

371. F. Mylius: Notiz über die Alkoholate des Conchinins.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Nach der Angabe von O. Hesse¹⁾ krystallisirt das Conchinin (Chinidin von Pasteur) aus seiner alkoholischen Lösung mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser, von denen $\frac{1}{2}$ Molekül bei gewöhnlicher Temperatur, 2 Moleküle beim Erhitzen auf 120° entweichen.

Bei dem Conchinin liegt derselbe Fall vor, welchen ich vor kurzer Zeit²⁾ für die Cholsäure nachweisen konnte: die Krystalle enthalten an Stelle von $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser 1 Molekül Alkohol.

Die heisse Lösung des Conchinins in absolutem Alkohol setzte beim Erkalten gut ausgebildete Primen ab. Dieselben wurden im Vacuum getrocknet und lieferten bei der Verbrennung analytische Werthe, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O$ unzweifelhaft machen.

	Theorie		Versuch
C ₂₂	264	71.35	71.66 pCt.
H ₃₀	30	8.11	8.32 „
N ₂	28	7.57	— „
O ₃	48	12.97	— „
	370	100.00	

Enthielten die Krystalle $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, so wären 65.04 pCt. Kohlenstoff und 7.86 pCt. Wasserstoff darin vorhanden.

Die beim Erhitzen der Krystalle destillirende Flüssigkeit besass die Eigenschaften des Alkohols. Als Gewichtsverlust, welchen die Krystalle beim Erhitzen auf 120° erleiden, wurden 12.28 pCt. gefunden, während sich aus der Formel ($C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O$) 12.43 pCt. Alkohol berechnen. Ungefähr denselben Verlust, nämlich 12.19 pCt. sollten die Krystalle auch erleiden, wenn sie ein Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser darstellten. Dass ein bestimmter Theil des Alkoholgehalts (in dem Sinne von Hesse der fünfte Theil) bei gewöhnlicher Temperatur entbunden wird, konnte nicht beobachtet werden.

Durch Krystallisiren des Conchinins aus Aether soll man ein Hydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$, erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle, wenn der benutzte Aether alkoholhaltig ist, das Alkoholat gebildet wird.

Das Hydrat des Conchinins, welches aus wässriger Lösung gewonnen wird, enthält nach Hesse $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser. Man sollte denken, dass entsprechend dem einfachen Alkoholat auch ein einfaches

¹⁾ O. Hesse, Diese Berichte X, 2154.

²⁾ F. Mylius, Diese Berichte XIX, 369.

Hydrat mit 1 Molekül Wasser existirt. Ich habe mir Mühe gegeben, diese Frage zur Entscheidung zu bringen, ohne dass mir dies gelungen ist. Das Präparat, welches ich von E. Merck als Conchinin bezogen habe, und welches die Merkmale der von Hesse unter diesem Namen beschriebenen Base besitzt, fällt aus der heissen, wässrigen Lösung wasserfrei nieder, wenigstens trat beim Erhitzen der im Vacuum getrockneten Substanz auf 120° kein Gewichtsverlust ein, und es deutete nichts darauf hin, dass bereits im Vacuum eine Verwitterung erfolgt sei. Da die Beurtheilung der Reinheit von Chinaalkaloïden eine lange Bekanntschaft mit diesen Basen voraussetzt, welche mir völlig abgeht, so möchte ich aus meinem Versuche keinen voreiligen Schluss auf die Nichtexistenz des Conchininhydrats ziehen und überlasse die definitive Feststellung gern denjenigen, deren Forschungsgebiet die Chinaalkaloïde bilden¹⁾.

Das Conchinin vermag sich ausser mit dem Aethylalkohol auch mit anderen Alkoholen zu verbinden. Die Alkoholate verlieren beim Erhitzen für sich auf 120° oder in Berührung mit Wasser leicht den Alkohol.

Die folgenden Verbindungen wurden in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten, welche von Hrn. Dr. J. Beckenkamp gemessen und in der Zeitschrift für Krystallographie beschrieben worden sind.

Seiner freundlichen Mittheilung verdanke ich die folgenden Angaben: Die Verbindungen krystallisiren im rhombischen System; der Habitus der Krystalle ist bei allen derselbe, und die Winkel zeigen nur geringe Verschiedenheiten. Es treten nur Prisma und Macrodoma auf; die Krystalle sind nach der Verticalaxe verlängert. Bei den drei messbaren Formen, dem Methylat, dem Aethylat und dem Allylat beträgt der Prismenwinkel ungefähr 77¹/₂°, der Winkel vom Doma zum Prisma 62¹/₂°.

Conchinin-Methylalkoholat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + CH_4O$.

Der Gewichtsverlust der in vacuo getrockneten Krystalle betrug beim Erhitzen auf 120° 9.70 pCt. Die genannte Formel, welche der

¹⁾ Während das von Merck bezogene Präparat meiner Ansicht nach reines Conchinin darstellt, enthielt ein vor 2 Jahren von Kahlbaum unter dem Namen Chinidin bezogenes Präparat gar kein Conchinin; es schmolz gegen 200° und lieferte bei der Verbrennung Zahlen, welche es als Cinchonidin erscheinen lassen. Der Versuch ergab 77.72 pCt. Kohlenstoff und 7.97 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ 77.55 pCt. Kohlenstoff und 7.48 pCt. Wasserstoff verlangt. Weder Hydrat noch Alkoholat konnte aus dem Präparat erzeugt werden.

Der Schmelzpunkt des von Merck bezogenen Conchinins lag im wasserfreien Zustande bei 174—175°, der Erstarrungspunkt bei 170—168°.

Formel des Aethylalkoholats analog ist, erfordert 8.97 pCt. Methylalkohol¹⁾).

Conchinin-Propylalkoholat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_3H_8O$.

Die Verbindung wurde durch Krystallisiren von Conchinin aus normalem Propylalkohol gewonnen. Der Gehalt der Krystalle an Propylalkohol wurde zu 15.62 pCt. gefunden, die Theorie verlangt 15.79 pCt.

Conchinin-Allylalkoholat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_3H_6O$.

Diese Substanz krystallisirt besonders gut. Der Alkoholgehalt wurde gefunden zu 15.01 pCt., berechnet zu 15.18 pCt.

Das Conchinin fixirt somit die einwerthigen Alkohole der Fettreihe, und zwar gesättigte wie ungesättigte. Es blieb zu versuchen, ob auch zweiwerthige Alkohole sich mit dem Conchinin verbinden. Der Versuch hat ein positives Ergebniss geliefert.

Conchinin-Aethylenalkoholat, $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O_2$, wird beim Erkalten einer Auflösung von Conchinin in Glycol in tafelförmigen Krystallen erhalten. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und im Vacuum zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben die Krystalle einen Glycolgehalt von 8.96 pCt., welcher bei 120° sich verflüchtigt. Die Glycolverbindung des Conchinins ist demnach den bereits erwähnten Alkoholaten nicht analog, insofern sie nicht ein, sondern nur ein halbes Molekül Aethylenalkohol enthält, immerhin eine Menge, welche in Anbetracht ihres Hydroxyls als dem Molekül der einwerthigen Alkohole äquivalent bezeichnet werden kann. Der theoretische Glycolgehalt der Verbindung $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O_2$ beträgt 8.73 pCt. Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

	Theorie		Versuch
C ₂₁	252	70.98	70.48 pCt.
H ₂₇	27	7.61	7.89 „
N ₂	28	7.89	— „
O ₃	48	13.52	— „
	355	100.00	

Ich habe mich begnügt, die Thatsache festzustellen, dass das Conchinin sich mit den Alkoholen zu Molekularverbindungen vereinigt, ohne der Frage nach dem Grunde dieser Addition näher zu treten;

¹⁾ Obwohl zu dem Versuche der reinste im Handel vorkommende Methylalkohol angewandt wurde, war der gefundene Gewichtsverlust erheblicher als er der Theorie nach sein sollte. Die Abweichung ist nur dadurch zu erklären, dass noch Alkohole höherer Reihen im Methylalkohol enthalten waren.

das Conchinin scheint sich hierdurch von den meisten Chinaalkaloïden zu unterscheiden. Das isomere Chinin, das Cinchonin und das Cinchonidin liefern keine isolirbaren Alkoholate.

Hesse¹⁾ hat aus einigen Chinaalkaloïden feste Verbindungen mit Phenol erhalten, jedoch nicht aus dem Conchinin (dass indessen sich auch dies Alkaloïd mit Phenol verbindet, geht aus der merkbaren Wärmeentwicklung beim Zusammenbringen beider Bestandtheile hervor). Aber auch die neutralen Salze der Chinabasen verbinden sich mit Phenol, wie einerseits S. Cotton²⁾, andererseits Jobst und Hesse³⁾ gefunden haben. Es scheint daraus hervorzugehen, dass die Phenolverbindungen der freien Basen nicht identisch sind mit carbolsauren Salzen. Vielleicht besteht ein Zusammenhang dieser Phenolverbindungen mit den oben beschriebenen Alkoholaten. Es ist möglich, dass die beiderseitige Anlagerung des Phenols und der Alkohole nicht durch den Stickstoffgehalt der Basen bedingt ist, sondern dass hier ungesättigte kohlenstoffhaltige Radicale eine Fixirung des Alkohols bewirken, wie sie auch bei stickstofffreien Substanzen mehrfach beobachtet worden ist.

Freiburg i./B., den 25. Juni 1886.

Laboratorium des Prof. Baumann.

372. W. Will: Notiz über einen Bestandtheil der Wurzel von *Paeonia Moutan*.

(Mitgetheilt in der Sitzung am 21. Juni vom Verfasser.)

Vor einigen Wochen erhielt ich von dem englischen Drogengeschäft Thomas Christy & Co. in London eine grössere Quantität der Wurzel einer japanischen *Paeonia* von starkem, aromatischem Geruch zugesandt, an welcher schon das blosse Auge kleine Krystalle einer organischen Substanz wahrnahm. Dieselbe konnte mit grösster Leichtigkeit durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der fein gestossenen Wurzel isolirt werden. Es ist ein in feinen, farblosen Nadeln aus dem Destillat bei dem Erkalten krystallisirender Körper, der bei 47° schmilzt und in nicht unbeträchtlicher Menge, etwa zu 3–4 pCt. aus der getrockneten Wurzel zu erhalten ist.

¹⁾ O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 181, 53.

²⁾ S. Cotton, Bull. soc. chim. 24, 535.

³⁾ Jul. Jobst und O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 180, 248.