

Über einige physikalische Eigenschaften von α - und β -*i*-Cinchonin

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Wie ich vor einiger Zeit gelegentlich hervorgehoben habe, wäre es nicht unmöglich, dass die im Titel genannten zwei Basen, von denen die erste rechts-, die zweite linksdrehend ist, optische Antipoden sind. Der Schmelzpunkt wird von den meisten Beobachtern für beide Basen innerhalb weniger Grade angegeben und auch das Drehungsvermögen sehr annähernd gleich gefunden. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze von α - und β -*i*-Cinchonin sind allerdings wesentlich verschieden. So liefert α -*i*-Cinchonin ein sehr schwer lösliches Bijodhydrat und ein sehr leicht lösliches Monochlorhydrat, während beim β -*i*-Cinchonin die Löslichkeit der betreffenden Salze gerade verkehrt ist. Auch sind bei sehr zahlreichen Trennungen beider Basen, die im hiesigen Institute ausgeführt worden sind, niemals Andeutungen aufgetreten, dass racemische Verbindungen bei ihnen bestehen; immerhin schien es nützlich, durch möglichst genaue Bestimmungen festzustellen, ob sie als optische Antipoden überhaupt in Betracht genommen werden könnten.

Das α -*i*-Cinchonin ist durch Einwirkung von bei niedriger Temperatur gesättigter Salzsäure, das β -*i*-Cinchonin durch Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Cinchonin dargestellt worden. Das erste wurde als Bijodhydrat, das zweite

als Monochlorhydrat durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Die freien Basen habe ich ursprünglich in der bisher ausschließlich ausgeführten Weise durch Krystallisieren aus trockenem Äther zu reinigen gesucht. Es hat sich aber gezeigt, dass auch, wenn alkoholfreier Äther verwendet wird, um die aus der wässerigen Salzlösung abgeschiedenen Basen aufzunehmen, beim Trocknen desselben mit Ätzkali oder Pottasche nicht unerhebliche Mengen anorganischer Substanz in die ätherische Lösung und die Krystallisationen, welche diese nach dem Concentrieren gibt, übergehen. Ferner wurde beobachtet, dass beim fractionellen Krystallisieren wenn auch unbedeutende, doch deutlich wahrnehmbare Mengen schwerer löslicher Basen auftreten, die möglicherweise durch Einwirkung von Ätzkali entstanden sind. Die Sache wurde nicht weiter verfolgt, da es sich zeigte, dass diese Schwierigkeiten zu vermeiden sind, wenn die aus Äther erhaltenen Rohkrystallisationen aus leicht siedendem Petroläther weiter umkrystallisiert werden.

Die erwähnten Verunreinigungen bleiben bei wiederholtem fractionellen Lösen in der Hitze ungelöst, und nach dem Concentrieren der Petrolätherauszüge erhält man unschwer vollkommen reine und ungefärbte Basen.

Das Umkrystallisieren wurde über das Stadium, in welchem die Krystallisationen beim Lösen in Petroläther sich einheitlich erwiesen, noch zweimal fortgesetzt.

Aus Petroläther schießen α - und β -*i*-Cinchonin in langen weißen Prismen an.

Der Schmelzpunkt beider Basen ist nun in der That so gut wie gleich.

Dreimal aus Äther krystallisiert:

	Sintern	Schmelzen
α - <i>i</i> -Cinchonin	125°	125·5—126·5°
β - <i>i</i> -Cinchonin	125·5°	125·5—126·5°

Sodann wiederholt aus Petroläther krystallisiert:

α -*i*-Cinchonin:

Schwerlöslichste Fraction	126—126·5°
Aus den Mutterlaugen	125—126

β -*i*-Cinchonin:

Schwerlöslichste Fraction 126—127°

Aus den Mutterlaugen 126—126·5°

Bemerkenswert ist, dass die den aus Äther krystallisierten Basen anhaftenden Verunreinigungen auf den Schmelzpunkt so gut wie ohne Einfluss sind.

Drehungsvermögen.

Die krystallisierten Basen verlieren beim Trocknen etwa 0·3% an Gewicht. Beim Abwägen der Substanz wurde der Trockenverlust in Rechnung gezogen. Als Lösungsmittel wurde ausschließlich absoluter Alkohol verwendet, die Temperatur war durchwegs 18°, die Beobachtungen erfolgten im Apparate von Lippich. Es wurde ausschließlich Substanz verwendet, die zuerst aus Äther und dann mehrfach aus Petroläther krystallisiert war.

 α -*i*-Cinchonin.

$$p = 4\cdot998 \quad d \frac{18}{4} = 0\cdot8113 \quad l = 1 \text{ dcm} \quad \alpha = +1\cdot993$$

$$[\alpha]_D = +49^\circ 74.$$

$$p = 1\cdot0028 \quad d \frac{18}{4} = 0\cdot8000 \quad l = 1 \text{ dcm} \quad \alpha = +0\cdot416$$

$$[\alpha]_D = +51^\circ 85.$$

$$p = 0\cdot9936 \quad d \frac{20}{4} = 0\cdot7981 \quad l = 3 \text{ dcm} \quad \alpha = +1\cdot241$$

$$[\alpha]_D = +51^\circ 77.$$

$$p = 0\cdot4999 \quad d \frac{18}{4} = 0\cdot7981 \quad l = 3 \text{ dcm} \quad \alpha = +0\cdot593$$

$$[\alpha]_D = +49^\circ 54.$$

 β -*i*-Cinchonin.

$$p = 5\cdot008 \quad d \frac{18}{4} = 0\cdot8114 \quad l = 1 \text{ dcm} \quad \alpha = -2\cdot525$$

$$[\alpha]_D = -62^\circ 14.$$

$$p = 1\cdot008 \quad d \frac{18}{4} = 0\cdot7997 \quad l = 1 \text{ dcm} \quad \alpha = -0\cdot463$$

$$[\alpha]_D = -57^\circ 85.$$

$$p = 1.0019 \quad d \frac{18}{4} = 0.7995 \quad l = 3 \text{ dcm} \quad \alpha = -1.396$$

$$[\alpha]_D = -58^\circ 26.$$

$$p = 0.5000 \quad d \frac{18}{4} = 0.7981 \quad l = 3 \text{ dcm} \quad \alpha = -0.714$$

$$[\alpha]_D = -59^\circ 81.$$

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Wert von $[\alpha]_D$ bei beiden Basen auch bei geänderter Concentration so verschieden ist, dass sie sicherlich als optische Antipoden nicht in Betracht kommen.

Auffallend ist, dass bei beiden Basen für $p = 1$ die Werte von $[\alpha]_D$ unregelmäßig herausfallen, bei α -*i*-Cinchonin nach oben, bei β -*i*-Cinchonin, wo die Abweichung besonders merklich ist, nach unten.

Die Bestimmungen für $p = 1$ sind wiederholt worden und der Sicherheit halber mit einer dreimal so langen Flüssigkeitsschicht; es wurde aber dasselbe gefunden.

Herr Dr. Ippen, Assistent im mineralogischen Institute, hatte die Güte, Krystallmessungen auszuführen. Hiebei kamen bei beiden Basen Krystalle in Anwendung, die aus Petroläther angeschossen waren. Ich danke ihm auch an dieser Stelle für seine Unterstützung. Er theilte Folgendes mit:

»Von beiden Verbindungen waren die Krystalle ziemlich klein, nur nach der Längsaxe am meisten ausgebildet, außerdem sehr leicht zerbrechlich, theilweise auch unvollkommen ausgebildet, so dass die Messungen, die hier in Flächenwinkeln gegeben sind, nur den Wert von Näherungsbestimmungen haben können. α -*i*-Cinchonin war dabei unvollkommener als β -*i*-Cinchonin.

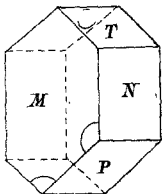


Fig. 1.

β -*i*-Cinchonin.

$$P = P \infty$$

$$N = \infty P \infty$$

$$M = \infty P \infty$$

$$T = 0P.$$

Typus der Krystalle durch Vorwalten der Flächen M lang tafelförmig. Nach oft wiederholten Messungen ergaben sich:

$$\sphericalangle T/P = 108^\circ$$

$$\sphericalangle N/P = 127 \cdot 2^\circ$$

$$\sphericalangle T/M = 124 \cdot 3^\circ.$$

β -*i*-Cinchonin.

Die Aufstellung ist so gewählt, dass die Krystalle von α -*i*-Cinchonin auf die von β -*i*-Cinchonin bezogen werden können. Der Typus der Krystalle ist ein ganz anderer, indem M und N beinahe gleichwertig ausgebildet sind oder sogar

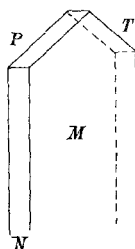


Fig. 2.

N die Fläche M an Ausbildung überwiegt. Selbstverständlich sind dadurch die Flächen P und T mehr nach der Kante T/M , beziehentlich N/P in die Länge gerückt, während sie im β -*i*-Cinchonin nach den Kanten P/M , beziehungsweise T/M verlängert sind.

$$T/P = 152^\circ$$

$$N/P = 145^\circ$$

$$\sphericalangle M/T = 105^\circ.$$

Unterschiede genug, um beide Verbindungen als heteromorph zu erkennen.

Optisch verhalten sich sowohl α - als β -*i*-Cinchonin pseudorhombisch, indem beide auf M sowie N gerade Auslöschung besitzen. Da die leichte Zerbrechlichkeit der Krystalle eine ausreichende Untersuchung nicht gestattete, so konnte nicht weiter verfolgt werden, ob nicht vielleicht die Axenebene im Sinne von P liege.«

Nachdem aus den physikalischen Eigenschaften von α - und β -*i*-Cinchonin hervorgeht, dass sie enantiomorphe Formen nicht sind, gewinnt ihr optisches Drehungsvermögen verglichen mit dem des Cinchonins und Allocinchonins an Interesse.

Ich habe schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass Größe und Richtung des Drehungsvermögens dieser vier Basen (Cinchonin $+230^\circ$, α -*i*-Cinchonin $+50^\circ$, β -*i*-Cinchonin -60° , Allocinchonin $+160^\circ$) sich in demselben Maße ändert wie die Löslichkeit der Basen in Äther und Alkohol.

Parallel damit geht die Änderung in anderen Richtungen, so in der Fähigkeit und Leichtigkeit in Ketoformen überzugehen u. a. Hierüber soll aber erst mitgeteilt werden, wenn die Untersuchung des Allocinchonins abgeschlossen ist.
