

Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin

von

Ed. Lippmann und F. Fleissner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

Unter dieser Aufschrift haben wir am Schlusse des Sommersemesters eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht,¹ deren Inhalt sich theilweise in einem Widerspruch mit den Mittheilungen von Skraup² und Dr. Pum³ befindet.

Nachdem wir am 18. Juni d. J. unsere ausführliche Arbeit über das Chinin und Isochinin der Akademie übergeben, hat Herr Skraup einige Wochen später unter dem allgemein gehaltenen Titel über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinaalkaloide eine etwas unbestimmt gehaltene Mittheilung veröffentlicht und sich eine Verallgemeinerung unserer beim Chinin gemachten Erfahrungen auf alle im Handel leicht zugänglichen Chinaalkaloide vorbehalten.⁴ Auf eine brieflich vorher vorgeschlagene Theilung des Arbeitsgebietes erklärte ich mich gerne bereit, einzugehen, wenn Herr Skraup uns den damaligen Stand seiner Versuche mittheilen wolle. Diesen gewiss annehmbaren Vorschlag hat Herr Skraup aus uns unbekanntem Gründen abgelehnt. Seine jüngst veröffentlichten Arbeiten auf diesen Gebieten berechtigen

¹ Berichte d. D. Chem. Ges., 24, 2827.

² Monatshefte, 1891, Heft 7.

³ Monatshefte, 1891, Heft 9.

⁴ Die letzte Abhandlung von Skraup über die Constitution der Chinaalkaloide, Monatshefte, 1889, enthielt nichts auf diesen Gegenstand Bezügliches.

ihn nicht zur weiteren Bearbeitung desselben. In der ersten Mittheilung¹ wurde jener Verbindungen gedacht, welche Herr Skraup entdeckt und Dr. Pum später beschrieben haben; der Dijodwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins und Chinidins, welche erstere wir nach der Ansicht von Dr. Pum übersehen hätten!

Die Existenz solcher Verbindungen müsste eine andere Strukturformel obiger Alkaloide zur Folge haben, schloss Skraup, da von einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, wenn sich zwei Moleküle Jodwasserstoff an den Kohlenstoff anlagern, nicht mehr die Rede sein könne!

Cinchonin gibt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure Dichte 1.7—1.8 gekocht, die von uns beschriebene Verbindung mit 3 HJ das Hydrojodeinchonindijodhydrat kleine glänzende hellgelbe Prismen, die bei 230° C. unter Zersetzung, nicht wie irrtümlich früher angegeben wurde, bei 220° C. erweichen. Dieses Jodid, welches Skraup als Dijodwasserstoffinchoninjodhydrat auffasst, geht mit verdünntem wässrigen Ammon bereits in der Kälte unter Verlust von 2 Molekül JH, die als Jodammonium austreten, in das Hydrojodeinchonin über. Dasselbe stellt kleine weisse Nadelchen vor, die bei 158—160° C. unter Schwärzung schmelzen. Dr. Pum² bezweifelt die Reinheit dieser Verbindung auf Grund der von uns veröffentlichten Jodbestimmung, die 1% weniger, als die Theorie erfordert, ergab.

Wir wiederholten die Darstellung dieser Substanz, indem wir das Trijodhydrat, wie oben angegeben, mit Ammon zersetzten, bis die gelben Nadeln verschwunden waren, den ausgeschiedenen weissen Krystallbrei absangten, etc.

Das so erhaltene Rohproduct ergab weisse Prismen, die bei 158—160° C. schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnte keine Änderung des Schmelzpunktes, wie der Zusammensetzung beobachtet werden. Zur weiteren Reinigung wurde das gutcharakterisirte, in kaltem Wasser schwer lösliche

¹ Monatshefte 1891, Heft 9.

² Derselbe untersuchte ebenfalls das Verhalten des Cinchonintrijodhydrats gegen Ammon, verwendete aber im Gegensatz zu uns eine alkoholische Ammonlösung, ohne in der ganzen Arbeit die Einwirkung einer wässrigen Lösung zu berücksichtigen, was gewiss befremdend erscheint.

Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisirt, mit Ammon zersetzt, um endgiltig aus Weingeist gereinigt zu werden.

Mit verdünnter Jodwasserstoffsäure vereinigt sich dieses Jodid zu einem Trijodid, welches mit dem Hydrojodeinchonindijodhydrat vollkommen identisch ist, bei 230° C. schmilzt, etc. Diese Thatsache spricht gegen die Formel von Skraup $C_{19}H_{22}(HJ)_2N_2O$ HJ, da bekanntlich verdünnte Halogensäuren nicht mehr die Fähigkeit besitzen, sich an Kohlenstoff anzulagern.

- I. 0·4057 g gaben mit Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure zersetzt 0·2178 g Jodsilber.
- II. 0·2772 g ebenso behandelt, lieferten 0·149 g Jodsilber.
- III. 0·205 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0·4158 g Kohlensäure und 0·1073 g H_2O .
- IV. 0·2168 g gaben ebenso behandelt 0·4361 g Kohlensäure und 0·1102 g Wasser.

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJ$
	I.	II.	III.	IV.	
J	29·01	29·08	—	—	30·08
C	—	—	55·31	54·85	54·02
H	—	—	5·81	5·64	5·45

Diese Zahlen beweisen, dass obiges Jodid durch eine kleine, durch Reinigung nicht zu entfernende kohlenstoffreichere Substanz verunreinigt war.

Chloroplatinat. Eine sehr charakteristische Verbindung ist das Chloroplatinat des entsprechenden Chlorhydrat des Hydrojodeinchonins. Dasselbe wurde wiederholt dargestellt und wird in der Form von schönen, orangegelben, kleinen, glänzenden Nadeln erhalten, wenn man eine verdünnte, heisse salzsäurehaltige Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so dass die Fällung erst nach einiger Zeit erfolgt. Dieses Salz schliesst jede Verunreinigung durch das später zu erwähnende Dijodhydrat aus, indem dieses letztere unter Bildung von Platinjodid die Lösung sofort braun färbt, welche sehr empfindliche Erscheinung selbst Spuren dieser Verbindung anzeigt.

0·4552 g dieser Verbindung hinterliessen gegläht 0·107 g Platin.

0·523 g gaben verbrannt 0·5234 g CO₂ und 0·1415 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O·HJ, PtCl ₆ H ₂
Pt.	23·5	23·38
C	27·29	27·42
H	3·0	3·0

Dijodwasserstoffcinchonin.

Unter diesen Namen wurde diese Verbindung flüchtig von Skraup und später ausführlich von Dr. Pum beschrieben. Dieselben erhielten sie durch Digeriren des Trijodids mit alkoholischen Ammon. Als wir diesen Versuch wiederholten, trat Anfangs Lösung ein, später erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallmagma. Die abgesaugten, gewaschenen Krystalle zeigten, nachdem sie aus Weingeist umkrystallisirt waren, den von Dr. Pum angegebenen Schmelzpunkt 187—190° C. Auch Jodbestimmungen bestätigten, dass die Substanz dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie das Dijodwasserstoffadditionsproduct des Cinchonins, C₁₉H₂₄J₂N₂O.

Indessen konnte folgender Versuch nicht mehr mit der von Skraup gemachten Voraussetzung, dass beide Moleküle Jodwasserstoff an Kohlenstoff gebunden seien, in Einklang gebracht werden. Dieses „Dijodwasserstoffcinchonin“ spaltet mit wässriger Ammon in der Kälte das oben beschriebene Monojodhydrat vom Schmelzpunkt 158—160° C. ab. Da nun Verbindungen, wo die Halogensäuren an Kohlenstoff gebunden sind, wie das Bromwasserstoffcinchonin, Chlorwasserstoffcinchonin die Halogensäure an wässriges Ammon nicht abgeben, so konnten in diesem Falle nicht beide Moleküle Jodwasserstoff sondern nur ein Molekül an Kohlenstoff gebunden, gedacht werden. Man konnte allerdings annehmen, dass hier das Monojodwasserstoffcinchoninjodhydrat vorliege, C₁₉H₂₂HJN₂O + HJ, allein dann war wieder das Verhalten gegen alkoholisches Ammon schwer zu erklären!

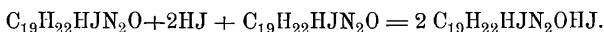
Als nun zufällig beobachtet wurde, dass die Löslichkeit des in Alkohol sehr schwer löslichen Trijodhydrats bei Gegenwart von Monojodhydrat des Cinchonins in diesem Mittel bedeutend zunahm, dass die in der Kälte herausfallende Verbindung weisse Farbe, grosse Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften mit dem Dijodwasserstoffcinchonin zeigte, so wurde supponirt, dass die von Skraup und Dr. Pum dargestellte Verbindung eine molekulare Verbindung des Monojodhydrats mit dem Monojodwasserstoffcinchonindijodhydrat vorstelle, so dass durch Erhitzen äquivalenter Mengen beider Componenten dieselbe Verbindung erhalten werden könne, der dann die rationelle Benennung Dihydrodijodcinchonindijodhydrat zukommt.

Der Versuch schien zu Gunsten dieser letzten Ansicht¹ zu sprechen, als genau abgewogene Mengen beider Jodide bei Gegenwart von Alkohol bis zur vollkommenen Lösung erhitzt wurden, verschwand rasch das gelbe Trijodid und es schied sich in der Kälte eine in weisse Nadeln krystallisirte Verbindung aus, die das Aussehen des von P. dargestellten „Dijodwasserstoffcinchonins“ zeigte. Dieselbe wurde abgesaugt und aus neuen Mengen Alkohol krystallisirt. Die so gereinigte Verbindung zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 187—190° C., die Reaction mit Platinehlorid erwies sich in jeder Beziehung bisher identisch mit dem von Skraup dargestellten Bijodhydrat.

0·3688 g lieferten mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat erhitzt, 0·3088 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{48}N_4O_2J_4$
J	45·66	46·18

¹ Bedenkt man die basische Natur des Monojodhydrats, so kann dieser Vorgang auch durch Abgabe von Jodwasserstoff von Seite des Hydrodijodcinchonindijodhydrats an die erstere Verbindung erklärt werden.



Auch diese Reaction wäre für die Annahme der Existenz eines $C_{19}H_{22}(HJ)_2N_2O$ ungünstig, da man es hier nur mit einer sehr verdünnten Säure zu thun hat, der bekanntlich das Vermögen, sich an den Kohlenstoff anzulagern, abgeht.

Was das Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren betrifft, so hat Herr P. in alkoholischer Lösung mit titrirten Säuren die von ihm beschriebenen neutralen Salze erhalten. Kocht man hingegen das „Dijodwasserstoffcinchonin“ mit verdünnter überschüssiger Essig- oder Salpetersäure kurze Zeit, so erhält man das Trijodhydrat, welches durch seinen Schmelzpunkt wie seinen hohen Jodgehalt agnoscirt wurde, wie eine an Jod ärmere Verbindung, welche wahrscheinlich das Monojodhydrat, in noch nicht ganz reinem Zustand, vorstellt. Die Untersuchung über diese Spaltung, die zur Bestätigung unserer Ansicht dient, soll in grösserem Massstabe durchgeführt, ebenso sollen andere Bijodhydrate, wie z. B. das des Conchinins, in dieser Richtung näher untersucht werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [100_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Lippmann E., Fleissner F.

Artikel/Article: [Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin. 637-642](#)