

Wie von Graebe und Wander gefunden worden ist, lassen sich die drei zuletzt beschriebenen Körper auch durch Behandlung der Kaliumverbindung des Phenanthridons mit den Chlorüren oder Jodüren der entsprechenden Alkoholradicalen darstellen, was ihre Constitution als Stickstoffalkylphenanthridone ausser Zweifel stellt.

Genf, Universitätslaboratorium.

376. Zd. H. Skraup und F. Konek von Norwall: Ueber neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloïden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 24. Juli)

Ganz allgemein wird angenommen, dass die Chinaalkaloïde ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthalten. Ob das zweite Stickstoffatom secundär oder tertiär ist, blieb bisher jedoch zweifelhaft. Dieser Gegenstand ist mehrfach, so von Claus und dem Einen von uns, erörtert, ein einwandfreier Beweis aber bisher nicht geliefert worden. Ein solcher ist auch nur zu erbringen, wenn es z. B. beim Cinchonin gelingt, die Einwirkung eines Halogenalkyls so zu richten, dass dieses ausschliesslich mit jenem Stickstoffatom in Reaction tritt, welches intact bleibt, wenn die schon bekannten Halogenalkyladditionsproducte entstehen, deren quaternäre Natur gesichert ist. Je nachdem die neue Verbindung quaternär oder Salz einer Ammoniakbase ist, ergibt sich dann die Natur des zweiten Stickstoffatoms.

Die Gewinnung solcher Isomeren der bekannten Halogenalkylverbindungen ist theoretisch unter der Voraussetzung sehr einfach, dass in den sogenannten neutralen, richtiger basischen Salzen der Chinaalkaloïde, z. B. des Cinchonins, die Säure an dieselbe stickstoffhaltige Gruppe getreten ist, wie beispielsweise das Jodäthyl in dem schon bekannten Additionsproduct, das beim Erhitzen von 1 Mol. Cinchonin mit 1 Mol. Jodäthyl entsteht.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf ein Neutralsalz des Cinchonins kann, wenn Umlagerungen ausbleiben, jenes nur an das zweite Stickstoffatom treten und muss ein jodwasserstoffsäures Jodäthylcinchonin entstehen, das mit Alkalien zersetzt eine Verbindung abscheidet, die jedenfalls nicht identisch mit dem schon dargestellten Cinchoninjodäthyl ist.

Es hat sich nun herausgestellt, dass solche Reactionen nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintreten. Anfangs verliefen unsere Versuche ebenso resultatlos, wie die von Grimaux¹⁾.

¹⁾ Compt. rend. 115, 117.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf andere Salze des Cinchonins als das mit Jodwasserstoffsäure treten nämlich complicirte Umsetzungen, vor allem ein Austausch der aciden Radicale ein. So war wasserfreies salzsaures Cinchonin, das in Chloroform gelöst mit der äquimolecularen Menge Jodäthyl mehrere Tage zusammenstand und dann am Wasserbad einige Stunden erhitzt wurde, fast vollständig in jodwasserstoffsäures Cinchonin verwandelt und reichlich Chloräthyl entstanden, welch' letzteres durch die reichliche Bildung von Chlorsilber im Destillat nach dem Digeriren mit alkoholischer Silberlösung nachgewiesen wurde. Bei den Versuchen von Grimaux war zweifellos der Ueberschuss von angewendetem Jodmethyl nicht minder schädlich.

Die Reactionen verlaufen aber in dem erhofften Sinne, wenn man die jodwasserstoffsäuren Salze mit Jodäthyl behandelt.

So haben wir durch Erhitzen der sogen. neutralen jodwasserstoffsäuren Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Chinin mit Jodäthyl Verbindungen der Zusammensetzung $HJ \cdot C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ bzw. $HJ \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ erhalten, die schön krystallisirte gelbe Salze sind, die in absolutem Alkohol meist schwer, leichter in Wasser löslich sind, und die mit Ammoniak zersetzt, dunkelgelbe bis orangefarbene basische Verbindungen der Formeln $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ bzw. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ abscheiden.

Diese gehen abermals mit Jodäthyl erhitzt in die schon bekannten Dijodäthyladditionsproducte über, und zwar erhält man diese viel leichter, als man sie aus den Chinaalkaloïden direct gewinnen kann.

Isomer mit den früher erwähnten gemischten Verbindungen, HJ Alkaloïd, C_2H_5J , sind Salze, die aus den schon bekannten Monojodäthylaten durch Neutralisiren mit Jodwasserstoffsäure entstehen. Die Salze sind nicht nur durch Habitus und Schmelzpunkt, sondern auch durch den Krystallwassergehalt und vor allem dadurch verschieden, dass die letzterwähnten mit Alkalien zersetzt, die schon bekannten weissen Monojodäthylate wieder abscheiden, während die zuerst beschriebenen die dunkelgelben neuen Monojodäthylate geben.

Die Eigenschaften der neuen Isomeren machen es sicher, dass auch sie quaternäre Jodide sind, dass deshalb beide Stickstoffatome der bekannteren Chinaalkaloïde tertiär gebunden sind. Dieses ist zwar zu wiederholten Malen behauptet, aber noch nicht in einwandfreier Weise bewiesen worden.

Die Färbung von ihnen giebt weiterhin einer anderen öfter ausgesprochenen Vermuthung Gewissheit, nämlich dass die Chinaalkaloïde bei Anlagerung 1 Mol. einer einbasischen Säure oder eines Halogenalkyls mit jenem Stickstoffatom binden, das nicht dem Chinolinring angehört.

Alle Alkyljodide des Chinolins und seiner Derivate sind gelb gefärbt, dieselbe Farbe haben die von uns neu dargestellten Jodalkylate der Chinaalkaloide, während die bisher bekannten farblos sind. Deshalb müssen die neuen Jodalkylate das Joäthyl an dem Chinolinring besitzen, die alten an der zweiten stickstoffhaltigen Gruppe, und ebenso ergibt sich, dass in den sogen. Neutralsalzen die Säure von dem zweiten stickstoffhaltigen Kern gebunden, der Chinolinring aber noch aufnahmefähig ist.

Die neuen isomeren Jodäthylate sind z. B. durch Alkalien und Oxydationsmittel leicht zersetzlich.

Ihre Zersetzungs- und Spaltungsproducte dürften für die Constitution der Chinaalkaloide von Interesse sein, da die Möglichkeit geboten ist, unter Zerstörung des Chinolinringes und Intactlassung der »zweiten Hälfte« Derivate zu erhalten. Unter diesem Gesichtspunkte ist ihre Darstellung versucht worden und dürfen wir deshalb wohl die Bitte stellen, die weitere Untersuchung vorläufig uns zu überlassen.

377. Walter Dolifus: Berichtigung über Hydrozimmtaladoxim.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Gelegentlich meiner Veröffentlichung über die Aldoxime¹⁾ beschrieb ich auch das Hydrozimmtaladoxim. Ich hatte den angeblichen Hydrozimmtaldehyd nach den Angaben von Etard²⁾ durch Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid erhalten und durch fractionirte Destillation gereinigt. Dabei habe ich aber leider, wie ich mich auf eine Zuschrift des Hrn. Prof. W. v. Miller hin habe überzeugen müssen, seine Veröffentlichung: »Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction«³⁾ übersehen. In derselben weist Hr. v. Miller überzeugend nach, dass bei der Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid nicht Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, sondern das isomere Benzylmethylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gebildet wird, so dass das von mir beschriebene und als Hydrozimmtaladoxim angesprochene Oxim vielmehr das isomere Benzylmethylketoxim darstellen muss.

Meine Versuche über das wirkliche Hydrozimmtaladoxim wurden ermöglicht durch die Freundlichkeit des Hrn. v. Miller, welcher mir den echten, von ihm durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhaltenen Hydrozimmtaldehyd zur Verfügung gestellt hatte.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1908.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. [5], 22, 254.

³⁾ Diese Berichte 23, 1070.