

suchte ich doch einen noch strengeren Beweis dieser Verschiedenheit durch die Darstellung von messbaren Krystallen der letzteren Säure zu ermöglichen. Solche Krystalle habe ich auch durch langsames Abkühlen einer warmen, etwas verdünnten Lösung in Chloroform erhalten. Eine Messung dieser Krystalle, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. W. H. Melville verdanke, zeigte, dass sie zwar dem monoklinen System angehören, von der Säure von Wallach jedoch ganz verschieden sind.

Es ist also einleuchtend, dass in einer der in Betracht kommenden Reaktionen eine Molekularumlagerung eingetreten ist. Obschon in diesem Falle eine solche Umlagerung durch die Einwirkung von Halogenen und Haloïdsäuren ohne Zweifel hervorgebracht werden kann, so dürfte man doch die Möglichkeit derselben unter den Bedingungen, bei welchen die Reduktion des Chloralids stattfindet, auch nicht als ausgeschlossen betrachten. In dieser Beziehung möchte ich nur bemerken, dass die Dichloracrylsäure von Wallach der Dibromacrylsäure von Fittig und Petri, welche, wie ich nachgewiesen habe,¹⁾ sich aus der Brompropioisäure durch Bromwasserstoffanlagerung leicht erhalten lässt, in manchen Beziehungen auffallend ähnlich ist.

Wenn auch der Schluss, dass die Formel $CX_2 == CH.CO.OH$ den beiden aus der Mucochlor- resp. Mucobromsäure dargestellten Säuren angehört, kaum vermeidlich erscheint, so werde ich doch einen direkteren Beweis dafür zu bringen versuchen.

Harward College, Cambridge, den 3. Juni 1881.

317. O. Hesse: Ueber Cinchamidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Aus der wässrigen Mutterlauge, welche bei der Reinigung des Homocinchonidinsulfats resultirte, habe ich ein neues Alkaloid abscheiden können, das im Folgenden unter dem Namen Cinchamidin näher beschrieben werden soll. Die in dieser Mutterlauge enthaltenen Alkaloïde wurden zunächst mit Ammoniak niedergeschlagen und dann wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, hierauf in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit neutralem Natriumtartrat fraktionirt gefällt. Dabei stieg der Schmelzpunkt der niederfallenden Basen von 205° auf 215°. Die letzten ausfallenden Parteen bestanden im Wesentlichen aus Cinchamidin, allerdings gemischt mit einer andern basischen Substanz, deren Beseitigung mir anfangs viel Schwierigkeiten

¹⁾ Diese Berichte XII, 660.

bereitete. Später habe ich aber auch diese Schwierigkeiten überwunden, indem ich einfach die nahezu gereinigte Base in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung behandelte, wodurch das Cinchamidin nicht angegriffen, die Beimengung aber rasch zerstört wird. In der Regel genügen zu dieser Reinigung nur wenige Tropfen der Permanganatlösung. Alsdann wurde das Alkaloid mit Ammoniak niedergeschlagen und aus verdünntem, kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Cinchamidin wird auf solche Art in farblosen Blättchen und platten Nadeln, aus starkem Alkohol in kurzen, dicken Prismen erhalten. Es löst sich sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch und wird von Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt. Es ist linksdrehend; bei $t = 15$ und $p = 2$ in 97 volumprocentigem Alkohol wurde $[\alpha]_D = -98.4^\circ$ gefunden. In saurer Lösung ist $[\alpha]_D$ grösser. Seine Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zeigt weder für sich Fluorescenz, noch giebt sie mit Chlor und Ammoniak grüne Färbung.

Das Cinchamidin krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 230°C . (uncorr.). Es ist nach $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ zusammengesetzt:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|-------|
| C | 77.41 | 77.32 | 77.14 | 77.38 |
| H | 8.38 | 8.32 | 8.40 | 8.23 |

Mit den Säuren bildet es meist hübsch krystallisirende Salze. Näher untersucht wurden das Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches in derben, rhombischen Prismen krystallisirt, das neutrale Tartrat, $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, das farblose Prismen bildet, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser löslich sind, und die Chloroplatinate $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{PtCl}_6\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{PtCl}_6\text{H}_2$. Ersteres Salz bildet einen blassgelben, amorphen Niederschlag, das letztere Salz dagegen glänzende, orangefarbene, wasserfreie Blättchen. Bei der Analyse des sauren Chloroplatinats wurde gefunden:

| | Gefunden | | | | | Berechnet |
|----|----------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Pt | 27.24 | 27.04 | 27.13 | 27.01 | 27.16 | 27.08 |
| C | — | — | — | — | 32.99 | 33.33 |
| H | — | — | — | — | 4.06 | 3.88 |

Wie hieraus ersichtlich, ist das Cinchamidin gleich dem Cinchonidin und Homocinchonidin eine zweisäurige Base.

Es krystallisirt mit den genannten Basen zusammen, wodurch deren Schmelzpunkte erhöht werden. Beispielsweise schmilzt ein Gemisch von 9 Theilen Homocinchonidin und 1 Theil Cinchamidin bei etwa 209°C .

Keinen Einfluss hat dagegen sein Sulfat auf die Form des Homocinchonidinsulfat. Da beide Sulfate anscheinend die gleiche Löslichkeit besitzen, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Homocinchonidinsulfat, wie es in den Handel kommt, bisweilen etwas Cinchamidinsulfat enthält. Der therapeutische Werth des Homocinchonidinsalzes wird jedoch dadurch nicht alterirt.

Häufiger und in grösserer Menge ist das Cinchamidin in dem käuflichen „Cinchonidin purum“ enthalten, da zu dessen Darstellung wohl die Mutterlaugen von Cinchonidin sulfuric. sowohl, wie von Homocinchonidin sulfuric. herangezogen werden ¹⁾. Daraus erklärt es sich wohl auch, dass das „Cinchonidin“ von Claus und Dannenbaum, welches nach Claus' Meinung die Natur in ihrer Laune producirt haben soll, bei der Analyse Werthe gab, welche sich den entsprechenden nach der Formel $C_{20}H_{26}N_2O$ berechneten Werthen bedeutend nähern. In einer früheren Mittheilung ²⁾ habe ich schon darauf hingewiesen, dass das „Cinchonidin“ dieser Analytiker ein Gemisch gewesen sei, was bekanntlich später von Claus ³⁾ auch zugegeben wurde.

Neuerdings haben Forst und Böhringer ⁴⁾ aus angeblich reinem Cinchonidin durch Oxydation desselben ein Alkaloid erhalten, welches grosse Aehnlichkeit mit Cinchamidin hat. Falls diese Chemiker ihr Cinchonidin durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigten, so dürfte damit eine Anreicherung des Präparats an Cinchamidin erzielt worden sein. Der Platinegehalt, den beide Chemiker für das betreffende Platinsalz ermittelten, stimmt befriedigend zu der obigen Formel. Uebrigens werde ich demnächst die gleiche Oxydation sowohl vom Cinchonidin, wie vom Homocinchonidin vornehmen und hoffe so Gelegenheit zu finden, die fragliche Hydrobase mit Cinchamidin vergleichen zu können. Ausführliches darüber werde ich hoffentlich in Bälde mittheilen können.

¹⁾ Das von der Firma Fried. Jobst in Stuttgart neuerdings in den Handel gebrachte Cinchonidin purum dürfte frei von Cinchamidin sein, da bei dessen Darstellung auf dieses neue Alkaloid Rücksicht genommen wurde.

²⁾ Diese Berichte XIV, 47.

³⁾ Dasselbst, XIV, 416. — Hr. Claus hält mir dort gleichwohl entgegen, dass mein bezüglicher Schluss nicht auf Logik beruhe. Ich erlaube mir darauf zu erwidern, dass ich bei der Beurtheilung der Chinaalkaloide nicht „in Logik mache“ wie vielleicht Hr. Claus, sondern dass ich mich dabei nur auf die Erfahrungen stütze, die ich seit 1860 in der betreffenden Praxis machen konnte.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1270.