

Über die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid

von

Zd. H. Skraup,

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1894.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit F. v. Konek neue Verbindungen von Äthyljodid mit den wichtigeren Chinaalkaloiden beschrieben. In der Erwartung, dass diese durch Oxydationsprocesse derart verändert werden, dass der Pyridinring der sogenannten ersten Hälfte gesprengt wird, habe ich speciell das Cinchoninjodäthyl der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel unterworfen. Die hierbei erhaltenen Producte sind in Folge geringer Krystallisationsfähigkeit meist nicht genauer zu bestimmen gewesen, der Verlauf der Processe macht es aber doch wahrscheinlich, dass die Erwartung, von der ich ausging, nicht zutrifft. Einmal ist es auffällig, dass bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat die Oxydation von dem Momente an sich verlangsamt, in welcher die für die Entstehung eines dem Cinchotenin analogen Körpers nothwendige Menge von Sauerstoff verbraucht ist, das anderemal enthält das einzige krystallinische Product, das nach energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in erheblicherer Menge zu fassen war, ganz bestimmt Äthyl an Chinolinstickstoff gebunden.

Es wurde in folgender Weise gewonnen.

Cinchoninjodäthyl in Form des jodwasserstoffsauren Salzes, wie es bei der Einwirkung von Jodäthyl auf sogenanntes

neutrales jodwasserstoffsäures Cinchonin entsteht, wurde in Wasser gelöst und mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Silbernitrat entjodet, das Filtrat von Jodsilber dann anfänglich unter Zusatz von Eis, später bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat vermischt, so dass auf vier Theile des Cinchoninjodäthyls etwa acht Theile festes Permanganat kommen. Die Entfärbung der tropfenweise zugesetzten Chamäleonlösung trat etwa bis zur Hälfte sehr rasch, später sehr langsam ein; der Zusatz erfolgte derart, dass die Lösung immer nur kleine Mengen unveränderten Oxydationsmittels enthielt.

Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde nacheinander mit Bleiessig, Quecksilberchlorid und Jodcadmium ausgefällt. Die ersten zwei Niederschläge, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefern nicht oder nur spärlich krystallisirende Substanzen. Hingegen liess sich der mit Jodcadmium entstandene reichliche Niederschlag durch systematisches Auskochen mit Wasser, verdünntem und starkem Weingeist auf krystallisirte Antheile verarbeiten, die systematisch umkrystallisirt zwei verschiedene Jodide lieferten, eines aber in so kleiner Menge, dass es nicht weiter untersucht werden konnte.

Das vorwiegende ist in Wasser in der Kälte sehr schwer, ziemlich leicht in der Hitze löslich, ähnlich in Alkohol, der es aber reichlicher aufnimmt. Trotzdem ist die Trennung von unreinigenden anderen Jodiden mittelst Alkohol rätlicher.

Die aus Wasser krystallisirende Substanz bildet schöne zugespitzte Prismen von der Farbe des Chromtrioxyds, die aus Alkohol anschliessende ist mehr ins Gelbe spielend und körniger geformt. Die erste schmilzt gegen 200, die zweite bei 207—208°, beide unter Zersetzung.

Die aus Wasser krystallisirte enthält Krystallwasser, das im Vacuum sehr langsam, bei 100—110° aber ziemlich leicht entweicht, wenn die Substanz sehr fein zerrieben ist.

1. 0·2594 g lufttrocken verloren 0·0150 g.
2. 0·9669 g lufttrocken verloren 0·0516 g.
3. 0·2454 g Trockensubstanz gaben 0·1758 AgJ.
4. 0·2843 g Trockensubstanz gaben 0·4567 g CO₂ und 0·0965 g H₂O.
5. 0·2393 g Trockensubstanz gaben 0·3839 g CO₂ und 0·0774 g H₂O.

| | Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2J$ | Gefunden | | | | |
|---------------|--------------------------------------|----------|------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 43·77 | — | — | — | 43·81 | 43·75 |
| H | 3·64 | — | — | — | 3·77 | 3·59 |
| J..... | 38·56 | — | — | 38·70 | — | — |
| 1 Mol. H_2O | 5·18 | 5·78 | 5·33 | — | — | — |

Es wurde auch noch die lufttrockene Substanz analysirt:

0·1989 g gaben 0·3033 CO_2 und 0·0709 H_2O .

0·2325 g gaben 0·1562 g AgJ.

| | Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_2J+H_2O$ | Gefunden |
|---------|---|----------|
| | | |
| H | 3·47 | 3·50 |
| J..... | 36·59 | 36·29 |

Durch Umsetzung mit Chlorsilber und Eindampfen des jodfreien Filtrates liess sich ein aus Wasser in farblosen Prismen krystallisirendes Chlorid gewinnen, das bei 229° schmilzt.

Für sich oder mit Kalk erhitzt riecht das Jodid deutlich nach Chinolin, es war daher das Wahrscheinlichste, dass es das Additionsproduct von Jodäthyl und Cinchoninsäure ist, dem die ermittelte Formel $C_{12}H_{12}NO_2J$ zukommt.

In der That liess sich durch mehrstündiges Erhitzen von Cinchoninsäure mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre in sehr guter Ausbeute dasselbe Jodid gewinnen, welches auch in ein Chlorid vom Schmelzpunkt 229 überging.

Die synthetische Substanz wurde überdies noch analysirt.

0·2728 g verloren 0·0152 g H_2O .

0·2800 g gaben 0·1904 g AgJ.

| | Berechnet | Gefunden |
|--------------|-----------|----------|
| H_2O | 5·18 | 5·56 |
| J..... | 36·59 | 36·74 |

Mit dem Ergebniss, dass die additionelle Verbindung von Cinchonin und Jodäthyl, wie sie nach dem von Konek und mir beschriebenen Verfahren entsteht, bei der Oxydation in

ganz beträchtlichen Mengen (etwa 8 g Substanz aus 50) Jod-äthylcinchoninsäure liefert, ist nun ganz ausser allem Zweifel gestellt, dass die jodwasserstoffsauren Salze der Chinaalkaloide Alkylhalogene am Chinolinring anlagern, und die unverbundenen Alkaloide bei der Einwirkung von Alkylhalogenen diese mit dem Stickstoff der »zweiten Hälfte« binden.

Damit sind die Schlüsse, die Konek und ich gezogen haben, bestätigt.
