

stoff durch Erhitzen von β -Hexyljodür mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 270—280° dargestellt wurde, während Schorlemmer¹⁾ schon im Jahre 1872 durch Behandlung des nämlichen Jodürs mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur normales Hexan von dem Siedepunkt 71.5° bekam. Nach Schorlemmer's Methode hat der eine von uns schon vor längerer Zeit die Darstellung des Hexans wiederholt und dasselbe als farblose, optisch inaktive, bei circa 69.5° siedende Flüssigkeit erhalten. Die Richtigkeit von Bouchardat's Angaben vorausgesetzt, wäre dadurch doch nur nachgewiesen, dass aus dem Mannit unter verschiedenen Umständen zwei isomere Hexane entstehen, wovon das eine mit Sicherheit als normales, das andere möglicherweise als Aethylisobutyl anzusprechen ist. Wenn wir nun auch gar keine weiteren Beweise für die normale Struktur des Mannits hätten, so würde nach bekannten Analogien die Umlagerung, welche bei einer der beiden obigen Reaktionen stattfinden muss, bei derjenigen voraussetzen sein, welche erst bei hoher Temperatur vor sich geht und zur Bildung einer Isoverbindung führt, nicht aber bei der Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und ein normal constituirtes Produkt giebt. Laufen doch alle bekannten sogenannten Umlagerungen stets auf eine Vermehrung, niemals auf eine Verminderung der Methylgruppen hinaus. Wir kommen also zu dem Schlusse, dass keinerlei Nöthigung besteht, von der allgemein angenommenen Ansicht über die Constitution des Mannits abzugehen.

Würzburg, den 24. Juli 1881.

327. Dr. J. Schorm: Beitrag zur Kenntniss des Coniins und seiner Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die in den letzten Jahren gesteigerten Nachfragen über Coniin war es nothwendig, diesem Alkaloid eine grössere Aufmerksamkeit zu widmen, um sowohl eine grössere Ausbeute als auch ein reineres Präparat zu erzielen, da nämlich durch die gewöhnliche bekannte Methode ein Coniin erhalten wird, welches an der Luft und am Licht sich dunkel färbt und nur schwer haltbare und gut krystallisierende Salze liefert.

Im Folgenden soll das von mir angewendete Verfahren zur Darstellung des Coniins und einiger seiner Salze beschrieben werden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 275.

Die eine Methode der Darstellung von Coniin besteht darin, dass der Schirlingsamen vorerst mit heissem Wasser benetzt und nach dem Aufquellen mit etwas kohlensaurem Natron behandelt wird. Man kann das letztere zwar gleich dem heissen Wasser zusetzen, aber es hat sich herausgestellt, dass es besser ist, den Samen zuerst für sich mit Wasser zu benetzen. Aetzende Alkalien sind auszuschliessen. Man verwendet 4 kg kohlensaures Natron, in dem entsprechenden Wasserquantum gelöst, auf 100 kg Samen.

Der aufgequollene Same wird mit Schaufeln gleichförmig durchgearbeitet und in einen Apparat gefüllt, ähnlich demjenigen, welcher zur Gewinnung ätherischer Oele dient. Derselbe fasst ca. 400 kg und wird mit direktem Dampf von ca. 3 Atmosphären gespeist. Die Destillation setzt man solange, nach einmaligem Umleeren fort, als das ablaufende Condensationswasser alkalisch reagirt. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende rohe Coniin scheidet sich zum Theil ölförmig ab, zum Theil bleibt es in dem condensirten Wasser gelöst. Es soll hier bemerkt sein, dass aus reifem Samen das rohe Alkaloid sich bei der Destillation zum grössten Theil öllartig ausscheidet, während bei Verwendung unreifen, grünen Samens, trotz der grösseren Gesamtausbeute, weniger öllartig ausgeschieden wird und eine längere Destillation erforderlich ist.

Die auf diese Art erhaltenen Destillate werden mit Salzsäure neutralisirt und zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft. Die erkaltete Lauge scheidet öfters, besonders in kalter Jahreszeit, Krystalle von Salmiak aus; sie wird mit zwei Volumtheilen starken Alkohols geschüttelt und vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt. Von dem nun resultirenden salzsauren Coniin wird der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, eine berechnete Menge Natronlauge zugesetzt und das Coniin durch Aether ausgeschüttelt; die rückständige Natronlauge entwickelt, namentlich im Sommer, bei längerem Stehen Trimethylamin.

Die ätherische Lösung des rohen Coniins scheidet beim starken Abkühlen zolllange Nadeln von Conhydrin aus, welches in Aether ziemlich schwer löslich ist; auch geht es mit den Aetherdämpfen beim Destilliren des Aethers über und kann in der Vorlage gesammelt werden.

Die zweite Fabrikationsmethode besteht darin, dass man die gemahlenen Samen im Vacuumextracteur mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt und im Vacuum zur Syrupconsistenz eindampft. Der erhaltene Syrup wird mit Magnesia behandelt und das Coniin mit Aether ausgeschüttelt.

Diese Procedur giebt eine zwar geringere Ausbeute, aber ein entschieden reineres, zu Verbindungen tauglicheres Präparat.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade in der Retorte gebliebene Coniin wird mit trockenem, kohlensauren Kali

entwässert und aus dem Luftbade destillirt. Es ergeben sich dann drei Fraktionen, die erste von $110-168^{\circ}$ C. macht ungefähr 10 pCt. des Rohconiins aus, die zweite Fraktion, das reine Coniin, von 168 bis 169° C. 60 pCt., die dritte von $169-180^{\circ}$ C. 20 pCt. Der dunkle, dickflüssige Rückstand dient zur Gewinnung von Conhydrin.

Das auf diese Art dargestellte Coniin ist eine farblose, ölarartige Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und ein specifisches Gewicht von 0.886 hat; es nimmt bis 25 pCt. Wasser auf, welches sich beim Erhitzen wieder abscheidet: es löst sich in 90 Theilen Wasser; dem Licht ausgesetzt, hält es sich ganz unverändert.

Die bis jetzt daraus dargestellten Salze sind nicht zerfliesslich und lichtbeständig, und war bis vor einiger Zeit nur die Salzsäureverbindung näher bekannt, und wurde zuletzt die Bromwasserstoffverbindung beschrieben¹⁾. Ich habe diese letztere und einige andere reinen Salze dargestellt, und wurden dieselben durch die besondere Güte des Hrn. Prof. Lieben im chemischen Universitätslaboratorium von Hrn. Fossek auf ihre Reinheit und von Hrn. Oberbergrath von Zepharovich auf ihre krystallographischen Verhältnisse geprüft.

1) Bromwasserstoffsäures Coniin $C_8H_{15}NHBr$.

Wässrige Bromwasserstoffsäure, mit Coniin genau neutralisirt, scheidet in concentrirter Lösung sofort nadelförmige Krystalle ab. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt das Salz in grossen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystallen, die sich an der Luft und am Lichte nicht verändern.

Krystallsystem rhombisch

$$a : b : c = 0.8876 : 1 : 0.4218$$

Beobachtete Flächen

$$(010) = \infty P \infty, (101) = P \infty, (110) = \infty P.$$

Vollkommen spaltbar nach (110), isomorph mit dem früher²⁾ schon untersuchten C_8H_5NHCl , ausgezeichnet durch gekreuzte Axenebenen für verschiedene Farben.

2) Jodwasserstoffsäures Coniin $C_8H_{15}NHJ$.

Das dazu nothwendige Jod ist im Wasserbade zu resublimiren, da es öfters geringe Spuren Eisen enthält, welche höchst störend wirken. Das auf diese Art gereinigte Jod wird in bekannter Weise in Jodwasserstoffsäure übergeführt und dieselbe durch Coniin gesättigt; beim langsamen Verdunsten krystallisirt das Salz in grossen, flachen

¹⁾ A. Petit, Pharm. J. Frans. (2) 8, 649.

²⁾ v. Zepharovich, Wien. Acad. d. Wiss. 47. Bd., I. Abth., 1868.

Säulen, welche wasserfrei sind und an der Luft und am Lichte sich nicht verändern. Beim langsamen Erhitzen im Vacuum sublimirt die Verbindung ähnlich dem Salmiak.

Krystallsystem monosymmetrisch (monoklin)

$$a:b:c = 1.2112:1:1.1532.$$

$$a c . (\beta) = 61^{\circ} 11'$$

Beobachtete Flächen.

$$(100) = \infty P \infty, (001) = 0P, (\bar{1}01) = P \infty, (110) = \infty P, (\bar{1}\bar{1}0) = P.$$

Zwillinge nach $(\bar{1}01)$, vollkommen spaltbar nach (001) , optisch normal symmetrisch.

Bei der Analyse wurde gefunden:

			$C_8H_{15}NHJ$	
C	37.18	37.31	37.94	pCt.
H	7.14	7.16	6.32	-
N			5.53	-
J	50.62	50.44	50.50	50.19 - .

3) Saures weinsaures Coniin $C_8H_{15}NC_4H_6O_6 + 2H_2O$.

Durch Sättigung der entsprechenden molekularen Mengen von Coniin und Weinsäure und langsames Verdunsten wird diese Verbindung in grossen, prachtvollen Krystallen erhalten.

Krystallsystem rhombisch

$$a:b:c = 0.7766:1:0.5859.$$

Beobachtete Flächen.

$$(100) = \infty P \infty, (010) = \infty P \infty, (011) P \infty, (110) = \infty P, (122) = P \checkmark.$$

Vollkommen spaltbar nach (100) , Ebene der optischen Axen parallel (100) Bissectrix C.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{15}NC_4H_6O_6 + 2H_2O$
C	46.07	46.02	46.30 pCt.
H	8.44	8.38	8.03 -
H_2O	17.78	—	11.60 -
Weinsäure	47.42	48.40 49.2	48.2 -

4) Neutrales oxalsaures Coniin $(C_8H_{15}N)_2C_2H_2O_4$.

Durch Sättigung von Coniin mit sublimirter Oxalsäure erhalten; es krystallisirt in warzenförmigen, nicht messbaren Krystallen.

Von Hrn. Fossek wurden bei der Analyse gefunden:

			$(C_8H_{15}N)_2C_2H_2O_4$
Oxalsäure	26.30	26.93	26.47 pCt.

Weiter wurden noch ein borsaures, kohlensaures und pikrinsaures Coniin erhalten, auch Doppelverbindungen von Coniin mit Alu-

miniumsulfat und Chlorzink wurden dargestellt, bisher jedoch noch nicht analysirt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Prof. Ad. Lieben, dem Hrn. Oberbergrath von Zepharovich und dem Hrn. Fossek für ihre freundliche Mühe meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Wien, im Juli 1881.

328. Jul. Donath: Beiträge zu den physiologischen Wirkungen und den chemischen Reaktionen des Chinolins.

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten (XIV, 178) die antipyretischen und antiseptischen Wirkungen des Chinolins bekannt gemacht. Es wurde unter Anderem gezeigt, dass es die Bluttemperatur herabsetzt, die Fäulniss leicht zersetzlicher Substanzen (Harn, Blut, Leim) verhindert, die Gerinnung des Blutes hintanhaltet, die der Milch stark verzögern kann.

Welch' energisches Bakteriengift das Chinolin ist, davon überzeugte ich mich seither auch direkt mit der Bucholz'schen Nährflüssigkeit (enthält 10 Theile Candiszucker, 1 Theil weinsaures Ammon und 0.5 Theile phosphorsaures Kalium in 100 Theilen Wasser und reagirt alkalisch).

2 Bechergläser wurden mit je 100 g dieser Bakteriennährflüssigkeit, das eine ausserdem noch mit 0.20 g salzsaurem Chinolin beschickt und unbedeckt hingestellt. Der Zusatz einer jauchigen Flüssigkeit zur Entwicklung der Bakterien ist nicht nothwendig; letztere erfolgt nach etwa 8 Tagen von selbst durch die aus der Luft hineinfallenden Keime.

Nach 12 Tagen war die Controllflüssigkeit trübe; auf der Oberfläche schwammen graue, braune Pilzschollen bis Haselnussgrösse, in der Flüssigkeit und auf dem Boden durchscheinende, weissliche Pilzkugeln.

46 Tage nach Beginn des Versuches war die Controllflüssigkeit bräunlich gelb, bedeckt theils mit bräunlichen Häuten, theils mit grünlichen, dicken Schimmelballen, zeigte unter dem Mikroskop ein dichtes Gewirr von fadenähnlichen Gebilden und gelblichen, körnigen Schollen und roch nach Hefe. Dagegen war die Chinolinflüssigkeit vollkommen klar geblieben und hatte den Geruch nach Chinolin nicht verloren.

Bei dieser Gelegenheit möge auch erwähnt werden, dass die wohlverkorkte Stammflasche, welche zur Hälfte mit unaufgekochter