

360. O. Hesse: Bemerkungen zu der Mittheilung des Herrn Skraup über Cinchonidin und Homocinchonidin.

(Eingegangen am 15. August.)

Einem Versprechen gemäss, das ich 1879 Hrn. Skraup gab, sandte ich diesem Chemiker nach Veröffentlichung meiner Untersuchung über Cinchonidin und Homocinchonidin (Liebig's Annalen 205, 194) die genannten Alkaloide und Sulfate derselben. Erstere waren in der Weise dargestellt worden, dass man die Sulfate in gewissen Mengen verdünnten Alkohols gelöst und die Basen mit Ammoniak abgeschieden hatte. Waren die Sulfate frei von anderen Alkaloïden, so mussten die erhaltenen Basen selbst von gleicher Qualität, das heisst, ebenfalls frei von anderen Alkaloïden sein.

Das zur Darstellung von Cinchonidin dienende Sulfat war im Juli 1879 dargestellt worden und zeigte damals in seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure keine blaue Fluorescenz.¹⁾

Vor der Absendung desselben an Hrn. Skraup habe ich es leider nicht weiter geprüft; dazu wurde ich erst durch die obengenannte Mittheilung²⁾ veranlasst, von welcher mir derselbe gütigst einen Abzug zugehen liess. Bei dieser Prüfung stellte sich nun allerdings heraus, dass das Sulfat in schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz zeigte, es daher inzwischen auf irgend eine Weise mit Chinin verunreinigt worden war. Diese Eigenschaft des Sulfats in schwefelsaurer Lösung zu fluoresciren, steht indess im Widerspruch mit meinen Angaben über die Eigenschaften des Cinchonidins (l. c. 197) und hätte meines Erachtens Hrn. Skraup wohl veranlassen müssen, bei mir nach dem Grund dieses Widerspruchs anzufragen, namentlich als ich Hrn. Skraup das fragliche Sulfat für rein bezeichnete.

Uebrigens ist diese Beimengung äusserst gering; sie beträgt keineswegs 1—2 pCt., wie in dem in diesen Berichten XIV, 1717 enthaltenen Referate angegeben ist, sondern nur 0.2 pCt. Daraus erklärt es sich auch, das Skraup erfolglos sich bemühte, das Chinin aus fraglichem Sulfat darzustellen und sich darauf beschränken musste, aus den Resultaten einiger Krystallisationsversuche auf die Menge des vorhandenen Chinins zu schliessen.

Allein diese Resultate sind unrichtig, denn 0.5 g eines Gemisches von 99 Theilen Homocinchonidinsulfat und 1 Theil Chininsulfat in 25 g Wasser gelöst, giebt beim Erkalten nicht die leiseste Spur jener

¹⁾ Chinin zeigt in saurer schwefelsaurer Lösung noch bei 1:800000 blaue Fluorescenz. Ist Cinchonidin zugegen, so leidet dadurch die Empfindlichkeit dieser Reaktion, doch zeigt 1 g Cinchonidinsulfat, das 0.5 pCt. Chininsulfat enthält, in 400 g schwefelsaurem Wasser gelöst, noch die Eigenschaft zu fluoresciren. In diesem Falle ergiebt sich für Chinin das Verhältniss von etwa 1:100000.

²⁾ Sitzungsberichte d. Wien. Akad. d. Wissenschaften, II. Abth., Mai-Heft 1881.

glänzenden Nadeln, welche mit denen vom Cinchonidinsulfat Aehnlichkeit haben. Diese Formen beobachtet man erst, wenn man die Chininmenge auf etwa 4 pCt gesteigert hat. Schon früher¹⁾ habe ich mich bezüglich dieser Krystallisationsprobe dabin ausgesprochen, dass die Gegenwart einer kleinen Menge Chinin das Resultat nicht beeinträchtigte.

Aus solchem Cinchonidinsulfat erhält man aber leicht das reine Alkaloid, wenn man die mit Ammoniak gefällte Substanz aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Leider habe ich diese Procedur bei der Probe Cinchonidin, von welcher Hr. Skraup erhielt, wie oben angegeben, nicht vorgenommen, woran lediglich die gute Meinung Schuld war, welche ich über die Qualität dieses Sulfates hatte.

Ich habe nun nachträglich einen Theil des noch vorhandenen Präparates aus kochendem Alkohol umkrystallisiert und dabei derbe Krystalle erhalten, welche bei 201° C. schmolzen, jedoch in saurer schwefelsaurer Lösung noch äusserst schwache, blaue Fluorescenz zeigten. Nach dem abermaligen Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol war indess die obengenannte Eigenschaft vollständig verschwunden und es ergaben die nun erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von 200 bis 201°. Da diesen Schmelzpunkt, wie auch Skraup gefunden hat, schon die ursprüngliche Substanz zeigte, so geht aus meinen Versuchen hervor, dass die kleine Menge Chinin, welche anfänglich vorhanden war, keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt des Cinchonidins ausgeübt hat. Auch Hr. Skraup konnte keine Aenderung des Schmelzpunktes bemerken, nachdem er das Alkaloid in das Chlorplatinat verwandelt, daraus wieder abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert hatte. Erst dann soll sich der Schmelzpunkt der Base auf 202° erhoben haben, als sie in das Chlorhydrat verwandelt wurde, und endlich auf 203°, als man daraus das neutrale Tartrat bereitete.

Da nach Claus in Uebereinstimmung mit meiner bezüglichen Erfahrung das neutrale Tartrat im vorliegenden Falle am besten Aufschluss über die Individualität des Alkaloids giebt, so habe ich von einer Verwandlung der wiederholt aus Alkohol krystallisierten Base in das Chlorhydrat abgesehen, dagegen mich umso mehr mit dem betreffenden Tartrat befasst. Allein diese Versuche führten weder eine Veränderung des Schmelzpunktes der Base herbei, noch liessen sie die Beimengung einer fremden Substanz erkennen.

Dieses Resultat bestimmt mich daher, die weitere Behauptung des Hrn. Skraup, mein Cinchonidin sei unreines Homocinchonidin, als irrthümlich zurückzuweisen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1521.

Was die ferneren Angaben des Hrn. Skraup über das Sulfat betrifft, so glaube ich dieselben nach dem Vorliegenden übergehen zu können. Nur daran mag erinnert werden, dass das Cinchonidinsulfat in zwei Formen krystallisiert, von denen die eine, von mir früher „Aricinform“ genannt, jetzt aber mit II bezeichnet, grosse Aehnlichkeit mit der des Homocinchonidinsulfates hat. In dieser Form liegt nun aber eine durch gewisse äussere Verhältnisse bedingte Modification des Cinchonidinsulfates vor, über deren Verhalten bezüglich ihres Krystallwassers ich bisher Abstand genommen habe zu berichten, um nicht dadurch Veranlassung zur Vermehrung von Unklarheiten zu geben, welche sich bei Einigen in Betreff der Individualität von Cinchonidin und Homocinchonidin eingenistet haben.

Sehe ich ferner von einer Erwiderung auf einige persönlich gehaltene Bemerkungen des Hrn. Skraup ab, so bleibt mir jetzt nur noch übrig, dessen Vorschlag zurückzuweisen, nach welchem man fernerhin das bei 205—206° schmelzende Chinaalkaloïd nur Cinchonidin nennen solle. Würde dieser Vorschlag angenommen, so würden wir unter dem Namen Cinchonidin zwei ganz verschiedene Chinaalkaloïde zu verstehen haben, was in jedem Falle zu allerhand Missverständnissen führen wird. Auch Hr. Koch, der vor 27 Jahren den Namen Cinchonidin für das bei 205—206° schmelzende Chinaalkaloïd wählte, findet diese Bezeichnung, wie mir derselbe 1877 schrieb, fehlerhaft. Da nun aber der Name Homocinchonidin für das fragliche Alkaloïd diese voraussichtlichen Missverständnisse ausschliesst und nicht allein in der bezüglichen Literatur Eingang gefunden hat, sondern auch im Handel mehr und mehr gebraucht wird, so dürfte es sich wohl doch empfehlen, diesen Namen auch ferner beizubehalten.

361. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss des Cinchonidins und Homocinchonidins.

(Eingegangen am 15. August.)

Aus der seit Jahren bestehenden Controverse über Cinchonidin ergiebt sich unzweifelhaft, dass unter diesem Namen zwei in mancher Beziehung sich äusserst ähnliche Alkaloïde verstanden werden und dass diese Alkaloïde es sind, welche ich 1877 erstmal genau auseinander hielt und unter dem Namen Cinchonidin und Homocinchonidin kurz beschrieb. Davon kommt das erstere Alkaloïd in mehreren südamerikanischen Chinarinden vor, so namentlich in den Rinden von *C. lancifolia* und *C. Tucujensis*, ferner in den Rinden der in Ostindien mit Vorliebe cultivirten Species *C. succicubra* und *C. officinalis*. Von den letzteren beiden Species sind gegenwärtig nahe an 50 Mil-