

Ueber die Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase;

von Dr. Joh. Skalweit *).

(Eingelaufen den 10. März 1874).

Während die zahlreichen Basen des Opiums unter sich in Betreff ihrer chemischen Formeln, der physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie ihrer physiologischen Wirkung keine Aehnlichkeit zeigen (abgesehen von Morphin und Codein, welche homolog sind), findet man bei den Alkaloiden der Chinarinden eine weit gröfsere Uebereinstimmung.

Sicher nachgewiesen sind darin nur vier Alkaloide, nämlich Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, welche unter einander in verschiedener Hinsicht Aehnlichkeit zeigen. Sie sind sämmtlich tertiäre Diaminbasen, vereinigen sich mit *einem* oder *zwei* Aequivalenten Säure zu Salzen, geben beim Erhitzen zum Theil identische Zersetzungsproducte, haben eine ähnliche physiologische Wirkung und zeigen auch in ihrer chemischen Zusammensetzung Aehnlichkeit. Bekanntlich sind Chinin und Chinidin isomer, so wie andererseits Cinchonin und Cinchonidin gleichfalls dieselbe Zusammensetzung haben, so dafs sie also je zwei Paare bilden. Die chemische Formel des ersten Paares unterscheidet sich nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms von der Zusammensetzung des

*) Diese Arbeit wurde 1869 im Tübinger Universitätslaboratorium begonnen und sind die ersten Resultate derselben in einer bei Laupp, Tübingen 1870, erschienenen Dissertation niedergelegt. Die Darstellung der *reinen* Base und ihrer Salze ist mir jedoch erst jetzt im Laboratorium der chem. Fabrik des Herrn Dr. de Haasn in List vor Hannover gelungen.

zweiten. Es könnte daher die Verwandlung eines Gliedes des ersten Paares durch Einführung von einem Atom Sauerstoff als eine möglicherweise ziemlich einfach auszuführende Verwandlung erscheinen.

Den ersten Versuch in *dieser* Richtung hat vor einigen Jahren Hermann Strecker ausgeführt*), indem er Cinchonin erst mit Brom behandelte und dem hierbei entstehenden Bromsubstitutionsproduct durch Kochen mit Kalilauge das Brom wieder entzog, wofür Sauerstoff eintrat. Er erhielt hierbei eine dem Chinin zwar isomere, aber in den Eigenschaften sowohl von Chinin als Chinidin durchaus verschiedene Base, welche er als *Oxycinchonin* bezeichnete.

Ich habe einen ähnlichen Versuch mit vollkommen reinem Cinchonidin ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Cinchonidin wurde fein gepulvert mit Schwefelkohlenstoff übergossen und allmähig, unter fortwährendem Umschütteln, eine entsprechende Menge Brom zugetröpfelt. Es bildete sich eine gelbe, in feinen Nadeln krystallisirte Substanz, welche in Alkohol leicht, in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht löslich ist. Die alkoholische Lösung wurde durch Kochen mit Wasser, welches ganz allmähig zugesetzt wurde, von Alkohol befreit und etwa 48 Stunden lang einer Wärme von 50 bis 60° ausgesetzt. Beim Eindampfen unter der Luftpumpe krystallisirte ein bromwasserstoffsäures Salz in langen farblosen Nadeln.

Analyse :

- I. 0,4098 Grm. getrocknete Substanz direct mit salpetersaurem Silber gefällt gaben 0,2483 Bromsilber.
- II. 0,5342 Grm. ebenso behandelt 0,320 Bromsilber.
- III. 0,6425 Grm. Substanz mit Kalihydrat in einer Silberschale eingäschert und dann mit Silbernitrat gefällt gaben 0,768 Bromsilber.
- IV. 0,4305 Grm. Substanz ebenso wie III. behandelt 0,5140 Bromsilber.

*) Diese Annalen **123**, 379 ff.

Die Formel :



verlangt :

	Gefunden	
I. und II. 25,48 pC. Brom	25,8	25,5
III. und IV 50,96 pC. Brom	50,71	50,3.

Die alkoholische Lösung dieses Bibromcinchonidins wurde jetzt unter Zusatz von Kalihydrat gekocht. Erst nach längerem Kochen und öfterem Ausfällen mit Wasser, abermaligem Lösen in Weingeist und erneutem Zusatz von weingeisthaltender wässriger Kalilauge gelingt es, alles Brom herauszuschaffen und eine sehr schön krystallisirte Oxybase in aufstrebenden verzweigten Stämmchen zu erhalten.

Analyse :

- I. 0,417 Grm. Substanz lieferten 1,078 Kohlensäure und 0,267 Wasser.
 II. 0,2795 Grm. gaben 0,7205 CO₂ und 0,1855 Wasser.
 III. 0,531 Grm. gaben 0,703 Ammoniumplatinchlorid.

Diese Zahlen führen zu der Formel :



	Berechnet	Gefunden	
C ₂₀	70,59	70,5	70,34
H ₂₄	7,05	7,1	7,39
N ₂	8,25	—	8,30
O ₅	14,10	—	—
	100,00.		

Die neue Oxybase, welche mit dem von Schützenberger*) durch Kochen von schwefelsaurem Chinin mit salpetrigsaurem Kali dargestellten *O.eychinin* gleiche Zusammensetzung hat, ist in Säuren leicht löslich und krystallisirt mit ihnen nach Art der Chiniabasen. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen stark lichtbrechenden weißen Blättchen mit 2 Äquivalenten Krystallwasser.

*) Compt. rend. 47, 81; diese Annalen 108, 350 f.

Analyse :

- I. 0,2345 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,011 Wasser und gaben mit Chlorbaryum 0,067 SO₄Ba.
 II. 1,2465 Grm. verloren bei 120° 0,056 Wasser.

Die Formel :



verlangt :

		Gefunden	
SO ₄ H ₂	12,04	12,00	---
H ₂ O	4,42	4,69	4,49

Löst man dies einfach saure Salz in verdünnter Schwefelsäure und stellt es einige Tage über Vitriolöl, so schießen am Rande des Glases harte Krystallgruppen an, welche das saure Salz der Oxybase darstellen :

- I. 0,4285 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,225 Baryumsulfat.
 II. 0,471 ebenso 0,246 Grm. Baryumsulfat.

Die Formel :



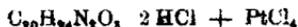
erfordert :

		Gefunden	
SO ₄ H ₂	22,4	22,1	21,9

Aus der salzsauren Lösung der Oxybase fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein Platinsalz in gelben feinen Körnchen, welches durch längeres Waschen mit kaltem Wasser, worin es ganz unlöslich ist, gereinigt wurde :

- I. 0,521 Grm. gaben 0,136 Pt.
 II. 0,913 Grm. gaben 0,237 Pt.

Die Formel :



erfordert :

		Gefunden	
Pt	26,25	26,1	25,9

Wie oben erwähnt ist diese Base eben so zusammengesetzt wie das von Schützenberger dargestellte *Oxychinin*, doch scheint mir wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß sie damit identisch ist. Ihre Entstehungsweise dürfte ihr den Namen *Bioxycinchonidin* indiciren.