

543. O. Hesse: Ueber Hydroconchinin und Conchinin.

(Eingegangen am 13. December.)

Der in diesen Berichten XV, 1656 enthaltenen Mittheilung von Forst und Böhringer »über Hydrochinidin« entnehme ich, dass ich Hydrochinidin und Hydroconchinin auf Grund der Verschiedenheit ihrer Sulfate für verschiedene Alkaloïde erklärt haben soll. Diese Beschuldigung, denn als solche muss ich die angeführte Behauptung auffassen, ist jedoch nur dadurch veranlasst, dass beide Chemiker eine Anmerkung zu meiner Mittheilung über Hydroconchinin, diese Berichte XV, 856, nicht verstanden haben, welche wie folgt lautet:

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

Zur Ergänzung dieser Anmerkung erlaube ich mir noch anzuführen, dass zu der Zeit (Juni, Juli 1881), zu welcher ich meine Untersuchung über Hydroconchinin ausführte, Forst und Böhringer's erste Abhandlung über Hydrochinidin noch nicht publicirt war; diese erschien erst im Septemberheft des XIV. Jahrganges dieser Berichte. Da ich zu meiner Untersuchung das fragliche Material ganz verbraucht hatte, so war mir nach dem Bekanntwerden jener Mittheilung eine Wiederholung mit dem originalen Sulfat nicht möglich. Nachdem aber das Hydroconchinin von neuem dargestellt und dessen neutrales Sulfat wieder in zarten Nadeln, nicht in derben, flächenreichen Krystallen, erhalten worden war und ich nach allem das Hydrochinidin mit Hydroconchinin für identisch halten musste, so blieb mir bei Veröffentlichung meiner Resultate nichts anderes zu thun übrig, als auf die Verschiedenheit des fraglichen Sulfats von Forst und Böhringer von meinem Sulfat hinzuweisen.

Die neuliche Mittheilung von Forst und Böhringer gab mir übrigens mehrfach Veranlassung, mich weiter mit vorliegendem Gegenstand zu befassen. Dabei ergab sich zunächst in Bezug des neutralen Hydroconchininsulfats, dass dasselbe

1. in feinen Nadeln krystallisirt, wenn seine wässrige Lösung bei 30—50° abgedunstet wird oder wenn es sich aus stark concentrirter Lösung abscheiden kann;

2. in derben Krystallen, wenn die bei etwa 20° gesättigte Lösung bei niedriger Temperatur (ca. 10°) längere Zeit stehen bleibt resp. verdunstet oder wenn das Sulfat sich aus heisser wässriger Lösung bei einer Concentration derselben von 1:20 abscheiden kann.

Krystallisirt das Sulfat aus Lösungen, die schwefelsaures Ammoniak enthalten, so wird es fast durchgehends in Nadeln erhalten. Nimmt man die Mutterlauge weg und wäscht dann die Krystalle mit

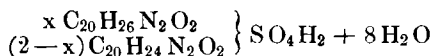
reinem Wasser nach, so beobachtet man, dass die noch feuchten Nadeln sich bei niedriger Temperatur in ein Pulver, in körnige Krystalle, verwandeln. Andererseits findet man aber wieder, dass, wenn man diese körnigen Krystalle mit wenig heissem Wasser überschüttet, sie sich in feine Nadeln zurückverwandeln.

Diese Krystallarten des neutralen Sulfats unterscheiden sich ausser in der Form auch in der Zusammensetzung. Das in feinen Nadeln krystallisirte Salz ist nämlich nach $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt, während das in derben Krystallen nach $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$. Ein Sulfat mit $12H_2O$, welches Forst und Böhringer wiederholt erhalten haben wollen, konnte ich bis heute nicht gewinnen. Uebrigens sind die derben Krystalle, welche oft von beträchtlicher Grösse erhalten werden, zweifacher Art, nämlich kurze flächenreiche, monokline Prismen und rhombische, meist sechsseitige Tafeln. Von beiden Formen diene zur Wasserbestimmung je ein Krystall von tadelloser Beschaffenheit. Dabei wurden 16.12 beziehungsweise 16.02 pCt. erhalten, während nach der Formel $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$ 16.10 pCt. H_2O berechnet werden. Auch das Gemisch beider Formen, wie es bisweilen unmittelbar resultirte, ergab nur $8H_2O$.

Von diesen Salzen löst sich 1 Theil $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2, SO_4H_2 + 2H_2O$ bei $16^{\circ} C.$ in 92.3 Theilen oder 1 Theil des anderen Sulfats in 81.1 Theilen Wasser. Das Hydroconchininsulfat löst sich somit bei niedriger Temperatur etwas leichter in Wasser als wie das Conchininsulfat. Man sollte daher meinen, dass es in den Mutterlaugen desselben reichlicher enthalten sei als in ihm selbst. Diese Meinung trifft jedoch nur selten zu, da bei der Fabrikation des Conchininsulfats noch andere Faktoren zur Geltung gelangen.

Da ferner das neutrale Hydroconchininsulfat, gleichviel in welcher Krystallform, sein Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator vollständig verliert, während das Conchininsulfat weder unter solchen Verhältnissen noch bis zu $80^{\circ} C.$ sein Krystallwasser abgibt, so hoffte ich auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens das Hydroconchinin direkt im käuflichen Conchininsulfat nachweisen zu können, namentlich als Krystallisationsversuche von 90 Theilen Conchinin- und 10 Theilen Hydroconchininsulfat ein günstiges Resultat in Aussicht stellten. Allein auch hier zeigte es sich, dass das Hydroconchinin in dem fabricirten käuflichen Conchininsulfat, ähnlich wie das Cinchonidin im käuflichen Chininsulfat, gewisse Eigenschaften nicht äussert, also darin latent ist. Da auch anderweite Versuche, welche die Bestimmung des einen Alkaloids ohne Zersetzung des anderen bezweckten, nicht zum Ziele führten, so blieb mir schliesslich nichts anderes übrig, als diese Bestimmungen mittelst Kaliumpermanganat vorzunehmen. Dabei geht freilich das Conchinin verloren und, wenn

man nicht mit peinlichster Sorgfalt arbeitet, auch ein Theil des Hydroconchinins. Meine bezüglichen Bestimmungen ergaben nun, dass deutsches Conchininsulfat von verschiedener Herkunft bis zu 11 pCt. (meist gegen 5 pCt.) Hydroconchininsulfat enthält, während ein englisches Sulfat (Sulphate of Quinine von Howard, 1877) davon 19 pCt. ergab. Ein grösserer Gehalt des Conchininsulfats an Hydroconchininsulfat verräth sich übrigens schon durch eine mangelhafte Krystallisation. Steigt dieser Gehalt auf 30 pCt., so bildet dann das Gemenge kurze Nadeln, während bei 40 pCt. Hydroconchininsulfat ausser diesen noch rhombische Tafeln beobachtet werden können, die Hydroconchinin sowohl, wie Conchinin enthalten und nach



zusammengesetzt sind.

Ich habe die fragliche Base Hydroconchinin genannt, weil dieselbe ohne Zweifel ein Hydrür des Conchinins ist.

In Bezug auf letzteres Alkaloid behaupten Forst und Böhringer, anscheinend gestützt auf eine an dem von Friedr. Jobst gelieferten Conchininsulfat gemachte Beobachtung, dass das zu meinen Versuchen verwandte Conchinin Hydroconchinin enthalten habe. Indess gestattet dieses Sulfat, weil aus anderem Rohmaterial und in anderer Weise dargestellt, keinen Schluss auf die Qualität des von mir 1865 dargestellten und später (bis etwa 1880) zu meinen Versuchen gebrauchten Alkaloides. Da ich jedoch das originale Material 1872 gelegentlich einer ändern Untersuchung auf sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat prüfte und dabei eine Base, welche der Einwirkung des genannten Oxydationsmittels Widerstand leistete, nicht bemerken konnte, so wird wohl Forst und Böhringer's Behauptung als gegenstandslos zu betrachten sein. Zu derselben Kategorie gehört auch beiläufig bemerkt eine Behauptung Pasteur's¹⁾, nach welcher ich das Conchinin für ein neues Alkaloid gehalten haben soll.

Das Conchinin wird ziemlich leicht frei von Hydroconchinin erhalten, wenn man das neutrale Chlorhydrat oder saure Sulfat wiederholt aus Wasser oder Alkohol krystallisirt. Bisweilen genügt schon eine einmalige Krystallisation. Dieses Ziel wird dagegen nicht erreicht, wenn man das neutrale Sulfat aus Wasser oder die freie Base aus heissem Alkohol oder Benzin krystallisiren lässt.²⁾

¹⁾ Moniteur scientifique [3] 7, 501 [1877].

²⁾ Bei dieser Gelegenheit mag angeführt werden, dass das Conchinin aus Benzin meist in wasserfreien Nadeln krystallisirt, die natürlich luftbeständig sind, aus Alkohol dagegen stets in glänzenden, verwitternden Prismen, welche $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ enthalten, die wie ich schon 1868 hervorhob, rasch $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlieren und dabei weiss, opak werden. Ein Conchinin, das in unverwitterter Form $2\text{H}_2\text{O}$ enthalten und dabei die Eigenschaft besitzen soll, zu verwittern, wie Flückiger in seinen Schriften angiebt, scheint nicht zu existiren.

Da das Hydroconchinin dem Conchinin in manchen Krystallisationen hartnäckig folgt, wie wir soeben gesehen haben, so war es von Interesse, ältere Präparate, welche früher für rein angesprochen wurden, auf fragliche Hydrobase zu prüfen. Von solchen stand mir 1) eine Probe von dem »Quinidine« zu Gebote, über welches 1853 Pasteur berichtete und 2) ein später von Delondre dargestelltes »Quinidine«. Beide Proben in geeigneter Weise mit Kaliumpermanganat geprüft ergaben Hydroconchinin und zwar erstere rund 3 pCt., letztere 10 pCt.

Weiter habe ich mich bemüht, das Hydroconchinin in den Remijiarinden aufzusuchen, aus welchen neuerdings das Chinin und sein steter Begleiter in denselben, das Conchinin, hauptsächlich dargestellt wird. Bei Vermeidung von allem, was möglicherweise die Umwandlung des Conchinins in sein Hydrür verursachen möchte, gelang es mir, allerdings nicht ohne Anwendung von Kaliumpermanganat, aus den genannten Rinden wirklich Hydroconchinin zu gewinnen; allein die Menge desselben war relativ so gering, dass ich im Hinblick auf den Hydroconchingehalt des fertigen Sulfats glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, dass ein grosser Theil, wenn nicht die ganze Menge des Hydroconchinins erst bei der Gewinnung des Conchinins aus den betreffenden Rinden resp. während seiner Fabrikation entsteht. Das Gleiche scheint bei den andern Hydrobasen, dem Hydrochinin, Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin stattzufinden.

544. August Bernthsen: Ueber die aus dem Benzenylisodiphenylamidin durch Ammoniakabspaltung entstehende Base $C_{19}H_{13}N$ und deren Gewinnung aus Benzoyldiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Wenn man Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin längere Zeit auf 180—190° erhitzt, so resultirt bekanntlich¹⁾ das salzsaure Salz

des Benzenylisodiphenylamidins, $C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$

(Benzimidiphenylamid), welches mit dem schon von Hofmann²⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 1 ff.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1866, 161.