

Notiz über einige Chininverbindungen.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Nachstehende Chininverbindungen sind schon vor längerer Zeit gelegentlich einer Untersuchung über die Natur des Sauerstoffs im Chininmolekül erhalten worden. Wenngleich die erzielten Resultate nicht belangreich für die besagte Frage sind, die inzwischen von O. Hesse¹ in viel exacterer Weise gelöst wurde, so dürfte die Veröffentlichung derselben doch insofern einigen Werth haben, als sie zur Charakterisirung des Chinins beiträgt.

Chinindiäthyljodid. Diese schön krystallisirte Substanz bildete sich bei einem Versuche durch gleichzeitiges Einwirken von Ätzkali und überschüssigem Äthyljodid auf in Alkohol gelöstes Chinin, Äthyläther eines Jodäthyladditionsproductes darzustellen.

Nach achttündigem Erhitzen im Wasserbad zeigte sich im verschlossenen Rohr reichlich Jodkalium abgeschieden, die abgegossene braune Lösung, die noch stark nach Äthyljodid roch, im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, hinterliess bräunliche Krystalle. Durch Auflösen in heissem Wasser kann eine harzige Verunreinigung entfernt werden, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Reactionsproduct endlich in rein gelben Krystallen erhalten, die meist tafelförmige Ausbildung haben.

Unter Wasser erhitzt schmelzen sie zu einem gelblichbraunen Öl, das beim Schütteln sich mit der oberstehenden Flüssigkeit leicht mischt, worauf die Färbung vollständig verschwindet. Sie sind ferner leicht in absolutem und wässrigem Alkohol löslich, nicht in Äther.

¹ Ann. Chem. Pharm. 205, 314.

0·2769 Grm. lieferten 0·4188 Grm. CO_2 und 0·1416 Grm. H_2O .
 0·3717 Grm. mit Silbernitrat umgesetzt gaben 0·2455 Grm. JAg
 und 0·0035 Grm. Ag .

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
C 41·73	41·25
H 5·79	5·68
J 36·81	36·81

0·3605 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0·0266 Grm. H_2O .

Berechnet	Gefunden
$3\text{H}_2\text{O} \dots 7·82$	$7·38\%$

Schon unter 100° färben sich die Krystalle an den Kanten röthlich, bei 115° ist das Ganze zur röthlichgelben Masse geschmolzen, die mit Wasser übergossen allmähig rein gelb und krystallinisch wird, und nach erfolgter Lösung beim Verdunsten wieder die beschriebenen gelben Krystalle liefert.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte diese Krystalle krystallographisch untersuchen und hierüber mittheilen zu wollen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·7291 : 1 : 1·2135$

$ac = 107^\circ 6'$

Beobachtete Flächen: 100, 001, 110, 111, von denen 001 vorherrscht.

Chininkupferacetat. Um zu versuchen, ob nicht Metall-derivate des Chinins darstellbar wären, wurde eine verdünnt alkoholische Lösung von Chinin mit essigsaurer Cuprammoniumlösung vermischt und über Schwefelsäure eindunsten gelassen. Aus der blauen nicht mehr nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit hatten sich nach mehrtägigem Stehen grüne Kryställchen abgesetzt, die durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol, endlich Trocknen auf poröser Platte von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie scheinen Krystallwasser zu enthalten, verändern

schon beim Stehen über Schwefelsäure ihre Farbe, die grünlich-blau wird, an der Luft aber in wenig Augenblicken in die ursprüngliche wieder übergeht.

Die über Schwefelsäure dann bei 103° getrocknete Substanz lieferte:

I. 0·3510 Grm. gaben 0·7665 Grm. CO₂, 0·1924 Grm. H₂O und 0·0563 Grm. CuO.

II. 0·3781 Grm. gaben 0·0610 CuO.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_3Cu(C_2H_3O_2)_2$		Gefunden	
		I	II
C	60·13	59·55	—
H	5·93	6·09	—
Cu	12·54	12·79	12·77

Die Essigsäure wurde qualitativ nachgewiesen.

Ein Körper dieser Zusammensetzung kann am einfachsten als molekulare Verbindung von Chinin und Kupferacetat, er könnte aber auch als essigsäures Chininkupferacetat (C₂H₄O₂)(C₂₀H₂₃N₂O₂CuC₂H₃O₂) betrachtet werden.

Chininsilbernitrat. Dieser in schönen weissen Nadeln krystallisirende Körper wurde ähnlich dem Kupfersalz erhalten. Er enthält Salpetersäure und stimmt, was Löslichkeit betrifft, mit der von Stenhouse¹ dargestellten isomeren Verbindung von Chinidin (Hesse's Conchinin) mit salpetersaurem Silber vollkommen überein.

0·3784 Grm. lufttrockene Substanz hinterliessen 0·0809 Grm. Ag.
0·3766 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·6665 Grm. CO₂
und 0·1753 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2AgNO_3$		Gefunden
C	48·48	48·26
H	4·84	5·17
Ag	21·81	21·35

¹ Ann. Chem. Pharm. 129, 17.

Es lässt sich diese Substanz analog dem Kupfersalz auch als $\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$ auffassen.

Als eine verdünnte alkoholische Lösung von Chinin mit wenig mehr als 1 Molekül Ammoniak und hierauf mit stark überschüssigem Silbernitrat vermischt wurde, schied sich ein gelatinöser Niederschlag von weisser Farbe ab, der mit Wasser und verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf einer porösen Platte ausgebreitet, schon während des Trocknens über Schwefelsäure stellenweise eine bräunliche Farbe annahm, die bei höherer Temperatur intensiver wurde.

0·3948 Grm. über H_2SO_4 getrocknet hinterliessen 0·1046 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für
	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{AgN}_2\text{O}_2$
<u>26·5</u>	<u>25·06</u>

Trotz der bedeutenden Differenz dürfte der Körper wohl als Chininsilber aufgefasst werden können und dann sind wohl auch die zwei früher beschriebenen Salze nicht anders als Chininsalze anzusehen, in denen ein Hydroxylwasserstoff des Alkaloids durch Metall vertreten ist.