

68. Wilhelm Koenigs: Ersetzung von Hydroxyl in Chin-alkaloïden durch Wasserstoff. II.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Vor Kurzem¹⁾ berichtete ich über die Vertretung des Hydroxyls im Conchinin und im Cinchonin durch Wasserstoff. Dieselbe Reaction habe ich nunmehr auch beim Chinin, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$ und beim Cinchonidin, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$ ausgeführt, indem ich die genannten Alkaloïde mit Hülfe von Fünffachchlorphosphor in die Chloride $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}ClN$ und $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}ClN$ verwandelte und diese Chloride mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelte. Dabei entstehen zwei neue krystallisierte Basen, welche ich als Desoxychinin, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{16}N$ und Desoxycinchonidin, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{16}N$ bezeichnen will. Dieselben unterscheiden sich von den zugehörigen, um zwei Wasserstoffatome ärmeren Anhydrobasen Chinen, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{14}N$ und Cinchen, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{14}N$ durch den bedeutend niedriger liegenden Schmelzpunkt, die Leichtlöslichkeit der sauren Tartrate und ihr Verhalten gegen kochende concentrirte Bromwasserstoffsäure, wodurch die Desoxybasen nicht in Apochinen resp. Apocinchinen übergeführt werden. Ferner drehen Desoxychinin und Desoxycinchonidin die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links, während Chinen und Cinchoniden ebenso wie Desoxycinchonin und Desoxycinchonidin rechtsdrehend sind. Die gleichzeitige Entstehung von Anhydrobase, wie sie bei der Reduction des Cinchoninchlorids beobachtet wurde, liess sich bei der analogen Behandlung von Chinin- und Cinchonidinchlorid nicht constatiren. Die isomeren Desoxybasen aus Chinin und Conchinin sowie aus Cinchonin und Cinchonidin sind nach Richtung der Drehung, nach Schmelzpunkt und Löslichkeit der Salze bestimmt von einander verschieden.

Das Desoxychinin, $C_{20}H_{24}N_2O + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisiert aus Aether oder aus stark verdünntem Weingeist in farblosen feinen Nadelchen, die gegen 52° schmelzen und im Exsiccator über Schwefelsäure zerfließen. Die lufttrockne Substanz erlitt bei 100° einen Gewichtsverlust von 12.41 pCt. (ber. für $C_{20}H_{24}N_2O + 2\frac{1}{2}H_2O$ 12.74 pCt. Wasser). Zur Verbrennung wurde der Körper bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O$.

Procente: C 77.92, H 7.79.

Gef. » » 78.01, » 8.18.

Die Base wird von Wasser kaum, von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, etwas schwerer von Ligroin aufge-

¹⁾ Diese Berichte 28, 3143.

nommen. Sie gibt ebenso wie das isomere Desoxyconchinin die bekannte Chininreaction mit Chlorwasser und Ammoniak. Verdünnte Lösungen fluoresciren ähnlich wie Chininlösungen. Das einfach schwefelsaure Desoxychinin ist bedeutend leichter löslich als das entsprechende Chininsalz. Die Salze der neuen Base bleiben gern ölig und scheinen nicht leicht zu krystallisiren. Bisher wurden das einfach jodwasserstoffsaure Salz und die Platindoppelverbindung krystallisiert erhalten. Die letztere krystallisiert aus heißer verdünnter Salzsäure und hinterliess, bei 100° getrocknet und dann geglüht, 27.11 pCt. Pt (ber. für $C_{20}H_{24}N_2O, H_2PtCl_6$ 27.10 pCt. Pt). Das Platinsalz war bei 260° noch nicht geschmolzen, hatte sich aber dunkel gefärbt.

Das Desoxycinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2$, krystallisiert schön aus Aether oder aus heißem Ligroin in farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln vom Schmp. 61° . Es ist krystallwasserfrei. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde verbrannt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2$.

Procente: C 82.01, H 7.91.

Gef. » 82.17, » 8.11.

Das in Wasser schwer lösliche krystallinische Platinsalz enthält kein Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 100° hinterliess es beim Glühen 28.42 pCt. Pt (ber. für $C_{19}H_{22}N_2, H_2PtCl_6$ 28.28 pCt. Pt). Sehr schön krystallisieren in farblosen Nadeln aus heißer verdünnter Salzsäure die Doppelsalze mit Zink-, Cadmium- und Quecksilberchlorid.

Schliesslich seien noch einige Beobachtungen mitgetheilt, welche sich auf die Drehungsrichtung der Chloride des Chinins, Conchinins, Cinchonins und Cinchonidins, sowie der aus den Chloriden dargestellten Anhydro- und Desoxybasen beziehen.

Während bekanntlich Chinin und Cinchonidin links, Conchinin und Cinchonin rechts drehen, wurde bei sämmtlichen vier Chloriden Rechtsdrehung beobachtet, ebenso bei den entsprechenden Anhydrobasen Chinen, Cinchoniden, Conchininen und Cinchen. Die Desoxybasen dagegen drehen in demselben Sinn wie die zugehörigen Chinaalkaloïde. Linksdrehend sind also die Desoxyderivate des Chinins und Cinchonidins, rechtsdrehend die des Conchinins und Cinchonins. Die Drehungsrichtung sämmtlicher Basen wurde in zehnprozentiger alkoholischer Lösung untersucht. Genauere Messungen über die Grösse der Drehung sollen später an den Derivaten der möglichst reinen Chinaalkaloïde angestellt werden.

Die von Pasteur¹⁾ zuerst beobachtete, von Hesse²⁾ und von v. Miller³⁾ und Rohde genauer untersuchte Umlagerung jedes der

¹⁾ Jahresbericht 1853, 473.

²⁾ Ann. d. Chem. 178, 253.

³⁾ Diese Berichte 28, 1056.

beiden Paare isomerer Chinaalkaloïde in ein und dieselbe schwach rechtsdrehende isomere Base: in Chinicin (Chinotoxin) und in Cinchonicin (Cinchotoxin), machen es wahrscheinlich, dass in den vier verschiedenen Chinabasen das Hydroxyl an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Bildung identischer Anhydro- und verschiedener Desoxyderivate lässt sich am leichtesten erklären, wenn man in Anlehnung an Pasteur's scharfsinnige Interpretation wenigstens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in der s. g. zweiten Hälfte des Moleküls der Chinaalkaloïde annimmt, und wenn man ferner als eines dieser asymmetrischen Kohlenstoffatome dasjenige betrachtet, welches das Hydroxyl trägt. Dieses Hydroxyl muss dann ein tertiäres sein, weil bei Ersetzung desselben durch Wasserstoff nicht identische, sondern verschiedene Desoxybasen entstehen, während bei Austritt dieses Hydroxyls mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms die Asymmetrie des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffs verschwindet und daher identische Anhydrobasen resultieren. Die Isomerie der beiden Paare isomerer Chinaalkaloïde würde also lediglich beruhen auf der verschiedenen räumlichen Lagerung des Hydroxyls und der drei übrigen Atomgruppen, welche mit dem betreffenden asymmetrischen Koblenstoffatom verbunden sind. Dieselbe Vermuthung ist auch von Skraup und Würstl¹⁾ bereits geäussert worden.

Die Chinaalkaloïde lagern bekanntlich sehr leicht die Elemente von einem Molekül Halogenwasserstoff an die Doppelbindung der Vinylgruppen der zweiten Hälfte an. Nach einigen vorläufigen Versuchen mit Hydrojod- und Hydrobromcinehonin wird das Halogen durch Eisen und verdünnte Schwefelsäure nur sehr langsam eliminiert, leichter durch Zinn und Salzsäure. Die Untersuchung der Desoxybasen wird fortgesetzt.

Hrn. Karl Bernhart bin ich für seine werthvolle Hülfe zu bestem Dank verpflichtet.

¹⁾ Wiener Monatshefte 10, 229, vergl. auch die Constitutionsformel, welche von Miller und Rohde für das Cinchonin aufgestellt haben l. c. S. 1063.