nach Hesse Hydrobromapocinchonin zu nennen wäre.

Ausserdem war Bromkalium in beträchtlicher Menge nachzuweisen.

Mit Zinn- und Salzsäure gekocht geht das Hydrobromapochinin in ein Reductionsproduct über, dessen Zinndoppelsalz ölig ist und dessen Chlorhydrat glasig eindunstet.

Ein Unfall im Laboratorium verhinderte mich in den letzten zwei Monaten an der Fortführung dieser Untersuchung, die ich jetzt, lückenhaft wie sie ist, mittheile, weil äussere Verhältnisse mir deren Fortsetzung für die nächste Zeit unmöglich machen.
