

Ich beabsichtige nicht, die Frage nach der Entstehung des Skatols aus dem Eiweiss in den Bereich meiner Versuche zu ziehen, zumal bekanntlich Hr. Brieger¹⁾ mit der Untersuchung der von ihm entdeckten Verbindung beschäftigt ist.

77. W. Königs: Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Cinchonin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 13. Februar 1880.)

Die Frage, wie der Sauerstoff im Cinchonin gebunden ist, lässt sich nach den bisherigen experimentellen Daten nicht sicher entscheiden. Die von Schützenberger beschriebenen Acetyl- und Benzoylverbindungen des Cinchonins und Chinins leiten sich nach Wright von den isomeren amorphen Basen (Cinchonicin und Chinicin) ab. Zorn (Jornal für prakt. Chemie, neue Folge, Bd. 8, S. 279) hat durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Cinchonin und Chinin bei 140° — 150° chlorhaltige Basen erhalten von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}N_2Cl + H_2O$ und $C_{20}H_{23}N_2OCl + H_2O$, welche sowohl das Chlor wie das Wasser sehr fest gebunden enthalten, und welche sich nicht wieder in die ursprünglichen Basen zurückführen lassen. Zorn nimmt an, dass dieselben durch Vertretung einer im Cinchonin und im Chinin enthaltenen Hydroxylgruppe durch Chlor entstanden seien, während Hesse (Ann. Chem. Pharm. 174, 340) diese Basen, aus welchen sich das eine Molekül Wasser nicht ohne gänzliche Zerstörung entfernen lässt, als Additionsprodukte des Cinchonins und Chinins mit Salzsäure anspricht. Skraup (diese Berichte XII, 1107) hat durch Einwirkung von höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin das Salz einer dem Zorn'schen Produkt ganz analogen Base erhalten ($C_{19}H_{23}N_2OBr$) $2HBr$, welche durch Erhitzen allein ohne Zerstörung der Substanz ebenso wenig Wasser abgiebt, wie die chlorhaltige Base, und welche, mit Silberoxyd behandelt, das Brom verliert, unter Bildung eines im Wasser leicht löslichen, sehr stark alkalischen und sehr leicht zersetzlichen Körpers — eine Reaction, welche Skraup mit der Bildung der Tetraammoniumbasen vergleicht. Da er ferner bei der Oxydation von Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, zu Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, mittelst Kaliumpermanganat (entsprechend 2 Mol. O_2) die Bildung von Ameisensäure beobachtete, so nimmt Skraup an, das Cinchonin enthalte eine Methoxyl- (OCH_3) Gruppe, das Methyl werde durch die Bromwasserstoffsäure abgespalten und das gebildete Brommethyl trete an den tertiären Stickstoff

¹⁾ Diese Berichte XII, 1985.

und bilde ein Ammoniumbromid. Eine dritte Auffassung, nach welcher das Cinchonin ein Keton wäre, findet sich ohne nähere Begründung in einer Formel von Wischnegradsky ausgedrückt (diese Berichte XII, 1480). Zu ihren Gunsten liessen sich vielleicht die zuerst von Zorn (l. c.) dargestellten und später von Skraup (diese Berichte XII, 311) genauer untersuchten Reductionsprodukte des Cinchonins anführen $[C_{19}H_{22}N_2O]H_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O$, von denen ersteres sich durch Wasserstoffzufuhr nicht in das andere überführen lässt. Bei Annahme einer Ketongruppe im Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, würde dasselbe zu seinen Reductionsprodukten $[C_{19}H_{22}N_2O]H_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O$ in demselben Verhältniss stehen wie das Aceton zum Pinakon und Isopropylalkohol, von welchen sich das mittlere nach Linnemann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 379) ja auch nicht zu der letztgenannten Verbindung reduciren lässt.

Um zuverlässigen Aufschluss über die Bindungsart des Sauerstoffs im Cinchonin zu gewinnen, habe ich das Studium der Einwirkung des Phosphorchlorids auf dasselbe begonnen. In dieser Beziehung liegt meines Wissens nur eine Angabe von Hlasiwetz (Fehling, Handwörterbuch II, S. 709) vor, dass Phosphorpentachlorid ohne Wirkung auf Cinchonin ist. In der That wirkt dasselbe allein nicht auf Cinchonin ein, auch nicht bei Wasserbadwärme; bei stärkerem Erhitzen verkohlt schliesslich das Cinchonin. Ebensowenig scheint Phosphoroxychlorid für sich auf salzsaures Cinchonin zu wirken, welches sich darin löst, aber unverändert bleibt.

Mischt man aber gepulvertes, neutrales, salzsaures Cinchonin, welches bei 110° getrocknet ist, mit 2 Th. Phosphorsuperchlorid zusammen und gibt zu dem Gemisch allmählich die 6—7fache Menge Phosphoroxychlorid, so erwärmt sich die Masse unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Zur Beendigung der Reaction wurde noch längere Zeit auf 80° und schliesslich auf 100° erwärmt. Das erkaltete Produkt wurde in Schneewasser gegossen und nach beendeter Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Ammoniak versetzt. Zuerst fällt ein gelblicher, harzartiger Körper, von welchem abfiltrirt wird; auf weitem Zusatz von Ammoniak trübt sich die Flüssigkeit milchig und nach einiger Zeit, rascher beim Umrühren, scheidet sich eine weisse krystallinische Masse aus. Dieselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen, in wenig absolutem Alkohol, in welchem sie ungleich leichter löslich ist als das Cinchonin, gelöst, mit Wasser gefällt und schliesslich aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, breite Nadeln, die gegen 52° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in kochendem Wasser löst sie sich nur wenig und krystallisirt beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln. Am besten krystallisirt sie

aus heissem Weingeist und aus Aether. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	I.	II.
C	73.11 pCt.	73.23 pCt.
H	7.14 -	6.95 -
Cl	11.36 -	— .

Mit diesen Zahlen stimmen die nach den beiden Formeln $C_{19}H_{21}ClN_2$ und $C_{19}H_{19}ClN_2$ berechneten nahezu überein.

	Berechnet für	
	$C_{19}H_{21}ClN_2$	$C_{19}H_{19}ClN_2$
C	72.96 pCt.	73.43 pCt.
H	6.72 -	6.12 -
Cl	11.36 -	11.43 -
N	8.96 -	9.02 -
	100.000	100.000.

Die nächste Uebereinstimmung zeigt die analysirte Substanz mit der Formel $C_{19}H_{21}ClN_2$ und sie wäre demnach Cinchonin, in welchem Hydroxyl durch Chlor vertreten ist, während man zur zweiten Formel $C_{19}H_{19}ClN_2$ gelangen würde durch Annahme einer (CO)-Gruppe im Cinchonin und Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure aus einem intermediär gebildeten Produkte $C_{19}H_{20}Cl_2N_2$. Jedenfalls ist die Base sauerstofffrei. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich in heisser, verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löst; beim Erkalten scheidet sich das Platinsalz in schönen, goldgelben Kryställchen aus.

Die Base giebt in weingeistiger Lösung sowohl an alkoholisches Kali beim Kochen wie auch an Natrinm amalgam bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab und unterscheidet sich darin wesentlich vom Chlorocinchonid, $C_{20}H_{25}N_2OCl$, Zorn's, aus welchem weder durch alkoholisches Kali noch durch Natriumamalgam Chlor herausgenommen werden soll. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte, sowie der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Chinin, welche unter gleichen Bedingungen erfolgt wie beim Cinchonin, bleibt vorbehalten.

München, 11. Februar 1879.