

## 392. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Hydrochinidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor kurzer Zeit hat Hesse<sup>1)</sup> in diesen Berichten über ein von ihm Hydroconchinin genanntes Alkaloid Mittheilung gemacht, welches er aus den Mutterlaugen des Chinidinsulfats (Conchininsulfats) abgetrennt hat, während er bei Oxydation des fertigen Chinidinsulfats nur unbefriedigende Resultate erzielte. Da wir nun schon früher<sup>2)</sup>, sowohl im Chinidinsulfat des Handels, als auch in den verschiedenen von der fabrikmässigen Darstellung des Chinidins herrührenden Laugen, stets nur ein Alkaloid aufgefunden hatten, das wir seiner Zusammensetzung:  $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  entsprechend Hydrochinidin genannt hatten, mussten wir nach Kenntnissnahme der Arbeit Hesse's die Identität beider Alkaloide vermuthen; indem die einzige von Hesse aufgefundene Verschiedenheit derselben darin bestehen soll, dass das neutrale Sulfat seines Alkaloids in zarten, farblosen, dem Chinidinsulfat ähnlichen Nadeln anschiesse, während unser Hydrochinidinsulfat grosse, flächenreiche Krystalle bildet. In Anbetracht der Thatsache, dass Unterschiede in der Krystallform sehr häufig von nebensächlichen Zufälligkeiten abhängen können, haben wir aufs Neue das Sulfat aus dem verschiedensten Material dargestellt; indessen immer nur pulverige mehr oder weniger deutlich ausgebildete Krystalle beobachtet, wenn die Krystallisation schon während des Erkaltens statt hatte, über deren völlige Verschiedenheit von der Krystallform des Chinidinsulfats kein Zweifel obwalten kann. Besonders grosse und gut ausgebildete Krystalle erhält man dagegen regelmässig, wie bereits früher mitgetheilt, durch langsame Verdunstung der wässrigen, neutralen Sulfatlauge; die Analyse dieser Krystalle hatte uns 12 Moleküle Krystallwasser ergeben.

Um nun die Frage der Identität sicherer zu entscheiden, haben wir aus schön krystallisirtem Chinidinsulfat, welches von der Firma Friedr. Jobst, respektive deren Filiale in Mailand, in Originalverpackung bezogen war, in der früher angegebenen Weise Hydrochinidin dargestellt, und die genügend gereinigte Base in das neutrale Sulfat verwandelt. Es zeigten sich dabei ganz die nämlichen Erscheinungen, wie wir dieselben auch bei der Darstellung des Hydrochinidinsulfats aus Chinidin verschiedenster Abstammung schon früher beobachtet haben; ausserdem ergab sich für dieses Sulfat bei der Analyse dieselbe chemische Zusammensetzung:  $2(C_{20}H_{26}N_2O_2)SO_4H_2 + 12H_2O$  ( $SO_4H_2$  berechnet = 10.14 pCt.; gefunden 9.99 pCt.; Krystallwasser berechnet 22.36 pCt.; gefunden 23.03 pCt.).

1) Diese Berichte XV, 855.

2) Diese Berichte XIV, 1954.

Die Elementaranalyse der entwässerten Base (im Schnabelrohr ausgeführt unter vorhergehender Ausglühung der vorgelegten Kupfernetzspiralen im Vacuum) lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2$	Gefunden	
C	73.62	73.43	73.60 pCt.
H	7.97	7.94	7.99 »

Der Krystallwassergehalt, auf's neue bei  $120^\circ$  bestimmt, ergab, wie schon früher,  $2\frac{1}{2}$  Moleküle (berechnet 12.13 pCt.; gefunden 12.20 und 12.28 pCt.).

Von anderen Salzen haben wir neu dargestellt:

Hydrochlorat,  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HCl$ . Man erhält es durch Auflösen der reinen Base in der berechneten Menge heisser, verdünnter Salzsäure, oder aus der neutralen Sulfatlösung durch Umsetzen mit Chlorbaryum. In grösserer Menge dargestellt bildet es harte, prismatische Tafeln, welche kein Krystallwasser enthalten, in kaltem Wasser leicht und in heissem sehr leicht löslich sind. (Berechnet Chlor = 10.06 pCt.; gefunden in der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz 9.78 pCt.)

Das Salz ist rechtsdrehend.

Hydrobromat,  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HBr$ . Es ist leicht durch Vermischen der etwas verdünnten erwärmten Lösung der vorgehenden Verbindung mit Bromkaliumlösung zu erhalten; so dargestellt bildet es wasserfreie, zerbrechliche Blättchen, welche dem Hydrojodat sehr ähnlich sind, und sich in kaltem Wasser schwer lösen. (Berechnet Brom 19.65 pCt.; gefunden 19.28 pCt.)

Saures Hydrojodat,  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HJ + 3H_2O$ . Man stellt es dar durch Vermischen der erwärmten Lösung des sauren Sulfats mit der nöthigen Menge Jodkaliumlösung. Wir erhielten es so in grossen, orangegelben, vielfächigen, kompakten Krystallen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. (3 Moleküle Krystallwasser berechnet 8.49 pCt., gefunden 8.19 pCt.; Jod berechnet 39.93 pCt., gefunden 39.33 pCt.)

Neutrales Tartrat,  $2(C_{20}H_{26}N_2O_2) \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$ . Das Salz gewinnt man durch Sättigung der in heissem Wasser fein zertheilten Base mit der berechneten Menge Weinsäure; beim Erkalten des etwas concentrirten Filtrats erhält man die gewünschte Verbindung in mehr breiten als dicken, glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser leicht und in heissem sehr leicht löslich sind. (Krystallwasser berechnet 4.29 pCt.; gefunden 3.93 pCt. und 3.81 pCt.)

Saures Tartrat,  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$ . Die Verbindung kann aus der vorhergehenden durch Zusatz der berechneten

Menge Weinsäure leicht erhalten werden. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet weisse, dünne Nadeln. (Krystallwasser berechnet 10.19 pCt.; gefunden 9.33 und 11.01 pCt.)

Sulfoeyanat,  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HCNS$ . Das Salz scheidet sich durch Vermischung der erwärmten Lösung einer der leichter löslicheren Verbindungen mit Sulfoeyankaliumlösung in glänzenden, etwas platten Nadeln ab, welche kein Krystallwasser enthalten und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Benzoat <sup>1)</sup>.  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_2$ . Es wird erhalten aus beiden Componenten durch deren Zusammenbringen in der berechneten Menge in weingeistiger Lösung; beim langsamen Verdunsten derselben hinterbleiben farblose, wasserfreie, tafelfartige Krystalle.

Salicylat.  $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3$ . In ähnlicher Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung erhält man schöne, wasserfreie, glasglänzende, sechsseitige Tafeln.

Das saure Sulfat krystallisirt in weissen und das saure Sulfoeyanat in blaugelben Nadeln; das neutrale Oxalat in harten, durchsichtigen Prismen.

Wir haben das Hydrochinidin in jedem uns zugänglichen Chinidinsulfat der verschiedensten Abstammung aufgefunden; es kann deshalb im Allgemeinen als steter Begleiter des Chinidins in den Chinarinden angesehen werden, wie es auch das Cinchotin für das Cinchonin und das Hydrocinchonidin für das Cinchonidin ist, und auch das Hydrochinin für das Chinin zu sein scheint. Es dürfte daraufhin eine Revision der früheren Arbeiten über Chinidin, sowohl derjenigen Hesse's als auch der anderen Forscher, jetzt immerhin geboten sein.

Für den nahen Zusammenhang zwischen Chinidin und Hydrochinidin spricht ausser dem Umstand, dass beide Körper dieselbe Chininsäure liefern, auch noch die Abspaltung von Chlormethyl, welche aus Hydrochinidin erfolgt, wenn dasselbe mit Salzsäure von 1.125 specifischem Gewicht etwa 6—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wird. Die Röhren öffnen sich unter Druck und ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas strömt aus; der Röhreninhalt ist mit Krystallschuppen erfüllt, welche aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem sauren, salzsauren Salz einer neuen Base bestehen, die eine dem Apochinidin

<sup>1)</sup> Das bisher noch nicht beschriebene, aus Alkohol in prachtvollen, grossen Krystallen zu erhaltende Chinidinbenzoat hat folgende Zusammensetzung:  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_2 + 1 H_2O$ . Krystallwasser berechnet 3.87 pCt.; gefunden 3.83 pCt.).

Hesse's<sup>1)</sup> analoge Zusammensetzung zeigen dürfte. Dieselbe kann, in Freiheit gesetzt, allem Anschein nach krystallisirt erhalten werden; über ihre Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften bedarf es jedoch unsererseits noch weiterer Untersuchungen.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, den 9. Juli 1882.

### 333. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Chitenidin.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich des Studiums des Verhaltens von übermangansaurem Kali gegen Chinidin<sup>2)</sup> haben wir neben einem neuen, von uns Hydrochinidin genannten Alkaloïd, als Hauptprodukt der Einwirkung des genannten Reagens ausser Ameisensäure einen dem Chitenin entsprechenden Körper erhalten, aber damals das eingehendere Studium dieses letzteren unterlassen, da Skraup sich dieses vorbehalten hatte. Erst in letzterer Zeit sind wir wieder darauf zurückgekommen, da der genannte Forscher uns in freundlichster Weise den Gegenstand zur weiteren Bearbeitung bereitwilligst überlassen hat, wofür wir demselben besten Dank sagen.

Wir erhielten diese neue Verbindung bei der Oxydation des Chinidins mit Kaliumpermanganat in letzterer Zeit auch in grösserer Menge unter den schon früher von uns angegebenen Bedingungen. Das Oxydationsprodukt fand sich hauptsächlich in dem Filtrat des Manganniederschlags. Nach Ausfällung des darin enthaltenen Hydrochinidins mit überschüssig zugesetzter Natronlauge und dessen Beseitigung durch Filtration, wurde die alkalische Lauge genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und rasch eingedampft. Bei einer gewissen Concentration zeigten sich drusig angeordnete, weisse Krystallaggregate, die fast immer durch eine geringe Menge einer harzartigen Substanz verunreinigt sind. Es ist zweckmässig, die Hauptmenge des Oxydationsproduktes schon auf diese Weise zu sammeln; zur Gewinnung des Restes verdampfte man fast zur Trockne und kochte die feuchte Salzmasse einige Male mit Alkohol aus. Der weingeistige Auszug wird vom Alkohol befreit und der harzige Rückstand, welcher in der Regel nach einigen Tagen noch reichlich Krystalle ausscheidet, in geeigneter Weise aufgearbeitet. Die Reindarstellung der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 326.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1954.