

Trockne verdampft, mit Begierde Kohlensäure anzieht, ohne jedoch krystallisirbare Salze zu liefern. Das Chloroplatinat dieser neuen Base enthielt 27.40 pCt. Pt, während die Formel



27.61 pCt. Pt verlangt.

Auch Jodäthyl wirkt auf die Base $\text{C}_{16} \text{H}_{20} \text{N}_2$ ein, aber erst bei höherer Temperatur.

Darnach kann die Formel $\text{C}_{12} \text{H}_8 (\text{CH}_3)_4 \text{N}_2$ wohl angenommen werden; da diese aber gleichmässig für viele Isomeren gilt, so bleibt die Constitution der Base noch weiter aufzuklären.

Auch denke ich die Untersuchung des Farbstoffs fortzuführen, da Hr. Dr. Greiff, welcher vor 2 Jahren eine Mittheilung über den Gegenstand veröffentlichte¹⁾, mir mitgetheilt hat, dass er gegenwärtig nicht in der Lage sei, die Sache wissenschaftlich zu verfolgen.

379. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Hydrochinidin (Hydroconchinin).

(Eingegangen am 22. August.)

In weiterer Verfolgung unserer früheren Versuche über die Einwirkung von übermangansauerm Kali auf Chinaalkaloide²⁾ haben wir jetzt auch das Chinidin (Conchinin von Hesse) nach dieser Richtung zu untersuchen begonnen, indem wir unser Hauptaugenmerk auf die Isolirung eines möglicher Weise in den Reaktionsprodukten vorhandenen neuen Alkaloïds richteten. Unsere Bemühungen sind nicht ohne Erfolg geblieben; es gelang die Reindarstellung eines dem Chinidin in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ungemein nahekommenden, noch nicht beschriebenen Alkaloïds, welches wir aus weiter unten erörterten Gründen einstweilen Hydrochinidin nennen wollen.

Wir erhielten dasselbe aus dem krystallisirten Chinidin des Handels, welches sowohl nach Schmelzpunkt (168°) als auch nach seinen sonstigen Eigenschaften, z. B. nach der Jodkaliumprobe (Hesse, Ann. d. Chem. Bd. 176, S. 323) als rein betrachtet werden musste.

Die Bedingungen der Oxydation waren nahezu dieselben, wie die früher für Cinchonin und Cinchonidin innegehaltenen; es wurde besonders darauf geachtet, dass die Mischung jederzeit saure Reaktion zeigte. Die weitere Behandlung der Reaktionsprodukte war nahezu dieselbe, wie die für das Hydrocinchonidin angewandte. Aus der alkoholischen, nöthigenfalls mit etwas Thierkohle entfärbten Lösung

¹⁾ Diese Berichte XII, 1610.

²⁾ Diese Berichte XIV, 486 u. 1266.

schieden sich nach einigen Tagen kleine Nadeln ab, welche sich nach und nach zu Krusten vereinigten und in eine syrupöse Lauge eingebettet blieben. Letztere besteht wahrscheinlich hauptsächlich aus einem durch die Oxydation gebildeten Uebergangsprodukt, dessen nähere Untersuchung einstweilen unterlassen wurde, ebenso wie diejenige des zu erwartenden dem Chitenin entsprechenden Körpers, da Skraup¹⁾ deren Studium sich vorbehalten hat. Nur so viel sei bemerkt, dass auch hier nach dem Wiederansäuern des mit Natronlauge alkalisch gemachten Filtrats mit Schwefelsäure und Destillation im Dampfstrom eine flüchtige Säure resultirte, die Silbernitratlösung reducirte und nach Analyse des Baryumsalzes unzweifelhaft Ameisensäure ist. (Ba berechnet 60.35 pCt., gefunden 60.11 pCt.).

Die oben erwähnten Krystallkrusten wurden durch Absaugen und Waschen mit Aether-Weingeist von der syrupartigen Lauge befreit, und lieferten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Leichtigkeit die neue Base in vollkommen reinem Zustande. So erhalten bildet das Hydrochinidin dünne, prismatische Nadeln, welche in kaltem Weingeist leicht und in heissem sehr leicht löslich sind. Aus der Lauge genommen, bemerkt man an den Krystallen schon nach wenigen Stunden deutliche Zeichen von Verwitterung, da dieselben $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grossen Theil entweicht.

(Berechnet für $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O = 12.13$ pCt., gefunden 12.94 pCt. H_2O .)

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in Aether und scheidet sich bei dessen Verdunstung in Form von dicken, anscheinend rhombischen Tafeln aus. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und wird durch Säuren vollkommen neutralisirt, damit gut krystallisirende Salze bildend. Die Base ist optisch aktiv und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, ungefähr wie Chinidin. Sie zeigt, in überschüssiger, sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, stark blaue Fluorescenz und giebt in alkoholischer Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie Chinin und Chinidin. Die durch Zusatz einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung in der schwefelsauren Lösung der Base hervorgebrachte Röthung bleibt bei niedriger Temperatur sehr lange bestehen. Der Schmelzpunkt ist nur sehr wenig von demjenigen des Chinidins verschieden und wurde als bei $166-167^\circ$ liegend gefunden.

Von Salzen haben wir bis jetzt die folgenden genauer untersucht: Saures Platinsalz, $C_{20}H_{26}N_2O_2(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Man erhält es durch Vermischen der erwärmten Lösung des Hydrochinidins in verdünnter überschüssiger Salzsäure mit Platinlösung; beim Erkalten

¹⁾ Diese Berichte XII, 1111.

der Mischung scheidet es sich meist in kurzen, orangefarbenen Nadeln ab (berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser 4.65 pCt.; gefunden 5.04 pCt. und 5.09 pCt.; berechnet für Pt = 25.45 pCt.; gefunden 25.10 pCt. und 25.09 pCt.).

Hydrojodat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HJ$. Das Salz ist wasserfrei und stellt breite, weisse, seitlich gestreifte Nadeln dar, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. (Berechnet für J = 27.97 pCt.; gefunden 27.48 pCt. und 27.75 pCt.)

Sulfat, $2(C_{20}H_{26}N_2O_2)SO_4H_2 + 12H_2O$. Man erhält diese Verbindung in dicken, flächenreichen Krystallen durch Verdunsten der durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; aus der Lösung genommen, tritt an denselben bald sichtbare Verwitterung ein (berechnet 22.36 pCt.; gefunden 23.08 pCt. Krystallwasser).

Das Hydrochlorat krystallisirt in kurzen Nadeln, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind; ähnlich verhält sich das neutrale Tartrat, während das Bitartrat in Wasser schwerer löslich ist.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen im Verein mit den analytischen Resultaten der bis jetzt untersuchten Salze sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$, wonach also das neue Alkaloid zum Chinidin in derselben Beziehung steht, wie das Cinchotin zum Cinchonin und wie das von uns vor Kurzem beschriebene Hydrocinchonidin zum Cinchonidin. Da nun nach vorläufigen, noch nicht zum Abschluss gelangten Versuchen auch aus Chinin bei analoger Behandlung mit Kaliumpermanganat ein entsprechendes Alkaloid zu resultiren scheint, über das wir in Bälde zu berichten hoffen, so liegt die Folgerung sehr nahe, die bei der beschriebenen Behandlung erhaltenen Basen als durch die Oxydation erzeugt zu betrachten, indem es gewiss in hohem Grade auffallend erscheinen müsste, dass in allen vier zum Theil so vielfach studirten Alkaloiden von allen Forschern bisher die Begleiter übersehen sein sollten. Wir glauben indessen, mit Berücksichtigung auch der neuesten Mittheilung von Hesse¹⁾, dass noch weitere Versuche nöthig sein dürften, um die Frage endgültig zu entscheiden, und haben zu diesem Zweck in verschiedener Richtung und auf breitester Basis, mit Anwendung grosser Mengen systematisch vorbereiteter Materialien neue Versuchsreihen begonnen, um den Gegenstand definitiv aufzuklären; was um so wichtiger wird, als derselbe in jedem Falle, wie auch die Lösung ausfallen möge, ein hervorragendes Interesse darbietet.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici, bei Mailand, 13. August 1881.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1688.