

Ueber einige Verbindungen von Schwefelcyanwasserstoff mit den wichtigeren Chinaalkaloïden;

von *O. Hesse*.

(Eingelaufen den 23. Januar 1876.)

Von Schrage *) ist angeführt worden, daß sich das Schwefelcyanalkalium derart verschieden gegen die Salze der ihm bekannten Chinaalkaloïde, Chinin, Cinchonin und Chinidin, verhalte, daß sich hieraus leicht ein sicherer Schluß auf die Qualität der betreffenden Alkaloïde ziehen lasse. Wenn wir indeß die bezügliche Literatur durchgehen, so werden wir finden, daß selbst die Angaben über die Schwefelcyanhydrate der beiden bekannteren Chinaalkaloïde Chinin und Cinchonin erhebliche Differenzen aufweisen. Um mir in dieser Sache ein sicheres Urtheil zutrauen zu dürfen, hielt ich es daher für geeignet, die fraglichen Salze einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, über deren Ergebniss in dem Folgenden berichtet werden soll.

1) *Chinin*.

Vom Chinin wissen wir, daß es bald ein gelbes, bald ein weißes Salz mit Schwefelcyanwasserstoff bildet. Letzteres ist das neutrale Salz, das andere, welches insbesondere Wertheim untersuchte, das saure.

Wird die wässerige, mäsig concentrirte, erwärmte Lösung von Chininchlorhydrat mit Rhodankaliumsolution vermischt, so scheiden sich beim Erkalten nach vorübergehender milchiger Trübung weißse zarte Nadeln von neutralem schwefel-

*) Archiv für Pharmacie 305, 504.

cyanwasserstoffsäurem Chinin ab. Dieselben ergaben bei der Analyse von :

0,7405 Grm. lufttrockener Substanz 0,033 H_2O bei 100° und 0,595 Chinin, entsprechend der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_7$, $H_2CNS + H_2O$, welche

	verlangt	gefunden
Chinin	80,78	80,48
H_2O	4,48	4,46.

Dieses Salz löst sich sehr leicht in Chloroformmischung *) und zeigt für diese Lösung :

bei $p = 2$ und $t = 15$ ein Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -129,31$.

Das Chininschwefelcyanhydrat löst sich bei 20° erst in 562 Theilen Wasser, dagegen leicht in heißem Wasser und in Alkohol, während Aether davon nur Spuren aufnimmt.

Es wird aus seiner wässerigen Lösung schon durch geringe Mengen Rhodankalium, welche derselben zugesetzt werden, so vollständig gefällt, daß dann die Lösung auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag von Chinin mehr giebt. Wird überhaupt sehr viel Rhodankalium zur wässerigen Lösung eines neutralen Chininsalzes gebracht, so scheidet sich das schwefelcyanwasserstoffsäure Chinin amorph, ölig ab und erstarrt allmähig. Wenn dann diese Masse in heißem Wasser gelöst wird, so erhält man das Salz beim Erkalten der Lösung in hübschen weißen Krystallnadeln.

Die wässrige Lösung des Sulfocyanhydrats trübt sich auf Zusatz von wässriger Phenollösung und scheidet allmähig mattweiße Prismen einer Verbindung von Phenol und schwefelcyanwasserstoffsäurem Chinin ab.

Bringt man etwas verdünnte Schwefelsäure und Rhodankalium zu dem schwefelcyanwasserstoffsäuren Chinin, so bildet sich alsbald das saure Rhodanat, das sich in längeren schwefelgelben Nadeln abscheidet, welche sich allmähig in compactere

*) Diese Annalen 176, 203.

50 *Hesse, Verbindungen von Schwefelcyanwasserstoff*

kürzere Prismen von der gleichen gelben Farbe umsetzen. Dieselben werden bei 100° opak und verlieren dabei 1,2 bis 1,6 pC. Krystallwasser.

Die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2HCNS + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 1,99 pC. Wasser.

2) *Cinchonidin.*

Das salz- oder schwefelsaure Cinchonidin giebt in erwärmter wässriger Lösung anfänglich auf Zusatz von Schwefelcyankalium milchige Trübung, bald aber Abscheidung des neuen Salzes in zarten weissen Prismen, welche wasserfrei sind.

Von der lufttrockenen Substanz gaben bei der Analyse 0,5385 Grm. 0,4505 Cinchonidin = 83,66 pC., entsprechend der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$, HCNS, welche 83,92 pC. Cinchonidin erfordert.

Das fragliche Cinchonidinsalz löst sich bei 20° in 305 Theilen Wasser, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, ist dagegen kaum löslich in Aether und unlöslich in Rhodankaliumlösung. In seiner wässrigen Lösung bewirkt wässrige Phenollösung milchige Trübung beziehungsweise Abscheidung einer öligen Fällung, über welcher sich allnählig hübsche farblose Prismen bilden.

Mit verdünnter Schwefelsäure giebt es ein saures Rhodanat, das ölig ist.

3) *Conchinin.*

Die in Wasser leicht löslichen neutralen Conchininsalze geben in concentrirter Lösung mit Rhodankalium ölige Fällung, welche sich aber bald in kleine Krystalle umsetzt. War die Lösung jedoch erwärmt und einigermaßen verdünnt, so scheidet sich dieses Salz sogleich in Form eines weissen Krystallmehls ab, während aus sehr verdünnter Lösung sich

wohl auch hübsche Prismen bilden. Dieses Salz krystallisirt wasserfrei; bei der Analyse gaben :

0,515 Grm. Salz 0,4365 Conchinin. Die Formel $C_{30}H_{34}N_2O_2, HCNS$

	verlangt	gefunden
Conchinin	84,57	84,75.

Das schwefelcyanwasserstoffsäure Conchinin löst sich bei 20° in 1477 Theilen Wasser, auch ziemlich schwer in kochendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in kleinen Prismen abscheidet. Aus kochendem Alkohol, der es sehr wenig löst, krystallisirt es bei dessen Erkalten in großen weissen Prismen.

Wird dieses Salz bei Gegenwart von Rhodankalium in verdünnter erwärmter Schwefelsäure gelöst, so scheiden sich beim Erkalten dieser Lösung lange schwefelgelbe Prismen ab, welche sich allmählig in kürzere, flächenreiche Prismen von der gleichen Farbe umwandeln. Dieselben lösen sich zum Theil in kochendem Wasser, während der bei ungenügender Wassermenge ungelöst bleibende Theil schmilzt. Die wässrige Lösung trübt sich dann beim Erkalten milchig, reagirt stark sauer und zeigt keine Fluorescenz.

Von der lufttrockenen Substanz gaben bei der Analyse :

0,3153 Grm. 0,0143 H_2O bei 100°.

0,501 Grm. 0,0210 H_2O bei 100°, sowie 0,3585 Conchinin.

Die Formel $C_{30}H_{34}N_2O_2, 2HCNS + H_2O$

	verlangt	gefunden	
Conchinin	70,43	70,55	—
H_2O	8,91	4,19	4,53.

4) Cinchonin.

In der concentrirten wässrigen Lösung des Cinchoninchlorhydrats erzeugt Rhodankalium bei gewöhnlicher Temperatur einen weissen käsigen Niederschlag. War jedoch diese Lösung erwärmt und wo möglich etwas verdünnt, so scheidet sich das schwefelcyanwasserstoffsäure Cinchonin je

nach den obwaltenden Verhältnissen in hübschen Prismen oder auch in Blättchen ab. Letztere sind sechsseitig, meist länglich, erstere in der Regel vierseitig, an den Enden meist gerade abgestumpft, in anderen Fällen auch zugespitzt. Die Fällung des Cinchonins aus seinen neutralen Salzlösungen durch Rhodankalium ist bei einem kleinen Ueberschuß von letzterem so vollständig, daß in dem Filtrat hiervon durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Bei 20° löst es sich erst in 474 Theilen Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in kochendem Wasser und in Alkohol.

Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche zu der von Dollfus für dasselbe aufgestellten Formel stimmen, denn es lieferten :

0,424 Grm. lufttrockene Substanz 0,355 Cinchonin oder 83,72 pC.
(berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O$, HCNS 83,92 pC.).

Nachdem ich mich mit den Eigenthümlichkeiten dieser Salze bekannt gemacht hatte, ging ich zur Prüfung der oben erwähnten Methode über. In der That gelang es, in einigen Fällen mittelst des Mikroskops dieselben Bilder zu beobachten, wie sie uns Schrage mitgetheilt hat. In anderen Fällen konnten indeß andere Formen beobachtet werden, so daß bezüglich der Reinheit der angewandten Substanzen Zweifel auftauchen konnten, wäre mir nicht bekannt gewesen, daß eine solche Deutung der Resultate unzulässig sei. So bildeten sich z. B. bei Conchininsalzen Prismen, welche in ihrer Form und Anordnung viel Aehnlichkeit mit den Krystallen hatten, welche unter denselben Verhältnissen mit Cinchoninsalzen erhalten werden konnten. Im Allgemeinen wird daher diese Methode nicht zu empfehlen sein. Sie wird insbesondere dann nicht befriedigen, wenn es sich um die Prüfung des Chinins auf einen Gehalt von Chinidin handelt, vorausgesetzt daß man unter dem letzteren, wie im Handel jetzt fast allgemein gebräuchlich ist, ein chininhaltiges Cinchonidin versteht.
