

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-

lionen Pflanzen angebaut und darf daher erwartet werden, dass schon nach wenigen Jahren gewaltige Mengen von Cinchonidin in den Verkehr gelangen werden. Homocinchonidin haben diese letzteren Species bisher nur in wenigen Fällen und dann auch nur Spuren davon producirt und es wird daher dasselbe, nach Allem zu urtheilen, auch fernerhin nicht in nennenswerther Menge in den betreffenden Rinden zu erwarten sein. Dieses Alkaloid findet sich dagegen in erheblicher Menge in einigen rothen südamerikanischen Chinarinden vor, die zwar im Laufe der letzten 30 Jahre wiederholt in grösseren Mengen nach Europa gelangten, jedoch nur ein vorübergehendes Interesse der betreffenden Fabrikanten für dieselben erregen konnten und jetzt fast ganz unbedacht gelassen werden. Damit ist aber wohl das Loos des Homocinchonidins entschieden: es wird immer ein seltener Körper bleiben.

Beide Alkaloide, das Cinchonidin und das Homocinchonidin, kry-stallisiren nun unter den gleichen Verhältnissen genau in derselben Form; allein während das letztere bei 205—206° C. schmilzt, kommt das erstere schon bei 200—201° C.¹⁾ in Fluss. Beide Alkaloide, in Alkohol und Chloroform gelöst, drehen die Ebene des polarisirten Lichtes unter sonst gleichen Verhältnissen gleich stark nach links, dagegen verschieden stark in saurer Lösung.

Aehnliches finden wir bei ihren Chlorhydraten wieder. Auch diese kry-stallisiren unter denselben Verhältnissen vollkommen gleich und zeigen in neutraler Lösung ein gleiches, in saurer ein verschiedenes Drehungsvermögen²⁾.

Ich habe die beiden Chlorhydrate wiederholt umkristallisiert, theils aus Wasser, theils aus Alkohol, in der Erwartung, damit eine Aenderung der Schmelzpunkte der betreffenden Basen zu erzielen. Allein beide Basen gingen aus diesem Process unverändert hervor.

Vermischt man die concentrirte wässrige Lösung der beiden Chlorhydrate je mit dem halben Gewichte der letzteren an Glauber-salz, dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst, so erfolgt in beiden

¹⁾ Ich habe in meiner früheren Mittheilung (Liebig's Annalen 205, 197) den Schmelzpunkt des Cinchonidins zu 199—200° C. angegeben, dabei jedoch die Gradbruchtheile vernachlässigt. Das niedrigste Resultat war damals 199.7°, das höchste 200.5°. Da meine neuesten Bestimmungen des Schmelzpunkts vom Cinchonidin niemals weniger als 200° ergaben, dagegen meist 200.5°, in einigen Fällen auch 201°, so glaube ich, dass es richtiger sein wird, die Schmelztemperatur des Cinchonidins zu 200—201° C. zu bezeichnen. Diese Angabe coincidirt dann mit der gleichen von Hrn. Claus.

²⁾ Bei $p = 10$, $t = 20^{\circ}$ C. und $l = 220$ ergab mir die Auflösung von Cinchonidinchlorhydrat in Wasser + 2 Mol.-Gewicht HCl $\alpha_D = -31.26^{\circ}$, jene vom Homocinchonidinchlorhydrat $\alpha_D = -30.60^{\circ}$. Daraus berechnet sich für das Cinchonidinsalz, $C_{19}H_{22}N_3O$, HCl + H_2O (α)_D = -142.1° und für das gleich zusammengesetzte Homocinchonidinsalz (α)_D = -139.0° .

Fällen käsige Abscheidung des betreffenden Alkaloïdsulfates. Verfährt man jedoch in der Weise, dass man je 0.5 kg der Chlorhydrate in der 60fachen Menge heissen Wassers löst und dazu die berechnete Menge Glaubersalz bringt, so entstehen in dem einen Falle prächtige Krystallnadeln von Cinchonidinsulfat, welches nach dem Trocknen an der Luft ein lockeres Haufwerk von langeu, glänzenden Prismen darstellt, die zwar nach kurzer Zeit mattglänzend werden, indem sie verwittern, jedoch nach monatelanger Aufbewahrung noch 11.5 pCt. Krystallwasser = $5\text{H}_2\text{O}$ enthalten. In dem anderen Falle dagegen bilden sich zarte, weisse, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln von Homocinchonidinsulfat, welche, wenn man sie aus der Flüssigkeit herausnimmt und an der Luft trocknen lässt, zu unansehnlichen Massen einschrumpfen, die bald kein Krystallwasser mehr enthalten¹⁾.

Ein namhafter Unterschied der beiden Sulfate tritt übrigens auch in der Löslichkeit derselben hervor, sobald nur gewisse Temperaturen eingehalten werden. Ich habe früher schon angeführt, dass sich das Homocinchonidinsulfat bei 22° C. etwas schwerer in Wasser löst, als das Cinchonidinsulfat. Bei etwa 30° besitzen die beiden Sulfate die gleiche Löslichkeit, mit zunehmender Temperatur wird aber dann das Homocinchonidinsulfat löslicher. Bemerkenswerth ist das Verhalten der bei 50° gesättigten, wässrigen Lösung der beiden Sulfate beim Erkalten. Bringt man nämlich davon je ca. 50 ccm in zwei kleine 40—50 mm im Durchmesser haltende Bechergläser, so erstarrt sehr bald in dem einen Gefäss dessen Inhalt zu einer gallertartigen, aus zarten Krystallen bestehenden Masse, die so beschaffen ist, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne befürchten zu müssen, dass dessen Inhalt herausfällt. Nicht einmal ein Tropfen Flüssigkeit fliest ab. In dem anderen Falle dagegen, beim Cinchonidinsulfat, bilden sich durchgehends glänzende Nadeln, die beim Umkehren des Gefäßes zum grösseren Theil sammt der ganzen Mutterlauge²⁾ herausfallen. Damit sind wir aber in die Lage versetzt, den Unterschied der beiden Sulfate selbst bei geschlossenen Augen nämlich durch das Gefühl, Gehör und den Geschmack constatiren zu können.

Ich habe seiner Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass die Verschiedenheit der beiden Alkaloide möglicherweise auf einer verschiedenen Einlagerung der Hydroxylgruppe beruht, die jedes derselben enthält. Es war darnach anzunehmen, dass das aus Cinchonidin mittelst Kaliumpermanganat zu erhaltende Cinchotениdin verschieden sei von dem, welches Skraup und Vortmann aus Homocinchonidin

¹⁾ Auf der gegenwärtig in Stuttgart stattfindenden Gewerbeausstellung sind in dem Schranke von Friedr. Jobst die beiden Formen, noch in der Lösung sich befindlich, ausgestellt worden.

²⁾ Bringt man diese Krystalle auf ein Filter, so lassen sich dann gegen 40 ccm Mutterlauge gewinnen.

dargestellt haben. Der Versuch hat indess gelehrt, dass bei der angedeuteten Oxydation aus Cinchonidin genau dasselbe Cinchotenedin¹⁾ entsteht wie aus Homocinchonidin. Allerdings bleibt in beiden Fällen die Ausbeute an diesem Oxydationsprodukt wesentlich gegen die Berechnung zurück. Man wird daher annehmen müssen, dass die Zersetzung der beiden Basen unter diesen Verhältnissen noch in anderer Weise verläuft. Dass dabei kein Hydrocinchonidin entsteht, wie unlängst Forst und Böhringer behaupteten, habe ich vorerst ermitteln können. Wendet man übrigens nicht hinreichend gereinigte Präparate an, so kann allerdings der Fall eintreten, dass nach der Oxydation in der Lösung noch ein Alkaloid enthalten ist, das sich gegen Kaliumpermanganat sehr beständig zeigt und mit Weinsäure ein ziemlich schwer lösliches Salz bildet. Allein dieses Alkaloid stimmt in jeder Weise mit dem neulich von mir beschriebenen Cinchamidin überein.

Das Cinchamidin krystallisiert leicht mit Cinchonidin und Homocinchonidin zusammen, nicht minder dessen Sulfat mit Homocinchonidinsulfat und auch dann mit Cinchonidinsulfat, wenn letzteres sich in der Form II²⁾ abscheiden kann. Das Gemisch der letzteren Art hat dann grosse Aehnlichkeit mit Homocinchonidinsulfat und scheint bisweilen auch wirklich dafür genommen worden zu sein. Denn nur so erklären sich die bezüglichen Meinungen von Claus³⁾, dass 1) das Cinchonidin und Homocinchonidin ein und dieselbe Substanz im Zustande verschiedener Reinheit sei und 2) das Homocinchonidin keinen constanten Schmelzpunkt besitze. Diese Meinungen sind daher zurückzuweisen.

¹⁾ Das Cinchotenedin bildete in beiden Fällen farblose, nach $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$ zusammengesetzte Prismen, deren Auflösungen in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure, entgegen den betreffenden Angaben von Skraup und Vortmann, keine Fluorescenz zeigten. Bei $p = 5$ (wasserfrei), $t = 15^\circ$, $l = 220$ wurde für die Auflösung der Substanz in Wasser + 3 Moleknlarge wichtige HCl im Mittel $a_D = -28.16^\circ$ erhalten, woraus $(a)_D = -201.4^\circ$ folgt.

²⁾ Diese Berichte XIV, 45.

³⁾ Hr. Claus hat sich in seiner mir gewidmeten Paraphrase über Cinchonidin (S. 413—416) bemüht zu zeigen, wie Unrecht ich ihm gethan habe, als ich in meiner Mittheilung (S. 47) sagte, Hr. Claus sei bei der Untersuchung über die Frage der Identität von Cinchonidin und Homocinchonidin zu einer definitiven Erledigung dieser Frage noch nicht gelangt. Angesichts dieses Vorwurfs bitte ich Hrn. Claus sich noch weiter zu bemühen und in seiner in diesen Berichten XIII, 2184—2187 enthaltenen Mittheilung gefälligst nachzulesen. Dort wird Derselbe und zwar gleich am Anfang lesen, dass

„er zu einer vollständigen Beantwortung dieser Frage noch nicht gelangt ist: Im Gegentheil haben ihn vielseitige Untersuchungen gelehrt, dass eine definitive Erledigung derselben nicht so leicht und nicht so bald zu erwarten sein dürfte.“