Ueber das Verhalten des Phenols zu einigen Chinaalkaloïden;

von *Demselben*.

(Eingelaufen den 3. Juni 1876.)

In einer früheren Mittheilung *) wurde angegeben, daß aus einer Auflösung von gleichen Mol.-Gew. Cinchonidin und Phenol in verdünntem Alkohol eine ölige Abscheidung erhalten werde, die sich allmählig in Krystalle umsetze und eine Phenolverbindung sei. Bei Anwendung von starkem Alkohol wird nun diese Verbindung sogleich in hübschen Krystallen erhalten, welche nach dem Abspülen mit verdünntem Alkohol vollkommen rein sind.

Diese Verbindung stellt farblose, glasglänzende, geruchlose Prismen dar, ist luftbeständig, entwickelt schon bei gelinder Wärme Phenol und verliert dasselbe ganz, wenn sie auf etwa 130° erhitzt wird.

0,7915 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei letzterer Temperatur 0,108 Phenol = 13,61 pC. Da die Verbindung kein Krystallwasser enthält, so ergibt sich aus dieser Bestimmung die Formel $2C_{20}H_{21}N_2O, C_6H_5O$, welche 13,25 pC. Phenol verlangt.

Diese Verbindung ist also *Semiphenolcinchonidin* und muß wohl als ein Alkaloïd angesprochen werden, weil sich diese Substanz mit Schwefelsäure zu dem früher schon beschriebenen Sulfat verbindet. Allein dieses Alkaloïd ist im freien Zustande sehr unbeständig; denn ein wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Alkohol genügt schon, um alles Phenol daraus abzuschneiden.

Das Semiphenolcinchonidin reagirt in alkoholischer Lösung stark alkalisch. Wenn zu dieser Lösung sehr wenig Eisen-

*) Diese Annalen 181, 56.

chlorid gebracht wird, so fällt Eisenoxydhydrat nieder; bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wird aber, vielleicht unter Mitwirkung des abgeschiedenen Eisenoxydhydrats, eine dunkelgelbe Färbung der Lösung erzielt. Da wie erwähnt Alkohol aus der Verbindung eine gewisse Menge Phenol abscheidet, so folgt andererseits hieraus, daß das Phenol unter den gegebenen Verhältnissen nicht auf Eisenchlorid reagirt *).

Verdünnte Säuren, im Ueberschuß angewendet, zersetzen das Semiphenoleinchonidin, wobei Phenol abgeschieden wird, welches durch Ausschütteln der Lösung mit Aether gewonnen

*) Bekanntlich giebt die wässerige Phenollösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, welche H. Schiff (diese Annalen **159**, 164) als Beweis dafür ansieht, daß ein *freies Phenolhydroxyl* zugegen sei. Wenn überhaupt diese Hypothese begründet ist, so müßten nach meiner Ansicht die Grenzen, innerhalb welcher sie zutreffen soll, näher bestimmt werden, denn sie fallirt unter Umständen schon beim Phenol selbst. Reines Phenol giebt nämlich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid *keine* Färbung; die gelbe Farbe, welche eine solche Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid annimmt, ist nur vom Alkohol bedingt. Alkohol wirkt sogar der blauen Phenolreaction entgegen und hebt sie auf. Aus diesem Grunde verschwindet die Farbe der wässerigen, mit Eisenchlorid vermischten Phenollösung auf Zusatz von Alkohol. Auch das *Morphinchlorhydrat* verhält sich in dieser Weise ganz gleich wie Phenol. Dieses verschiedene Verhalten von ein und derselben Substanz bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel sollte meines Erachtens in deren Charakteristik mehr hervorgehoben werden, da bei Unkenntniß dieser Verhältnisse leicht Trugschlüsse gemacht werden können. Ein Beispiel derart scheint neulich Ed. Hoffmann (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 693) geliefert zu haben. Derselbe giebt nämlich an, daß sich das Aurantiin mit Eisenchlorid braunroth färbt, während das dem Aurantiin offenbar äußerst ähnliche Murrayin nach den Angaben von Blas mit Eisenchlorid eine blaugrüne Farbenreaction zeige. Hoffmann scheint hiernach die Substanzen als bestimmt verschieden von einander zu halten. Bei alledem ist aber die Identität beider Substanzen noch für den Fall denkbar, daß jene Differenz in der Farbenreaction durch das angewandte Lösungsmittel bedingt ist.

werden kann. Nimmt man verdünnte Salpetersäure, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen braunroth und giebt dann mit Ammoniak im Ueberschufs vermischt einen gelben Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure löst das Semiphenolcinchonidin für den ersten Augenblick farblos, dann färbt sich diese Lösung gelb und schliesslich braunroth.

Eine andere Verbindung als die vorgenannte, obwohl ihr im hohen Grade ähnlich, wird erhalten, wenn auf 1 Mol.-Gew. Alkaloïd 2 bezw. 3 Mol.-Gew. Phenol genommen werden. Diese neue Verbindung, welche in beiden Fällen resultirt, ist das *Sesquiphenolcinchonidin*.

Diese Substanz bildet farblose, glasglänzende, luftbeständige Krystalle, welche aber im Exsiccator während längerer Zeit etwas Phenol verlieren. Beim schwachen Erwärmen entwickeln dieselben intensiven Phenolgeruch und werden bei 130° ganz frei von Phenol.

Von lufttrockener Substanz gaben :

I.	0,4295 Grm. bei 130°	0,133 Phenol.
II.	0,3630 „ „ „	0,111 „
	0,5515 „	0,3797 Cinchonidin.

Die Formel $2 C_{20}H_{24}N_2O$, $3 C_6H_6O$

	verlangt	gefunden	
		I.	II.
Phenol	31,29	30,90	30,55
Cinchonidin	68,71	—	68,72.

Diese Verbindung scheint die höchste Sättigungsstufe zwischen Cinchonidin und Phenol zu repräsentiren; denn wenn diese Substanz zusammen mit viel Phenol in heissem Alkohol gelöst wird, so krystallisirt gleichwohl nur Sesquiphenolcinchonidin. Von den erhaltenen Krystallen gaben :

0,4145 Grm. (lufttrocken) bei 130° C. 0,1275 Phenol = 30,76 pC.
(ber. 31,29 pC.).

Das Sesquiphenolcinchonidin wird beim Auflösen in heissem Alkohol ebenfalls zersetzt. Wird das Gewichtsverhältniß zwischen Substanz und Alkohol etwa wie 1 : 5 eingehalten, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung fast reines Semi-phenolcinchonidin (gef. 16,62 pC. Phenol). Beim weiteren Umkrystallisiren der Substanz wird deren Phenolgehalt mehr und mehr herabgedrückt und schliesslich reines Cinchonidin erhalten.

Wird die heisse alkoholische Lösung der Sesquiverbindung genau mit Schwefelsäure gesättigt, so krystallisirt beim Erkalten derselben die Verbindung $2C_{20}H_{24}N_2O, C_6H_6O \cdot SO_3 + 5H_2O$.

Während sich das Cinchonidin sehr leicht mit Phenol verbindet und diese Eigenschaft mit dem Chinin gemein zu haben scheint, sind andererseits die nach rechts drehenden krystallisirbaren Chinaalkaloïde: das *Conchinin*, *Cinchonin* und *Chinamin* nicht fähig, im freien Zustande eine Verbindung mit Phenol einzugehen. Wie auch das Verhältniß zwischen Phenol und dem Alkaloïd gewählt wurde, immer schied sich das letztere aus der alkoholischen Lösung frei von Phenol ab.

Bemerkungen über Cynanchol; von *Demselben*.

Butleroff *) bezeichnete unlängst mit dem Namen *Cynanchol* eine in Nadeln und Blättchen krystallisirende Sub-

*) Diese Annalen 1880, 352.