

Über Oxydationsproducte des Chinoïdins

VON

Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

Gelegentlich einer im Gange befindlichen Untersuchung über „Orthodicarbonsäuren des Pyridins“¹ wurden grössere Mengen Cinchomeronsäure benöthigt. Es schien mir daher wünschenswerth, die bis nun gebräuchliche, von Weidel und v. Schmidt² angegebene Darstellung derselben aus dem Chinin durch eine billigere zu ersetzen. Ich wählte die bei der Darstellung des Chinins abfallenden, harzigen Nebenproducte, welche im Handel unter dem Namen Chinoïdin erhältlich sind, zum Ausgangsmaterial.

Je 200 g desselben wurden in haselnussgrossen Stücken mit 3 k roher, conc. Salpetersäure übergossen und die unter Selbsterwärmung beginnende Einwirkung durch 5—6 tageslanges Kochen unter Erneuerung der verdampfenden Säure unterstützt, bis Ammoniak in der verdünnten Lösung keinen Niederschlag mehr erzeugte. Zur Oxydation von 800 g Chinoïdin wurden auf diese Weise 26 k Salpetersäure verbraucht.

Nach dem Vertreiben der Säure am Wasserbade und wiederholtem Eindampfen mit Wasser krystallisirte beim Erkalten des dicken Syrups eine geringe Menge (7·3 g) eines blauen Kupfersalzes aus³, das sich durch alle Eigenschaften (Schmelzpunkt 247°

¹ Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, X, 156.

² Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XII, 1146.

³ Das verarbeitete, von Merck bezogene Chinoïdin war kupferhältig; ebenso zeigte ein seit circa 20 Jahren in der hiesigen Sammlung befindliches Präparat einen beträchtlichen Kupfergehalt.

bis 248°) der hieraus erhaltenen Säure als α -pyridintricarbon-saures Kupfer erwies. Der von diesem durch Absaugen getrennte Syrup lässt beim Verdünnen mit kaltem Wasser ein braunes Harz fallen, welchem siedendes Wasser einen dunkelgelben amorphen Körper entzieht. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Harze wird durch einen grossen Überschuss essigsauen Kupfers ein grüner Niederschlag (*A*) gefällt, welcher sich bei mehrtägigem Stehen bedeutend vermehrt. Die hievon filtrirte, stark saure, kupferhaltige Lösung scheidet nach dem Einengen die Hauptmenge der vorhandenen Cinchomeronsäure krystallinisch aus. Nach einigem Stehen wurden zwei weitere Krystallisationen (*B*) erhalten und zum Schluss abermals eine krystallinische Ausscheidung von Cinchomeronsäure in Form ihrer Salpetersäureverbindung. Abermaliges Verdünnen mit viel kaltem Wasser fällte erst Harz, dann einen gelben Niederschlag (*C*). Aus der von diesem getrennten Flüssigkeit fällt Natriumacetat durch Neutralisation der freien Salpetersäure eine bedeutende Menge eines gelbgrünen Kupfersalzes einer syrupösen Säure, die sich beim Eindampfen ihrer Lösung zersetzt. Sie wurde nicht näher untersucht. Dagegen lässt sich aus der von jenem Kupfersalze abfiltrirten Lösung durch Entfernen des überschüssigen Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine kleine Menge einer mit den Krystallisationen *B* zu vereinigenden Ausscheidung gewinnen.

Die Fällung *A* enthält α -Pyridintricarbon-säure als Kupfersalz, Cinchomeronsäure als freie Säure und ausserdem eine beträchtliche Menge des oben erwähnten amorphen Körpers. Die Trennung der drei Substanzen gelingt durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, welches nahezu reines pyridintricarbon-saures Kupfer ungelöst lässt. Die Verdampfungsrückstände der wässrigen Lösung enthalten Cinchomeronsäure. Sie wurden einmal aus Wasser umkrystallisirt, dann in concentrirter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Salzsäureverbindung der Cinchomeronsäure in prächtigen Krystallen ab.

Die α -Pyridintricarbon-säure wurde nach Zerlegen ihres Kupfersalzes durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkte 247°—248° erhalten, welche den für diese Säure charakteristischen Krystallwassergehalt besassen.

0·3677 g Substanz verloren bei 105°—110° 0·0419 g H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₅ NO ₆ +1½H ₂ O
H ₂ O 11·40%	11·35%

Ihre Identität konnte ferner durch die Rothfärbung ihrer wässerigen Lösung mit Eisenvitriol festgestellt werden.

Die Cinchomeronsäure wurde mittelst ihrer Salzsäure-Verbindung gereinigt; sie schmolz bei 257°—258°. Bei längerem Erhitzen auf 100° gibt sie alle Salzsäure ab.

0·2584 g Substanz verloren 0·0434 g HCl.

Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₅ NO ₄ ·HCl
HCl 16·79%	17·93%

Die Differenz von über 1% ist durch das leichte Verwittern der Krystalle an der Luft zu erklären.

Die Cinchomeronsäure liess sich durch das charakteristische Verhalten ihres Kupfersalzes, welches in der Kälte löslicher ist, als in der Hitze, identifizieren.

Die Krystallisationen *B* bestehen im Wesentlichen aus Cinchoninsäure. Sie wurden durch Fällen ihrer siedenden wässerigen Lösungen mit Kupferacetat, Zerlegen des erhaltenen dunkel-blau-violetten Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und so theils in Nadeln, theils in monoklinen Tafeln, beide vom Schmelzpunkt 253°, krystallisirt erhalten. Eine Krystallwasserbestimmung der letzteren ergab ein mit dem aus der Formel C₁₀H₇NO₂ + 2H₂O berechneten übereinstimmendes Resultat:

0·0971 g Substanz verloren bei 100° 0·0175 g H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂ + 2H ₂ O
H ₂ O 18·02%	17·22%

Dem Niederschlag *C* liess sich durch salzsäurehaltiges Wasser wenig Cinchomeronsäure entziehen. Der ungelöst gebliebene, nur mehr wenig gefärbte Rückstand löst sich leicht in

heisser concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisiren hübsche Blätter eines chlorwasserstoffsäuren Salzes, welches sich schon durch seine Krystallform wesentlich von dem der Cinchomeronsäure unterscheidet. Durch Erwärmen mit Wasser lässt sich diesem die Salzsäure leicht entziehen. Die Analysenresultate des unlöslichen Rückstandes wiesen auf eine Nitrochinolin-monocarbonsäure hin (55·46 statt 55·05% C und 3·43 statt 2·75% H); sie schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Durch Sublimation des salzsauren Salzes erhielt ich unter Verlust von Chlorwasserstoff und Kohlensäure farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Sie sind in heissem Wasser schwer löslich, man erhält sie hieraus beim Erkalten in feinen, seideglänzenden biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 153°—154°.

Die Substanz reagirt in wässriger Lösung neutral, ist unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ebenso löst sie sich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, wenig in kaltem Alkohol und Äther. Ihre Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Nitrochinolin deuten:

I. 1 0·1967 g Substanz lieferten 0·0646 g Wasser und 0·4438 g Kohlensäure.

II. 0·1919 g Substanz gaben 27·5 C. Stickstoff bei 25° und 751 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6(NO_2)N$
	I.	II.	
C.	61·53	—	62·07
H.	3·65	—	3·44
N.	—	15·78	16·09

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus heisser, verdünnter Salzsäure in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen des *ana*-Nitrochinolins von La Coste² überein; La Coste gibt den Schmelzpunkt 149°—150° an.

¹ Die Analyse wurde nach der von Blau angegebenen Modification ausgeführt.

² Ber. d. d. chem. Gesells. XVI, 669.

Ich erhielt bei der Oxydation von 800 *g* Chinoïdin mit 26 *k* Salpetersäure.

73 <i>g</i> α -Pyridintricarbonsäure	= 9·1%	entsp.	6·4%	Cinchomeronsäure
48 <i>g</i> HCl-Cinchomeronsäure	= 6·0%	"	4·9%	"
34 <i>g</i> Cinchoninsäure	= 4·3%	"	4·0	"
			Summe..	15·3% Cinchomeronsäure

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass ich bei Oxydation des Chinins mit Salpetersäure nach Weidel und v. Schmidt's Angaben eine Ausbeute von 44·2% erzielte,¹ während letztere nur 28% des angewandten Alkaloïds an Cinchomeronsäure erhielten.

Die theoretisch möglichen Ausbeuten sind, je nachdem aus einem Moleküle Chinin 1 oder 2 Moleküle Cinchomeronsäure entstehen 51·4% respective 102·8%. Die von mir erhaltene Ausbeute kommt der für 1 Molekül berechneten so nahe, dass es, mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäss bei ähnlichen Oxydationen erreichbaren wahrscheinlich wird, dass aus einem Moleküle Chinin nicht ein, sondern zwei Moleküle Cinchomeronsäure entstehen, somit beide Stickstoffatome an der Bildung derselben betheiligt sind.

Die Kosten der Ausgangsmateriale (Chinin, respective Chinoïdin und Salpetersäure) belaufen sich zur Darstellung von 100 *g* Cinchomeronsäure bei Anwendung von Chinin auf circa 22 M., bei Anwendung von Chinoïdin auf 11 M., dagegen ist die Darstellung aus letzterem eine umständlichere.

¹ Ausserdem erhielt ich circa 1·5% α -Pyridintricarbonsäure.