

woraus folgt, dass die Wirkung der Arsensäure auf Anthramin nicht auf der Einführung der Chinonsauerstoffe beruhen kann.

Wie erwartet reagirt Anthraminhydrür gegen concentrirte oder rauchende Schwefelsäure viel glatter als Anthramin. Die entstehende Sulfosäure verhält sich in der Bildung von Azofarbstoffen der Sulfanilsäure ganz ähnlich. Der mit Resorcin entstehende Azofarbstoff färbt Seide und Wolle orange, der mit Anthrol sich bildende färbt die thierische Faser schön violettbraun.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

170. O. Hesse: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 3. April.)

Gegen Mitte März vorigen Jahres fand ich in den Mutterlaugen des Homocinchonidinsulfats ein neues Alkaloid, das manche Aehnlichkeit sowohl mit dem Homocinchonidin als auch mit dem Cinchonidin hatte, sich aber von diesen Alkaloiden besonders durch sein Verhalten zu Kaliumpermanganat in saurer Lösung unterschied. Ich habe dann später über meine bezügliche Untersuchung in Folge einer Mittheilung von Forst und Böhringer¹⁾ berichtet und zugleich angedeutet, dass das Hydrocinchonidin von Forst und Böhringer wahrscheinlich mit meinem Alkaloid identisch sei und dass dasselbe in dem von diesen Chemikern für chemisch rein bezeichneten Cinchonidin präexistire²⁾.

Die hierauf von mir in dieser Richtung unternommene Untersuchung von thatsächlich reinem Cinchonidin ergab denn auch nicht die leiseste Spur von Hydrocinchonidin, während käufliches Cinchonidin von verschiedener Herkunft dasselbe in wechselnden Mengen lieferte, und weiterhin, dass das Hydrocinchonidin bezüglich seiner Eigenschaften mit meinem Alkaloid, das ich Cinchamidin nannte, vollständig übereinstimmte³⁾.

Der einzige noch bestehende Unterschied zwischen Hydrocinchonidin und Cinchamidin würde daher nur in den betreffenden Formeln $C_{19}H_{24}N_2O$ resp. $C_{20}H_{26}N_2O$ zu suchen sein. Jedoch dürfte fragliche Differenz von keiner Bedeutung sein, da Forst und Böhringer, wie mir von unterrichteter Seite mitgetheilt wurde, das Hydrocinchonidin gar nicht analysirten, sondern sich bei der Aufstellung ihrer Formel nur von gewissen Betrachtungen leiten liessen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1270.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1685.

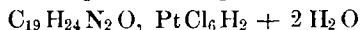
³⁾ Diese Berichte XIV, 1893.

Der Umstand, dass es mir möglich war, das fragliche Alkaloid ohne Anwendung von Kaliumpermanganat sehr leicht und in verschiedener Weise zu gewinnen, wie ich in meiner demnächst erscheinenden ausführlichen Mittheilung zeigen werde, veranlasste mich, nach dieser Richtung auch das Cinchonin, Conchinin und Chinin und zwar in verschiedenen Stadien ihrer Gewinnung zu prüfen.

Bei Cinchonin gab indess die bezügliche Untersuchung kein befriedigendes Resultat, was, wie ich glaube, davon herkommen mag, dass das Hydrocinchonin oder die fragliche, gegen Kaliumpermanganat resistente Base in den von mir zur Fabrikation von Chinin, Cinchonin u. s. w. verwendeten Chinarinden höchstens nur spurenweise vorkommt, sodass der sichere Nachweis der Präexistenz dieser Substanz (oder Substanzen) zur Unmöglichkeit wurde. Dagegen gelang es mir, das Vorkommen von Hydrocinchonin in einer als China cuprea bezeichneten, jedoch nicht zu der bezüglichen Fabrikation geeigneten Rinde direkt nachzuweisen. Die Zusammensetzung dieser Base entsprach der Formel $C_{19}H_{24}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.02	76.93 pCt.
H	8.11	8.17 »

Die Eigenschaften dieser Base stimmen mit den betreffenden Eigenschaften, welche von Caventou und Willm, sowie von Skraup, am Hydrocinchonin beobachtet wurden, nicht überein; die Krystalle meines Hydrocinchonins schmelzen dagegen schon bei $256^{\circ}C$. (uncorr.). Auch bildet das saure Chloroplatinat dieser Base, verschieden von dem betreffenden Platinsalz des von Caventou und Willm entdeckten Hydrocinchonins, ein gelbes, amorphes Pulver, das nach



zusammengesetzt ist.

Ob diese Unterschiede nur zufällig oder durch die Substanz selbst bedingt sind, wird voraussichtlich die weitere Untersuchung lehren.

Noch weniger günstig als wie bei Cinchonin gestaltete sich das Resultat bei Conchinin und Chinin, als zur Oxydation die fertigen Sulfate der beiden Alkaloide verwendet wurden.

An der Hand meiner am Cinchamidin gemachten Beobachtungen gelang es mir jedoch, aus den Mutterlaugen vom Conchinin- und Chininsulfat Fraktionen abzuscheiden, die in dem einen Falle reich an Hydroconchinin, in dem andern reich an Hydrochinin waren.

Das Hydroconchinin wurde von mir der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Es bildet leicht verwitternde Prismen, welche bei 168° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol und in Chloroform lösen, weniger in Aether. Die Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluo-

rescenz, während die in verdünnter Salzsäure diese Eigenschaft nicht erkennen lässt. Diese Lösungen geben auf Zusatz von Chlor und überschüssigem Ammoniak dunkelgrüne Färbung.

Das neutrale Sulfat krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln ¹⁾, welche grosse Aehnlichkeit mit den Krystallen des Conchininsulfates haben. Wird es in derselben Weise mit Jodkalium geprüft wie Conchininsulfat, so wird das gleiche Resultat erhalten. Dagegen unterscheidet sich seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure von jener des Conchininsulfats durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat.

Was nun das Hydrochinin betrifft, so entspricht die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Substanz der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	73.93	73.63 pCt.
H	7.96	7.97 »

Das Hydrochinin wird aus der blau fluorescirenden Auflösung in verdünnter Schwefelsäure durch Ammoniak in weissen, amorphen Flocken gefällt, die bald krystallinisch werden. Der Krystallwassergehalt der lufttrocknen Base betrug 7.75 pCt.; doch dürfte derselbe für wohl ausgebildete Krystalle höher gefunden werden. Das Alkaloid schmilzt bei 168° C. (uncorr.), löst sich leicht in Alkohol und Aether und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Es zeigt mit Chlor und überschüssigem Ammoniak die gleiche Reaktion wie Chinin, dagegen widersteht es der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf längere Zeit.

Das saure Platinsalz ist ein amorpher, später krystallinisch werdender, gelber Niederschlag, welcher nach $C_{20}H_{26}N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt ist.

Das neutrale Tartrat, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2$, $C_4H_6O_6 + H_2O$, bildet farblose Prismen, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen, jedoch leichter darin als die Krystalle des neutralen Chinintartrats.

Das neutrale Sulfat, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2$, $SO_4H_2 + 8H_2O$, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Es lenkt in saurer Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen die Ebene des polarisirten Lichtes weniger stark ab als Chininsulfat. Bei $t=15^0$ und $p=4^0$ (wasserfreies Sulfat) gab es in wässriger, 4 Mol. Gewicht HCl haltender Lösung $(\alpha)_D = -222.5^0$, woraus sich unter diesen Bedingungen für Hydrochinin $(\alpha)_D = -255.9^0$ ergibt.

¹⁾ Das neutrale Sulfat von Forst und Böhringer's Hydrochinidin (Hydroconchinin) bildet dicke, flächenreiche Krystalle, ist also nicht mit meinem Sulfat identisch.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne nicht vorher zwei andere Chinaalkaloide kurz berührt zu haben.

Das eine ist das Homochinin, das gleichzeitig von D. Howard und J. Hodgkin ¹⁾, B. H. Paul und J. Cowdley ²⁾ und von G. Whiffen ²⁾ in der China cuprea aufgefunden wurde. Diese Rinde enthält das fragliche Alkaloid sehr häufig, nach Hrn. J. A. Tod, der es schon im Herbst 1880 beobachtete, oft bis gegen 0.3 pCt.

Das zu meinen Untersuchungen dienende Material verdanke ich im Wesentlichen Hrn. Tod, der es gelegentlich bei seinen Untersuchungen von Cuprearinden gewann. Die Substanz wurde durch geeignetes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Ihre Zusammensetzung entspricht, wenn bei 120⁰ getrocknet, der Formel C₁₉H₂₂N₂O₂.

	Berechnet	Gefunden	
C	73.54	73.67	73.16 pCt.
H	7.09	7.35	7.09 »

Das Homochinin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether theils in platten Prismen, theils in Blättchen. Erstere enthalten 2 Mol. Krystallwasser, letztere anscheinend nur 1 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
Prismen: 2 H ₂ O	10.44	10.88	10.40 10.00 pCt.
Blättchen: H ₂ O	5.49		6.54 »

Das Homochinin schmilzt bei 177⁰ C. (uncorr.); es löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und krystallisirt aus letzterem, sofern es Wasser aufnehmen konnte. Sind wasserentziehende Mittel zugegen, so wird es anscheinend nur amorph erhalten.

Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und färbt sich mit Chlor und überschüssigem Ammoniak ganz so wie Chinin.

Das Homochinin giebt mit mehreren Säuren leicht krystallisirende Salze, deren wässrige Lösung mit Jodkalium nur eine harzige Fällung liefert. Seine schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganat sogleich.

Das neutrale Tartrat krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen.

Das neutrale Sulfat, (C₁₉H₂₂N₂O₂)₂, SO₄H₂ + 6H₂O, krystallisirt in kurzen Prismen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und leicht verwittern. (Gef. 12.50 und 13.37 pCt. H₂O, berechnet 13.07 pCt.) Da es bezüglich seiner Löslichkeit in Wasser

¹⁾ Pharm. Journ. Transact. (3) 12, 528.

²⁾ Dasselbst 497.

dem Chininsulfat fast gleichkommt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es auch im letzteren enthalten sein kann. Zum Nachweis von Homochininsulfat im Chininsulfat ist indess die von unserer Pharmakopöe gegebene Vorschrift zur Chininprüfung ganz unbrauchbar; dagegen hat sich die Liebig'sche Aetherprobe bewährt, wenn etwas mehr Aether genommen wird, als vorgeschrieben ist.

Das saure Chloroplatinat wird als ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach $C_{19}H_{22}N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + H_2O$ zusammengesetzt ist. (Gef. 26.11 pCt. Pt und 1.95 pCt. H_2O , berechnet 26.42 pCt. Pt und 2.43 pCt. H_2O .)

Das zweite Alkaloid, das ich erwähnen möchte, ist das Cincholin. Vermischt man die Mutterlauge, welche bei der Darstellung von Chininsulfat zuerst erhalten wird, nach einander mit Seignettesalz und Rhodankalium, bis durch letzteres kein Niederschlag mehr entsteht, übersättigt die klare, hellgelb gefärbte Lösung mit Natronlauge und schüttelt die freigemachten Alkaloide mit Aether aus, so hinterlässt dieser bei seinem Verdunsten eine braune, leicht bewegliche Masse von eigenthümlichem Geruch. Aus dieser Masse gehen beim Kochen mit Wasser die vorhandenen flüchtigen Basen fort, die zweckmässig in verdünnter Salzsäure aufgefangen werden. Diese Lösung wird alsdann verdampft, der Rückstand mit Natronlauge vermischt und mit Aether extrahirt. Nachdem die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen wurde, bringt man zu derselben tropfenweise ätherische Oxalsäurelösung, wobei das Cincholinoxalat als eine kleisterartige Masse niederfällt, die sich bald in glänzende Blättchen umsetzt.

Das aus dem Oxalat mittelst Natronlauge abgeschiedene Cincholin ist ein stark basisch reagirendes, blassgelbes Oel, leichter als Wasser und von schwachem, eigenthümlichem Geruche. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Es ist destillirbar, leicht namentlich mit den Wasserdämpfen, wird von Chlorkalk nicht gefärbt und löst sich leicht in Salzsäure, welche davon neutralisirt werden kann. Die neutrale Lösung ist geschmacklos und scheidet beim Verdunsten das Chlorhydrat in farblosen, meist quadratischen Blättchen aus. Mit Gold- und Platinchlorid giebt das Chlorhydrat nur harzige Fällungen.

Das Cincholin bildet mit Oxalsäure ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz.

So weit heute über diese Base; in einer späteren Mittheilung werde ich dann auf die Zusammensetzung dieses Körpers zu sprechen kommen, den wohl die Natur bei der Bildung von Chinin nicht ganz verbraucht. Denn wir finden diesen Körper, soweit heute meine Erfahrung reicht, nur in solchen Rinden, die Chinin enthalten.

Das Gemisch von flüchtigen Chinaalkaloiden, wie es oben erhalten wurde, besitzt, wenn durch einmalige Destillation gereinigt, einen etwas an Chinolin erinnernden Geruch. Auf einen ähnlich riechenden Bestandtheil der Chinarinden habe ich schon früher¹⁾ aufmerksam gemacht. Vielleicht findet sich in den Chinarinden auch Chinolin vor, das bekanntlich in sehr naher Beziehung zum Cinchonin steht.

171. Ludwig Knorr: Ueber Piperylhydrazin.

[Aus dem chem. Laborator. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Durch die im letzten Hefte dieser Berichte²⁾ veröffentlichte Untersuchung des Hrn. C. Schotten über das Piperidin sehe ich mich veranlasst, die ersten Resultate einer auf Veranlassung von Hrn. Emil Fischer in München begonnenen Arbeit über das Piperylhydrazin mitzuthetheilen, um mir die Bearbeitung dieses Körpers zu sichern.

Bei der Reduktion des Nitrosopiperidins mit Zink und Salzsäure erhielt Wertheim regenerirtes Piperidin und Ammoniak.

Derselbe Vorgang findet nach der Angabe des Hrn. Schotten bei Anwendung von Natriumamalgam statt. Diese Beobachtung ist jedoch unvollständig, da im letzteren Falle neben Piperidin beträchtliche Mengen der entsprechenden Hydrazinverbindung entstehen. Das Natriumamalgam wirkt in diesem Falle ebenso wie Zinkstaub und Essigsäure, was auch E. Fischer schon längst für die gewöhnlichen Nitrosamine angegeben hat³⁾.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Nitrosokörpers in der Kälte allmählich mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam, so erwärmt sich die Flüssigkeit ohne bemerkbare Wasserstoffentwicklung. Sobald der Geruch des Nitrosokörpers verschwunden war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat enthält neben kleinen Mengen von Piperidin und Ammoniak das Piperylhydrazin und in geringer Menge einen festen Körper vom Schmelzpunkt 45^o, welcher trotz des abweichenden Schmelzpunktes mit dem von Schotten⁴⁾ beobachteten identisch zu sein scheint und das dem Hydrazin entsprechende Tétrazon ist.

Zur Darstellung des Piperylhydrazins wird die Nitrosoverbindung am besten mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt.

¹⁾ Diese Berichte X, 2162.

²⁾ Diese Berichte XV, 421.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 152.

⁴⁾ a. a. O.