

86. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Cinchotin (Hydrocinchonin von Caventon und Willm).

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, eine bequeme Methode zur Herstellung grösserer Mengen chemisch reinen Cinchonins aufzusuchen, haben wir damit begonnen, das zuerst von Caventon und Willm¹⁾ bei der Oxydation der käuflichen Base erhaltene Cinchotin einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um wo möglich zu Verbindungen zu gelangen, die in ihren Eigenschaften und besonders ihren Löslichkeitsverhältnissen von den entsprechenden Cinchoninderivaten hinreichend verschieden sind, um eine leichte Trennung zuzulassen. Nur so kann auch endgültig der Beweis beigebracht werden, ob das Cinchotin, wie es nach den Versuchen von Skraup²⁾ allerdings sehr wahrscheinlich wird, und wie die Entdecker der Base bereits annahmen, wirklich in dem Cinchonin schon präexistirt, oder ob es doch erst durch die Oxydation gebildet wird, für welche Möglichkeit auf der anderen Seite der Umstand spricht, dass alle Cinchoninsorten des Handels, auch nach mehrfachem Umkrystallisiren, noch nambafte Mengen jenes Körpers liefern, sowie ferner die Thatsache, dass die aus einem gegebenen Cinchonin zu erhaltenden Cinchotinmengen je nach den Bedingungen der Oxydation nicht unbeträchtlich wechseln.

Die Salze, sowohl neutrale als saure, sind im Allgemeinen den Cinchoninsalzen äusserst ähnlich, krystallisiren ebenso leicht wie diese und besitzen mit wenigen Ausnahmen auch denselben Wassergehalt, sind aber meist etwas leichter löslich.

Die grosse Verwandtschaft der Base mit Cinchonin erstreckt sich nicht nur auf die Salze, sondern findet sich auch im Verhalten gegen Chromsäuremischung wieder, welche damit reichliche Mengen von Cinchoninsäure erzeugt, die ausser an ihren physikalischen Eigenschaften auch mittelst des so sehr charakteristischen Kupfersalzes erkannt wurde.

Ebenso geht das Cinchotin mit 1 Molekül Jodmethyl schon in der Kälte in das gut krystallisirbare Jodür einer quaternären Base über, dessen wässrige Lösung wohl durch Silbersalze aber nicht durch Kalilauge gefällt wird.

In Bezug auf die freie Base haben wir die Angaben früherer Forscher bestätigt gefunden; was die Salze betrifft, so haben wir zunächst die bereits beschriebenen aufs neue analysirt, und fügen diesen einige weitere hinzu, uns vorbehaltend eine grössere Zahl derselben, sobald die bezüglichen Analysen ausgeführt sind, folgen zu lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 878.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, p. 368; diese Berichte XI, 811. 1517.

Sulfat: $2(C_{19}H_{24}N_2O)SO_4H_2 + 12H_2O$. Schon von Caventon und Willm dargestellt, aber bezüglich des Wassergehaltes unrichtig analysirt. Skraup fand $11\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser und vermuthete ganz richtig, dass es deren 12 enthalte. Wir fanden 12 Moleküle (ber. 23.8 pCt., gef. 24.01 pCt.). Das Salz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die sich vom Cinchoninsulfat scharf unterscheiden, auch in Wasser etwas leichter löslich sind. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man sehr gut ausgebildete, tafelförmige, durchsichtige Prismen, die, an die Luft gebracht, oberflächlich verwittern und trübe werden. Sie besitzen denselben Wassergehalt, wie die aus Wasser angeschossenen (ber. 23.8 pCt., gef. 24.22 pCt.).

Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an; die Krystallform ist die Combination zwischen einem sechsseitigen Prisma und der geraden Endfläche. Die Formel lautet:

$$(a : a : \infty a : \infty c) (\infty a : \infty a : c)$$

Prisma

Endfläche

a Nebenaxen — c Hauptaxe. Unter den Krystallen finden sich nicht selten Formen, welche der Idealform sehr nahe kommen; sie sind spaltbar parallel der geraden Endfläche, brechen das Licht doppelt und sind optisch einaxig.

Nitrat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot NO_3H + H_2O$. Man erhält dasselbe durch Neutralisiren der mit Weingeist übergossenen Base mit verdünnter Salpetersäure und freiwillige Verdunstung der Lösung. Es scheidet sich bald in Form eines gelblichen Oels aus, das sich in wenigen Tagen in schön ausgebildete, tafelförmige, durchsichtige Krystalle verwandelt. Unsere Analysen ergaben ein Molekül Krystallwasser (ber. 4.77 pCt., gef. 5.08 pCt.).

Hydrochlorat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$. Erhalten sowohl aus dem Sulfat durch Zersetzen mit der entsprechenden Menge Chlorbaryum als auch durch Sättigen der freien Base mit verdünnter Salzsäure bis zur neutralen Reaktion. Es krystallisirt in feinen, farblosen Nadelchen, welche dem entsprechenden Cinchoninsalz sehr ähnlich sind (ber. für 2 Moleküle Wasser 9.76 pCt., gef. 9.77 pCt.).

Saures Hydrochlorat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl$. Es enthält kein Krystallwasser. Dargestellt wurde es aus dem vorigen durch Auflösen in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbad, Auflösen des krystallinischen Rückstandes in Weingeist und Verdunsten über Schwefelsäure. Die erhaltenen Krystalle sind glänzend, schwerlöslich in Weingeist, aber sehr leicht löslich in Wasser.

Hydrobromat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2H_2O$. Die Darstellung geschieht ganz entsprechend der des Hydrochlorates. Unsere Wasserbestimmungen lieferten Daten, welche zwischen $1\frac{1}{2}$ und 2 Mo-

leküle Krystallwasser fallen, doch entscheiden wir uns für 2 Moleküle (ber. 8.71 pCt., gef. 7.52 pCt.).

Saures Hydrobromat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$. Die Verbindung ist wasserfrei. Man erhält dieselbe analog der Darstellung des sauren Hydrochlorates. Die Krystalle bilden weisse, spröde, nadel-förmige Prismen, welche sich in Wasser leicht, aber schwer in starkem Weingeist lösen.

Tartrat: $2(C_{19}H_{24}N_2O)C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Man erhält das Salz durch Neutralisiren der freien Base mit der berechneten Menge Weinsäure leicht in nadligen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und der entsprechenden Cinchoninverbindung gleichen (ber. für 2 Moleküle Krystallwasser 4.62 pCt., gef. 4.28 pCt.).

Sulfocyanat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CNSH$. Dasselbe ist wasserfrei. Man kann die Verbindung aus allen vorhergehenden Salzen erhalten, indem deren wässrige Lösung mit Sulfocyanalkaliumlösung vermischt wird. Nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man lange Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in concentrirter Sulfocyanalkaliumlösung fast nicht löslich sind.

Wir hoffen bald in der Lage zu sein, die vorstehenden Angaben zu ergänzen, und werden bei dieser Gelegenheit auch die Produkte beschreiben, welche durch Einwirkung von Brom auf die Base gebildet werden.

Fabbricca Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, 24. Febr. 1881.

87. August Bernthsen: Ueber die Zusammensetzung des unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons ¹⁾.

[4. Mittheilung aus dem Privatlaborium von A. Bernthsen in Heidelberg.]
(Eingegangen am 1. März.)

Vor einiger Zeit theilte ich in diesen Berichten ²⁾ eine Methode zur quantitativen Bestimmung des unterschwefligsauren Natrons mit, welche auf der Entfärbung ammoniakalischer Kupfersulfatlösung unter Anwendung von Indigcarmin als Indicator beruht. Nach der Formel $NaHSO_2$ für das unterschwefligsaure Natron, welche Schützenberger ³⁾ aufgestellt hat, entsprechen je zwei Moleküle $CuSO_4 + 5aq$ einem Molekül genannten Salzes.

Da ich letzteres nicht rein oder auch nur annähernd rein darstellen konnte, bemühte ich mich, seine Zusammensetzung auf anderem

¹⁾ Mit Roscoe bezeichne ich jetzt das hydroschwefligsaure als „unterschwefligsaures“ Natron, das frühere „unterschwefligsaure Natron“ als „thioschwefelsaures Natron“, weil die Berechtigung der Bezeichnung „hydroschweflige Säure“ durch das Mitzutheilende wegfällt.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2277.

³⁾ Comptes rendus 69, 196.