der Destillation mit Wasser einen flüchtigen, zu gelben Nadeln erstarrenden Nitrokörper lieferte. Durch Lösen derselben in Aetzkali erhielt ich eine Lösung, welche beim Verdunsten schöne dunkelrothe Blätter des Kaliumsalzes absetzte. Das aus diesem Salze wieder hergestellte Mononitroxyleneol schmolz bei 68,5°. Die Analyse des Kaliumsalzes gab folgende Ergebnisse :

0,1845 Grm. des Salzes verloren bei 120° C. 0,041 Grm. und gaben 8,3 CC. Stickstoff (Temperatur = 16° C.; Barometerstand = 768 MM.). Das wasserleere Salz enthielt also 6,29 pC. Stickstoff. Diese Ergebnisse führen zu der Formel :

Ich habe vergeblich versucht, nach der oben angegebenen Methode ein reines Dinitroxyleneol zu bereiten. Das erhaltene Product war ein Gemenge und die mir zu Gebote stehende Menge desselben zu gering, um daraus durch Krystallisation aus etwaiigen Lösungsmitteln die Gemengtheile abzuscheiden.

Aus den Ergebnissen meiner Versuche glaube ich schliessen zu dürfen, dafs das von mir erhaltene Xylenol identisch ist mit dem flüssigen Xylenol von Würtz, welches aber von diesem Chemiker ohne Zweifel nicht in reinem Zustande erhalten wurde.

9. Ueber das specifische Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide in freiem und gebundenem Zustande *);

von A. C. Oudemans jr.

(Hierzu Tafel I bis IV.)

Nachstehende Untersuchung wurde unternommen, vorzüglich um eine Methode zu einer quantitativen Analyse von

*) Auszug (vom Verfasser bearbeitet) aus einer in holländischer Sprache

Gemischen aus zwei oder mehr Chinaalkaloïden ausfindig zu machen, welche sich auf die unter verschiedenen Umständen beobachteten spezifischen Drehungsvermögen dieser Gemische stützt.

Die Unsicherheit hinsichtlich des den einzelnen Chinaalkaloïden beim Gebrauch verschiedenartiger Lösungsmittel angehörenden Drehungsvermögens veranlaßte mich, dasselbe für die Hauptglieder dieser Gruppe unter genau bekannten und eng begrenzten Umständen von Neuem zu bestimmen und die Untersuchung zugleich auf einige bisher noch nicht studirte Fälle auszudehnen. Besonders habe ich mich bemüht, den Einfluß steigender Mengen überschüssiger Säure auf das spezifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloïde zu erforschen.

1) *Die Untersuchungsmethode.*

Das zur Untersuchung benutzte Instrument war dasselbe von Hofmann in Paris verfertigte Polaristrobometer, dessen ich mich bei einer früheren Gelegenheit *) bediente.

Als Lichtquelle wurde dabei immer die monochromatische Natriumflamme benutzt, so daß alle Werthe für das spezifische Drehungsvermögen, welche in der Folge angeführt werden sollen, sich auf die gelbe Natriumlinie D beziehen. Die Lampe, welche dem Hofmann'schen Instrumente beigegeben war, entsprach dem Zwecke ziemlich gut; um jedoch eine *sehr helle* Natriumflamme zu bekommen, habe ich den in die Flamme ausmündenden Platindraht, welcher für die Aufnahme

verfaßten, im Jahre 1875 herausgegebenen Abhandlung (Naturkundige Verhandelingen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel XVI). Der hauptsächlichliche Inhalt derselben ist auch in den Archives Neerlandaises, T. X, in französischer Uebersetzung zu finden. Ueber die Ergebnisse der Untersuchung wurde schon im Mai des Jahres 1874 an die königliche Akademie berichtet.

*) Diese Annalen **166**, 67.

des Natriumcarbonats bestimmt ist, durch eine Reihe von Platindrähten ersetzt, welche von einem um die Flamme laufenden Platinring ausgehend in die äußerste Zone derselben endeten.

Im Gegensatze zu der bei vielen Beobachtern herrschenden Gewohnheit fand ich es bequem, nicht in einem völlig dunkeln Zimmer zu arbeiten, sondern über Tag das Instrument in einer Stube aufzustellen, worin durch das Herablassen der Sonnengardinen ein gedämpftes Licht herrschte. Abends wurden keine Beobachtungen angestellt, weil das Auge dann zu empfindlich war und die Resultate in Folge davon nicht so genau waren, als die über Tag erhaltenen.

Um das Instrument so viel wie möglich vor der von der Lampe ausstrahlenden Hitze zu schützen und etwaigen Versetzungen bei den optischen Theilen derselben vorzubeugen, stellte ich zwischen demselben und der Lichtquelle ein oder zwei Glasschirme auf, aus in hölzernen Rahmen gefassten Glasscheiben bestehend.

Besondere Sorgfalt habe ich auf die Verfertigung und die richtige Anwendung der Beobachtungsröhren verwendet. Bekanntlich werden dem Polaristrobometer und den saccharimetrischen Instrumenten überhaupt einige in Messing gefasste gläserne Röhren beigegeben, welche durch das Anschrauben loser Planparallelgläser verschlossen werden. Nachdem Scheibler *) dargethan hatte, daß beim Gebrauch solcher Deckgläschen, theils in Folge der Zusammenpressung beim Anschrauben derselben, theils auch in Folge einer ursprünglichen ungleichmäßigen Structur des Glases, sehr erhebliche Fehler bei saccharimetrischen Bestimmungen gemacht werden, kam es mir bedenklich vor, dergleichen Röhren mit *beweglichen* Deckplatten bei meinen Beobachtungen zu benutzen,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **II**, 268.

zumal dieselben meistens noch an den Mängeln leiden, daß ihr Inhalt ziemlich groß ist und also viel Flüssigkeit erheischt und daß die kupferne Fassung von sauren Lösungen stark angegriffen wird. Ich hatte Gelegenheit, mich zur Genüge zu überzeugen, daß die von Scheibler angedeuteten Fehlerquellen keineswegs übertrieben vorgestellt werden, im Gegentheil beim Messen eines nicht sehr großen Drehungswinkels einen wichtigen Einfluß *) auf die Genauigkeit der Beobachtungen ausüben. Ich beschloß also, die Röhren mit beweglichen Deckgläschen zu verwerfen und dieselben durch andere zu ersetzen, welche mit fest aufge kitteten Deckgläschen versehen sind und bei den Beobachtungen stets *dieselbe Stellung* in Bezug zu den optischen Theilen des Instrumentes annehmen können. Bestimmt man die Nullpunkte des Instrumentes bei Einschaltung einer dergleichen mit einer *inactiven Flüssigkeit* gefüllten Röhre, und wird letztere, nachdem sie mit der *activen* Flüssigkeit gefüllt ist, von Neuem in die Lade des Polaristrobometers gestellt, so ist es klar, daß die Fehler, welche durch die mangelhafte Structur der Deckgläschen hervorgebracht werden könnten, beim Berechnen des Drehungswinkels eliminirt werden müssen.

Die Form und Größe der Röhren ist aus Fig. 1, Taf. I (in $\frac{1}{2}$ der wahren Größe gezeichnet) zu ersehen.

Ich wählte zur Anfertigung derselben gerade gläserne Röhren von ungefähr 3 Decimeter Länge und etwa 6 bis 7 Millimeter lichtem Durchmesser, deren Endflächen auf einem feinen Smirgelstein sorgfältig flach geschliffen, und nach der bis zu $\frac{1}{20}$ MM. genauen Bestimmung der Länge ein für allemal mit Parallelglasplatten verschlossen wurden. Zur Befestigung dieser Glasplatten diente ein wenig russischer Leim, der einmal hart getrocknet äußeren Einflüssen sehr lange widersteht und nur sehr langsam von wässerigen und sauren

*) Siehe die Belege in Archives Néerlandaises, X, 203 ff.

Flüssigkeiten losgeweicht wird, wenn man nur Sorge trägt, daß die Verkittungsstelle an der Außenseite der Röhre mit einer dicken Leimschicht versehen wird und die Röhre selbst jeden Tag nach dem Gebrauch möglichst vollständig entleert und mit starkem Weingeist ausgespült wird.

Auf der Mitte der Röhre ist ein kurzes gläsernes Röhrchen senkrecht festgelöthet, welches zum Ein- und Ausgießen der zu untersuchenden Flüssigkeiten dient.

Um die Achse der Röhre in der Achse des Instruments einzustellen, werden zwei etwas federnde Ringe über die Röhre geschoben; jeder dieser Ringe trägt eine senkrecht zur Achse der Röhre stehende kreisförmige Blechplatte, deren Umkreis genau in den inneren Durchschnitt der cylinderförmigen Lade des Polaristrobometers paßt.

Soll die Temperatur während der Beobachtung sehr constant bleiben, oder hat man die Absicht, das specifische Drehungsvermögen für Temperaturen zu bestimmen, welche von der der Luft erheblich abweichen, so wird die Röhre in einen Behälter mit Wasser gestellt, welches auf einer constanten Temperatur gehalten wird.

Die Einrichtung dieses Behälters, welche ich bei meinen Versuchen fast durchgehends benutzt habe, ist aus der Fig. 2 zu ersehen, in welcher er in $\frac{1}{4}$ der wahren GröÙe gezeichnet ist.

Der cylinderförmige Theil A B paßt fast genau in die cylinderförmige Lade des Polaristrobometers; mit den Flächen F G K L und D E J H ruht der Behälter auf den Kanten der Lade. Die Röhre ist so gestellt, daß ihre Achse so genau wie möglich mit der optischen Achse des Instruments zusammenfällt. LäÙt die richtige Stellung der Röhre etwas zu wünschen übrig, so kann sie dadurch verbessert werden, daß der Behälter an gewissen Stellen durch kleine Papierstücke oder dergleichen erhöht wird. M ist ein kleines

Trichterchen für den Zufluss und N ein kupfernes Röhrchen zum Abfluss von Wasser.

Auf folgende Weise wird die Röhre dauerhaft im Behälter befestigt. Bevor die Deckgläschen aufgekittet sind, werden die Enden der gläsernen Röhre durch die in den Querwänden des Behälters angebrachten kleinen Hülsen gesteckt und durch ein Stückchen Kautschukrohr festgeklammert; alsdann werden die Deckplatten mit russischem Leim auf die Enden derselben gekittet.

Beabsichtigt man die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens bei constanten Temperaturen, welche nicht viel von der der Umgebung abweichen, so füllt man den Behälter mit Wasser von dem verlangten Wärmegrade. Die Menge desselben ist so groß, daß seine Temperatur sich im Verlauf einiger Beobachtungen kaum merkbar ändert. Verwendet man viel Zeit auf die Beobachtungen und bleibt in Folge dessen die Temperatur nicht hinlänglich constant, so ist es ein Leichtes, durch zeitweiliges Zufügen von kälterem oder wärmerem Wasser die gewünschten Temperaturgrenzen zu behalten. Will man jedoch die Beobachtung bei von der Zimmerwärme ziemlich stark (8 bis 10° C.) abweichenden Temperaturen ausführen, so ist ein Gehülfe zum Zufügen von kälterem oder wärmerem Wasser und zum fleißigen Rühren der im Behälter befindlichen Flüssigkeit unumgänglich. Selbstverständlich kann auf diese Weise doch nur zwischen relativ engen Temperaturgrenzen beobachtet werden. Wäre die Absicht, diese Grenzen auszudehnen, so würde man genöthigt sein, sich einer Vorrichtung zu bedienen, welche gestattete, die im Polaristrobometer vereinigten Instrumente gesondert aufzustellen und die zu untersuchende Flüssigkeit vorher zu erwärmen.

Zur Anfertigung der zu untersuchenden Lösungen activer Substanzen benutzte ich gewöhnlich kleine Maßkolben von

20 bis 40 CC. Inhalt, deren dünner Hals entweder mit einer Marke, welche das Volum in ganzen Cubikcentimetern angab, oder mit einer Theilung in $\frac{1}{10}$ CC. versehen war. Mit diesen kleinen Kölbchen konnte das Volum bis auf $\frac{1}{1400}$ genau bestimmt werden.

Es wird nicht überflüssig sein, hier noch Einiges über die befolgte Beobachtungsmethode hinzuzufügen. Bei meinen Versuchen habe ich als Regel angenommen, der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens activer Flüssigkeiten immer die Bestimmung der Nullpunkte in den vier Quadranten vorangehen zu lassen. Dabei wurde die Röhre immer in *derselben Stellung* in die Lade des Polaristrobometers gelegt, d. h. mit dem Auflufsröhrchen vertical stehend.

Wer mit dem Polaristrobometer gearbeitet hat, wird beobachtet haben, dafs die bei einer willkürlichen Stellung des Instruments sich zeigenden schwarzen Linien durch das Drehen der seitlich am Instrumente befindlichen Schraube nicht gänzlich zum Verschwinden gebracht werden können, sondern dafs für jeden Quadranten eine gewisse Zeichnung der übrig bleibenden Franzen eigenthümlich ist. Zum Anstellen genauer Beobachtungen habe ich es unumgänglich gefunden, dafs man diese Zeichnung der Franzen gut in's Gedächtnifs präge und sie nach Einschaltung der activen Flüssigkeit wieder genau so wie bei der Bestimmung der Nullpunkte herzustellen suche. Besonders mufs ich die Nothwendigkeit hervorheben, an jedem Beobachtungstag die Nullpunkte des Instruments von Neuem zu bestimmen. In Folge verschiedener Umstände können diese von einem Tag zum andern erheblich variiren; plötzlicher Temperaturwechsel ist dabei vorzüglich von großem Einflufs. Endlich bemerke ich, dafs die zu untersuchenden Flüssigkeiten stets in dem Maßskölbchen bis zu der verlangten Temperatur erwärmt wurden, bevor letzteres bis zur Marke angefüllt wurde und dafs nachher die Temperatur des Wasserbehälters

immer innerhalb der Grenzen von 1° C. constant erhalten wurde.

In der Regel wurden sowohl zur Bestimmung der Nullpunkte als des Drehungswinkels, je nach den Umständen, zwei bis fünf Reihen von Beobachtungen ausgeführt und zwar so, daß die Stellschraube stets von links nach rechts gedreht wurde und daß man also nach dem Ablesen des 4. Quadranten wieder mit dem ersten fortfuhr.

Zur besseren Beurtheilung der erreichten Genauigkeit ist es zweckmäßig, jede Reihe von vier zu den einzelnen Quadranten gehörenden Beobachtungen besonders zu betrachten, den Mittelwerth für jede Reihe zu berechnen und die *verschiedenen* Mittelwerthe unter einander zu vergleichen. Dadurch hat man den Vortheil, daß man Zahlen mit einander vergleicht, welche schon gänzlich frei sind von den Fehlern, herrührend 1. von der fehlerhaften Construction und der unrichtigen Stellung des drehenden Nikols und 2. von der unrichtigen Stellung des Savart'schen Polariscops *).

Die Berechnung des specifischen Drehungsvermögens geschah in der Regel mittelst der bekannten Formel $(\alpha) = \frac{\sqrt{a}}{l \cdot p}$.

2) *Bereitung der zur Untersuchung erfordereten Chinaalkaloide.*

Das zu meinen Versuchen dienende *Chinin* war auf folgende Weise bereitet. Ungefähr 90 Grm. Chininsulfat, welches die Kerner'sche Probe vollkommen bestand, wurde mit lauem Wasser ausgewaschen und dann aus schwachem Weingeist zweimal umkrystallisirt. Hieraus wurde durch Zufügung der erheischten Menge verdünnter Schwefelsäure und Concentriren der Lösung

*) Siehe die Abhandlung von van de Sande Bakhuyzen in Pogg. Ann. 144, 259 u. f.

saures Chininsulfat bereitet und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Das schöne fluorescirende Salz wurde in Wasser gelöst, mit Ammon zersetzt und also das Hydrat mit 3 Mol. Wasser erhalten. Dieses wurde getrocknet und in siedendem reinem Benzol gelöst. Beim Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle von einer Verbindung von 1 Mol. Chinin und 1 Mol. Benzol ab, welche anhaltend bei 100° getrocknet das Benzol verlieren und reines Chinin zurücklassen.

Diese Mafsregeln zur Erhaltung eines reinen Präparats sind übertrieben; ich befolgte sie, um der völligen Reinheit der zu untersuchenden Substanz sicher zu sein. Nachher hat sich herausgestellt, dafs beim zweimaligen Umkrystallisiren eines guten Chininsulfats, welches die Kerner'sche Probe besteht, ein Präparat erhalten wird, welches durch Zersetzung mit Ammon sofort ein reines Alkaloid liefert. Meine Erfahrung in dieser Hinsicht stimmt also mit der Hesse's überein.

Das *Cinchonin* bereitete ich aus vier bis fünf mal umkrystallisirtem Cinchoninsulfat durch Zersetzung der wässerigen Lösung mit Ammon und wiederholtes Umkrystallisiren des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages aus Weingeist.

Die anderen zwei Alkaloïde, *Chinidin* *) (Conchinin von

*) Den Namen Chinidin behalte ich für das von Henry und Delondre entdeckte und von van Heyningen näher untersuchte Alkaloid bei. Der Name *Conchinin*, welcher von Hesse diesem Körper beigelegt wird, scheint mir wenig passend. Er erinnert unwillkürlich an einen *Begleiter von Chinin*. Mit den von Hesse für die Namensänderung angeführten Motiven kann ich mich nicht vereinigen. Noch mufs ich bemerken, dafs ich noch vor Kurzem van Heyningen für den Entdecker des Chinidins hielt, aber, nachdem ich die ursprünglichen Abhandlungen im Journal de Pharmacie, T. XIX, p. 623 u. f. und T. XX, p. 157 u. f. zu lesen Gelegenheit hatte, zu der Ansicht de Vrij's übergetreten bin,

Hesse) und *Cinchonidin* wurden aus einigen Präparaten bereitet, welche sowohl unter den Namen *reines (!) Chinidin* als reines *Cinchonidin* bezogen waren und bei näherer Untersuchung sich als Gemische von den beiden Alkaloiden mit Cinchonin herausstellten. Ich löste das Präparat in verdünnter Salzsäure zu neutralem Salz, vermischte die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum an Weingeist und fällte das Chinidin durch Zufügen von Jodkaliumlösung; das Chinidinjodhydrat wurde sorgfältig mit starkem Alkohol ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und unter fortwährendem Umrühren in überschüssiges Ammoniak getröpfelt. Der Niederschlag wurde sodann abgewaschen und in kochendem Weingeist gelöst, woraus sich beim Erkalten prächtige Krystalle des Chinidins in Verbindung mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O absetzten. Die von der Bereitung des Chinidins abfallende Mutterlauge wurde mit einem Ueberschufs einer Lösung von Seignettesalz versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde ausgewaschen und in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit unter stetem Umrühren in einen Ueberschufs von wässrigem Ammon gegossen. Das präcipitirte Alkaloid wurde sodann an der Luft getrocknet und wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Rückstand wurde unter Erwärmung in möglichst wenig Salzsäure gelöst; beim

dafs Henry und Delondre das Chinidin gefunden und als ein besonderes Alkaloid erkannt haben. Dafs Bouchardat und Boudet, wie Hesse (diese Annalen 176, 223) bemerkt, für das spezifische Drehungsvermögen des von Henry und Delondre entdeckten Körpers in saurer Lösung $-90,9^\circ$ fanden, ist mit dieser Ansicht zwar unvereinbar, läßt sich aber dadurch erklären, dafs Bouchardat und Boudet eine mit Cinchonidin stark verunreinigte Probe des Präparats untersucht haben können. Dieser einzige Grund scheint mir jedenfalls nicht ausreichend, um die zahlreichen Gründe, welche den citirten Abhandlungen für die Identität des von Henry und Delondre entdeckten Alkaloids mit Chinidin entlehnt werden können, zu entkräften.

Erkalten schieden sich grofse Krystalle von Cinchonidinchlorhydrat ab, welches in Wasser gelöst und mit Ammon zersetzt wurde. Durch Krystallisiren des so erhaltenen Niederschlags aus starkem Weingeist wurde zuletzt reines Cinchonidin in harten Krystallen erhalten.

Die von mir untersuchten Alkaloïdsalze wurden von mir selbst aus den respectiven reinen Alkaloiden bereitet.

3) *Specifisches Drehungsvermögen der Chinaalkaloïde in verschiedenen neutralen Lösungsmitteln.*

Die bisher veröffentlichten Angaben hinsichtlich des specifischen Drehungsvermögens der Chinaalkaloïde bieten sogar für dasselbe Lösungsmittel erhebliche Differenzen dar. Zum Theil rühren dieselben daher, dafs man die Lösungen nicht immer bei derselben Concentration und Temperatur untersuchte, oder dafs das angewendete Lösungsmittel nicht immer ganz rein war; vielen Chemikern ist es entgangen, dafs eine *geringe* Beimengung einer anderen Flüssigkeit hier einen erheblichen Einfluss ausüben kann (siehe hierüber meine Bemerkungen in diesen Annalen **166**, 65 u. f.). Viel schlimmer ist jedoch der öfters bei Chemikern begangene Fehler, dafs man das specifische Drehungsvermögen für die Natriumlinie D mit dem auf das sogenannte *jaune moyen* bezüglichen zusammengeworfen hat. Letzterer mit der *teinte sensible complémentaire* Lichtstrahl hat jedoch eine Wellenlänge von 0,000550 MM. und ist also viel brechbarer, als das gelbe Natriumlicht. So findet man z. B. in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 692 eine Angabe von Hesse über die bisher gefundenen specifischen Drehungsvermögen von Chinin und Cinchonidin (in der Mittheilung von Hesse Chinidin genannt) :

α_j für Chinin = $-184,35^\circ$ (de Vrij und Alluard),

α_j „ Chinidin = -113° (Scheibler).

Im ersteren Falle ist jedoch α_j auf das *jaune moyen* bezüglich, im zweiten Falle auf das Natriumlicht. Reducirt man die Zahl von de Vrij und Alluard auf gelbes Natriumlicht (durch Multiplication mit $\frac{7}{8}$), so bekommt man anstatt $-184,4$ ungefähr -161 .

In Bezug auf frühere Angaben über das spezifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide muſs ich auf meine ursprüngliche Abhandlung verweisen; eine spätere Untersuchung von Hesse ist in diesen Annalen Bd. **176** zu finden. Ich begnüge mich mit der Mittheilung der von mir selbst gefundenen Ergebnisse :

**Specificsches Drehungsvermögen der Chinaalkaloide
in verschiedenen neutralen inactiven Lösungsmitteln bei 17° C.**

Name des Alkaloïds.	Natur des Lösungsmittels.	Gewicht der in 20 CC. der Lösung aufgenommenen wasserfreien Sub- stanz.	(α) _D
Chinin	Absoluter Alkohol	0,328 Grm.	— 167,5°
"	Reines Benzol	0,122 "	— 136°
"	Reines Toluol	0,078 "	— 127°
"	Chloroform	0,293 "	— 117°
"	Chloroform	0,155 "	— 126°
Chinidin	Absoluter Alkohol	0,324 "	+ 255,4°
"	Reines Benzol	0,324 "	+ 195,2°
"	Reines Toluol	0,324 "	+ 206,6°
"	Chloroform	0,324 "	+ 228,8°
Cinchonin	Absoluter Alkohol	0,1 b. 0,15 Grm.	+ 223,3°
"	Chloroform	0,091 Grm	+ 214,8°
"	Chloroform	0,107 "	+ 212,8°
"	Chloroform	0,112 "	+ 209,6°
Cinchonidin	Absoluter Alkohol	0,308 "	— 109,6°
"	Chloroform	0,309 "	— 77,8°
"	Chloroform	0,682 "	— 74,0°.

Sehr wünschenswerth kam es mir vor, zu entscheiden, ob das specifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide von der Concentration und Temperatur abhängig ist. Die Ergebnisse der in dieser Hinsicht für eine Lösung in absolutem Alkohol angestellten Versuche sind folgende :

Name des Alkaloids.	Gewicht der in 20 CC. der Lösung aufgenommenen trockenen Substanz.	T.	(α) _D
Chinin	0,335 Grm.	2° C.	— 169,8°
"	0,333 "	10° "	— 168,6°
"	0,325 "	17° "	— 167,5°
"	0,636 "	0,4° "	— 167,5°
"	0,640 "	9,0° "	— 166,1°
"	0,627 "	17,0° "	— 164,7°
"	1,004 "	1,0° "	— 163,7°
"	1,048 "	2,6° "	— 163,4°
"	1,025 "	9,6° "	— 163,0°
"	1,020 "	17,0° "	— 161,6°
Chinidin	0,193 "	17,0° "	+ 258,1°
"	0,222 "	17,0° "	+ 257,3°
"	0,309 "	— 1,5° "	+ 261,7°
"	0,324 "	17,0° "	+ 255,4°
"	0,639 "	17,0° "	+ 256,0°
"	0,639 "	17,0° "	+ 255,5°
Cinchonin	0,100 "	0° "	+ 234,9°
"	0,100 "	17° "	+ 223,3°
Cinchonidin	0,304 "	0° "	— 112,8°
"	0,308 "	17° "	— 109,6°
"	0,518 "	17° "	— 108,5°
"	0,771 "	17° "	— 107,8°.

Aus diesen Ergebnissen erhellt zur Genüge, daß das specifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide in alkoholischer Lösung im Allgemeinen wirklich von der Temperatur und von der Concentration beeinflusst wird. Bei Cinchonin war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz dieses Gesetz

nicht mit hinlänglicher Sicherheit nachzuweisen. Bei Chinidin scheint sich das spezifische Drehungsvermögen bei einer Concentration von 0,3 bis 0,77 auf 20 CC. (bei derselben Temperatur) nicht zu ändern.

Mittelst der erhaltenen Zahlen lassen sich folgende, auf verschiedene Temperatur und Concentration bezügliche Werthe für das spezifische Drehungsvermögen von Chinin und Cinchonidin berechnen :

C h i n i n.

T.	Concentration : Anzahl Gramme auf 20 CC. der Lösung					
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
0°	171,4°	169,6°	167,9°	166,1°	164,2°	162,4°
5°	170,5°	168,7°	167,0°	165,2°	163,4°	161,6°
10°	169,6°	167,8°	166,1°	164,4°	162,7°	160,9°
15°	168,9°	167,1°	165,4°	163,7°	162,1°	160,4°
20°	168,2°	166,6°	164,8°	163,2°	161,6°	159,8°

C i n c h o n i d i n.

T.	Concentration : Anzahl Gramme auf 20 CC. der Lösung					
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
15° C.	110,0°	109,6°	109,2°	108,8°	108,4°	108,0°
20° „	109,0°	108,6°	108,2°	107,8°	107,4°	107,0°

Ich habe schon früher gezeigt, und jetzt (siehe oben) von Neuem darauf hingewiesen, daß eine geringfügige Beimengung einer Flüssigkeit zu einer anderen einen sehr erheblichen Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen der in dem Gemisch der beiden Liquida gelösten activen Substanz

ausüben kann. Die darüber gemachte Erfahrung veranlafte mich, besonders zu untersuchen, in welchem Grade ein variirender Wassergehalt des benutzten Weingeistes seinen Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen geltend mache. Die Ergebnisse bei Untersuchungen mit den in Weingeist leicht löslichen Alkaloiden (Chinin, Cinchonidin und Chinidin) gaben folgende Ergebnisse (für $T = 17^{\circ}$ C. und eine Concentration von 0,324 Grm. auf 20 CC. für Chinin und Chinidin, und 0,308 Grm. auf 20 CC. für Cinchonidin) :

C h i n i n .

Zusammensetzung des Lösungsmittels.		(α) _D
Gew.-Proc. Alkohol	Gew.-Proc. Wasser	
100,0	+ 0,0	— 167,5°
94,9	+ 5,1	— 169,7°
93,5	+ 6,5	— 170,4°
90,5	+ 9,5	— 171,9°
83,3	+ 16,7	— 174,3°
73,9	+ 26,1	— 176,1°
65,1	+ 34,9	— 176,5°

C i n c h o n i d i n .

Zusammensetzung des Lösungsmittels.		(α) _D
Gew.-Proc. Alkohol	Gew.-Proc. Wasser	
100,0	+ 0,0	— 109,6°
90,5	+ 9,5	— 115,0°
80,2	+ 19,8	— 117,8°
70,8	+ 29,6	— 120,4°
60,0	+ 40,0	— 121,1°

Chinidin.

Zusammensetzung des Lösungsmittels.		(α) _D
Gew.-Proc. Alkohol	Gew.-Proc. Wasser	
100,0	+ 0,0	+ 255,4°
95,3	+ 4,7	+ 257,6°
90,5	+ 9,5	+ 259,0°
85,0	+ 15,0	+ 259,4°
80,0	+ 20,0	+ 259,3°
75,0	+ 25,0	+ 259,4°

Aus diesen Resultaten erhellt, daß bei Chinin und Cinchonidin sich der Einfluß der Beimischung ziemlich stark bis zu einer gewissen Grenze bemerkbar macht, und zwar so, daß das spezifische Drehungsvermögen des Alkaloids dadurch *gesteigert* wird, obgleich wahrscheinlich in einer *rein* wässrigen Lösung beide Alkaloide ein *geringeres* spezifisches Drehungsvermögen zeigen, als in einer *rein* alkoholischen Flüssigkeit.

Das spezifische Drehungsvermögen des Chinidins wird von dem Wassergehalt des Alkohols in viel geringerem Maße beeinflusst; wir sehen, daß das Maximum bei Zufügung von $\frac{1}{9}$ Wasser zum Alkohol schon erreicht wird und bei Vergrößerung des Wassergehaltes bis 25 pC. constant bleibt.

Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse habe ich die Gesetze, nach welchen sich die spezifischen Drehungsvermögen des Chinins und Cinchonidins unter dem Einflusse eines stets zunehmenden Wassergehaltes des zur Lösung dienenden Weingeistes vergrößern, in Tafel I, Fig. 3 und Fig. 4 graphisch dargestellt.

4) *Specificsches Drehungsvermögen einiger Salze der Chinaalkaloide in verschiedenen neutralen Lösungsmitteln.*

Diese Untersuchung wurde unternommen mit der Absicht, eine nähere Entscheidung herbeizuführen hinsichtlich der Frage, ob das spezifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide, wie es sich in ihren Salzen zeigt, unter gleichen Umständen beobachtet, in einem einfachen Verhältniss steht zu dem spezifischen Drehungsvermögen des freien Alkaloids. Um die Vergleichung möglich zu machen, sind die Versuche meistens so angestellt, dass in *demselben* Lösungsmittel bei *derselben* Temperatur jedesmal soviel Salz gelöst wurde, dass die Menge des darin enthaltenen Alkaloids ungefähr 0,308 bis 0,324 Grm. auf 20 CC. betrug.

Namen der Salze	Natur des Lösungsmittels	(α) _D auf das Salz berechnet	(α) _D auf das Alkaloid berechnet
Neutrales schwefelsaures Chinin, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2), SH_2O_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$	Absoluter Alkohol	— 157,4°	— 214,9°
Saures schwefelsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 7H_2O$	Wasser	— 213,7°	— 278,1°
" " "	Absoluter Alkohol	— 134,5°	— 227,6°
Neutrales chlorwasserstoffs. Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2H_2O$	Wasser	— 133,7°	— 163,6°
" " "	Absoluter Alkohol	— 138,0°	— 169,0°
Neutrales oxalsaures Chinin, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2), C_2H_2O_4 + 3H_2O$	Absoluter Alkohol	— 131,4°	— 160,5°
Neutrales schwefelsaures Chinidin, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2), SH_2O_4 + 2H_2O$	Absoluter Alkohol	+ 211,5°	+ 255,2°
Neutrales salpetersaures Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HNO_3$	Absoluter Alkohol	+ 199,3°	+ 232,6°
Neutr. chlorwasserstoffs. Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2H_2O$	Wasser	+ 190,8°	+ 233,6°
" " "	Absoluter Alkohol	+ 199,4°	+ 244,1°
" " "	Alkohol v. 90,5 Gew.-Proc.	+ 213,0°	+ 260,7°
Neutrales schwefels. Cinchonidin, $2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O_4 + 6H_2O$	Absoluter Alkohol	— 118,7°	— 157,5°
" " "	Alkohol von 89 Gew.-Proc.	— 128,7°	— 171,8°

Namen der Salze	Natur des Lösungsmittels	(α) _D auf das Salz berechnet	(α) _D auf das Alkaloid berechnet
Neutrales schwefels. Cinchonidin, $2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O_4 + 6H_2O$	Alkohol von 80 Gew.-Proc.	— 131,2°	— 175,1°
Neutrales salpeters. Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O, HNO_3 + H_2O$	Wasser	— 99,9°	— 126,8°
" " "	Absoluter Alkohol	— 103,2°	— 130,4°
" " "	Alkohol von 89 Gew.-Proc.	— 119,0°	— 150,4°
" " "	Alkohol von 80 Gew.-Proc.	— 127,0°	— 160,4°
Neutr. chlorwassersts. Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$	Wasser	— 104,6°	— 129,2°
" " "	Absoluter Alkohol	— 99,9°	— 123,5°
" " "	Alkohol von 89 Gew.-Proc.	— 119,6°	— 147,7°
" " "	Alkohol von 80 Gew.-Proc.	— 128,7°	— 159,0°

Die gegebene Uebersicht zeigt deutlich, dafs eben so, wie in den Cinchoninsalzen *), auch in den Salzen der übrigen Chinaalkaloide das spezifische Drehungsvermögen dieser Körper sehr variabel ist, und dafs gar kein Grund vorhanden ist, zwischen den für das spezifische Drehungsvermögen gefundenen Werthen ein einfaches Verhältnifs zu suchen. In den meisten Fällen ist das spezifische Drehungsvermögen der Salze gröfser in alkoholischer als in wässriger Lösung (Ausnahme: saures Chininsulfat); ein Wassergehalt des Weingeists erhöht das spezifische Drehungsvermögen eben so wie bei den freien Alkaloiden. Auch ist aus obiger Tabelle ersichtlich, dafs das spezifische Drehungsvermögen des Alkaloids durch die Verbindung mit Säuren zu neutralen Salzen bisweilen *gesteigert* (Chinin und Cinchonidin), bisweilen aber *herabgedrückt* wird (Chinidin). Bei Cinchonin wird im Allgemeinen letzteres beobachtet.

*) Siehe meine früheren Mittheilungen hierüber, diese Annalen **166**, 69.

5) *Specificsches Drehungsvermögen der in Ueberschufs von Säure gelösten Chinaalkaloide.*

Bisher ist fast nichts bekannt hinsichtlich des von verschiedenen Säuren auf das spezifische Drehungsvermögen der Alkaloide ausgeübten Einflusses; eben so wenig ist durch Versuche ausgemacht, ob das spezifische Drehungsvermögen der activen Substanz bei stets steigender Menge der Säure eine bestimmte gesetzmässige Aenderung erleidet. Vor einigen Jahren wurde mir von Dr. de Vrij mitgetheilt, dafs nach seiner Erfahrung die sogenannten starken anorganischen Säuren sich in dieser Hinsicht ziemlich analog verhielten, dagegen die organischen Säuren, im Ueberschufs den Alkaloiden zugefügt, deren spezifisches Drehungsvermögen in viel geringerem Mafse steigerten, als die anorganischen. Die Ergebnisse der Untersuchungen Hesse's erweisen, dafs die zur Lösung eines Alkaloids angewendete Säuremenge nicht ohne Einflufs auf dessen spezifisches Drehungsvermögen ist, und hiermit stimmen auch die einzelnen Beobachtungen überein, welche ich gelegentlich darüber machte.

Um mir vollkommen Rechenschaft über den Einflufs geben zu können, welche die Natur und die Menge einer Säure auf das spezifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide ausüben, habe ich mir genau titrirte Säuren verschiedener Art bereitet und 1 Mol. des Alkaloids in Milligrammen ausgedrückt (also 0,324 Grm. Chinin und Chinidin, 0,308 Grm. Cinchonin und Cinchonidin) in Kölbchen von 20 CC. Inhalt in einer bestimmten Menge Säure gelöst, die Flüssigkeit dann bis zur Marke angefüllt und für jede Säure sechs oder mehr Versuche angestellt. Die Differenzen zwischen den specifischen Gewichten der zur Lösung des Alkaloids dienenden verdünnten Säuren sind so klein, dafs die geringen Abweichungen hinsichtlich der Concentration, wie ich mich überzeugt habe, keinen erheblichen Fehler herbeiführen.

Die Lösung des Alkaloids in der sauren Flüssigkeit wurde absichtlich in der Kälte ausgeführt, um mögliche Zersetzungen der gebildeten Salze zu vermeiden. Bei dem Verhältniß von 1 Mol. des Alkaloids auf 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure kam die Lösung auf diese Weise nur sehr langsam zu Stande, bei einem geringen Ueberschuß von Säure dagegen war das Alkaloid sehr schnell in der Flüssigkeit verschwunden.

Die Ergebnisse der bei 17° C. angestellten Versuche sind nun in folgenden Tabellen zusammengefaßt, worin das für die Natriumlinie gefundene spezifische Drehungsvermögen angegeben ist; die erste Columnne giebt das Verhältniß zwischen Säure und Alkaloid in der Lösung in Moleculargewichten an.

Chinin mit einbasischen Säuren.

Molec. Säure auf 1 Mol. Alkaloid	HCl	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄	CH ₃ CO ₂ H	C ₆ H ₅ CO ₂ H
2	279,2°	284,2°	282,8°	286,2°	172,6°	191,1°
3	278,5°	284,2°	285,7°	288,3°	208,8°	206,9°
4	276,4°	—	—	287,6°	238,8°	—
5	—	281,2°	283,3°	—	252,5°	227,4°
6	272,8°	—	—	—	259,7°	—
7	—	—	—	286,4°	—	—
8	—	280,2°	281,9°	—	269,4°	242,8°
10	270,2°	—	—	—	274,4°	—
12	—	275,1°	—	—	277,4°	—
14	—	—	279,8°	—	277,4°	257,9°
17	—	—	—	—	279,5°	—
18	—	—	—	—	—	262,3°
20	—	—	—	—	279,2°	—
24	—	—	—	—	279,5°	271,4°
28	—	—	—	—	280,6°	275,5°
32	—	—	—	—	—	275,5°
33	—	—	—	—	280,6°	—
36	—	—	—	—	—	276,8°
40	—	—	—	—	—	276,4°
48	—	—	—	—	—	276,9°
64	—	—	—	—	—	278,9°
80	—	—	—	—	—	276,1°
104	—	—	—	—	—	273,8°

Chinin mit zweibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄
1	— 278,2°	—
1 ¹ / ₂	278,8°	—
2	277,5°	— 268,5°
3	—	271,7°
3 ¹ / ₂	277,3°	—
4	—	—
5	276,0°	270,9°
7 ¹ / ₂	273,7°	—
8	—	267,6°
10	272,9°	266,1°

Chinin mit dreibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₃ PO ₄
2	— 269,7°
2 ¹ / ₄	275,6°
2 ¹ / ₂	278,6°
3	278,9°
4	280,0°
5	277,9°
6	275,2°

Chinidin mit einbasischen Säuren.

Molec. Säure auf 1 Mol. Alkaloïd	HCl	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄	CH ₃ O ₃	C ₂ H ₃ O ₂
2	+ 322,0°	+ 322,5°	+ 326,2°	—	+ 286,2°	+ 248,6°
2 ¹ / ₄	326,0°	327,8°	—	+ 332,5°	—	—
2 ¹ / ₂	326,1°	329,3°	327,7°	—	298,8°	258,0°
3	325,2°	328,3°	—	333,0°	308,9°	263,9°
3 ¹ / ₂	—	—	—	—	312,6°	—
4	—	—	329,1°	333,7°	—	273,2°
4 ¹ / ₂	—	—	—	—	316,7°	—
5	321,2°	323,5°	—	332,0°	—	280,3°
6	—	—	327,6°	—	321,5°	286,7°
7	—	—	—	—	—	290,6°
8	—	—	325,4°	—	323,7°	—

Molec. Säure auf 1 Mol. Alkaloid	HCl	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄	CH ₃ CO ₂	C ₂ H ₃ O ₂
9	—	—	—	—	—	+297,4°
10	+315,9°	+319,8°	—	—	+323,4°	—
12	—	—	—	—	—	303,3°
15	—	—	—	—	—	307,1°
18	—	—	—	—	—	309,7°
20	305,6°	318,5°	—	—	325,8°	—
21	—	—	—	—	—	312,2°
25	—	—	—	—	—	313,2°
30	—	—	—	—	—	314,7°
40	—	—	—	—	325,1°	318,3°
50	—	—	—	—	—	318,2°
60	—	—	—	—	324,1°	318,4°
70	—	—	—	—	—	318,0°

Chinidin mit zweibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄
1	+ 315,5°	+ 278,9°
1 ¹ / ₄	321,9°	296,1°
1 ¹ / ₂	321,8°	306,4°
2	—	315,5°
2 ¹ / ₂	321,2°	316,4°
3	—	316,8°
4	—	316,2°
5	320,5°	—
10	316,9°	—

Chinidin mit dreibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₃ PO ₄
2	+ 321,8°
2 ¹ / ₂	323,7°
3	324,6°
4	324,8°
5	324,0°
8	322,8°

Cinchonin mit einbasischen Säuren.

Mol. Säure auf 1 Mol. Alkaloid	HCl	HBr	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄	CH ₃ O ₃	C ₂ H ₃ O ₃
2	+254,1°	+253,4°	+253,9°	+262,2°	+251,4°	+242,2°	+217,8°
2 ¹ / ₄	—	—	—	—	259,6	—	—
2 ¹ / ₂	259,0	256,1	257,3	—	261,1	243,9	—
3	258,7	256,1	257,8	262,0	—	245,6	218,5
4	257,7	255,8	254,6	262,5	262,1	250,7	225,3
6	255,3	251,8	252,1	—	262,7	256,6	232,6
8	—	—	—	262,1	—	258,1	236,8
10	252,1	246,9	251,8	261,1	—	257,8	—
11	—	—	—	—	—	—	240,1
12	—	—	—	259,1	—	—	—
14	—	—	—	—	—	258,5	—
15	—	—	—	—	—	—	245,0
20	246,0	—	—	—	—	258,9	247,4
30	—	—	—	—	—	—	250,5
40	—	—	—	—	—	—	249,7
45	—	—	—	—	—	257,9	—
60	—	—	—	—	—	—	249,7
92	—	—	—	—	—	254,0	—

Cinchonin mit zweibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄
1	+ 255,7°	+ 234,3°
1 ¹ / ₄	258,4°	241,1°
1 ¹ / ₂	258,1°	247,8°
2	258,7°	252,5°
3	258,1°	253,9°
4	—	253,7°
5	257,1°	252,3°
10	—	250,6°

Cinchonin mit dreibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₃ PO ₄
1,33	+ 213,0°
1,50	226,6°
1,60	234,5°
1,79	243,9°
2,38	256,6°
2,93	259,0°
3,57	258,5°
4,17	258,9°
5,95	259,0°
73,20	256,9°

Cinchonidin mit einbasischen Säuren.

Molec. Säure auf 1 Mol. Alkaloid	HCl	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄	CH ₃ O ₃	C ₆ H ₅ O ₃
2	-174,4°	-173,8°	-182,3°	-181,9°	-157,0°	-136,1°
2 1/2	—	—	—	—	—	141,5°
3	175,6°	177,5°	183,4°	183,0°	163,7°	146,6°
4	175,1°	175,5°	181,6°	182,1°	170,2°	151,1°
5	—	—	—	—	—	156,2°
6	174,1°	173,5°	180,4°	180,2°	174,6°	—
7 1/2	—	—	—	—	—	162,1°
8	171,6°	—	—	179,1°	175,6°	—
9	—	171,5°	179,1°	—	—	—
10	—	—	—	—	175,5°	165,2°
12	—	—	—	—	—	166,0°
13	—	—	—	178,5°	—	—
14	167,1°	166,4°	178,3°	—	—	—
15	—	—	—	—	175,8°	—
16	—	—	—	—	—	169,0°
20	163,4°	161,2°	176,0°	177,3°	—	169,7°
25	—	—	—	—	177,9°	—
30	—	—	—	—	—	172,2°
40	—	—	—	—	176,0°	172,9°
60	—	—	—	—	—	173,8°
76	—	—	—	—	—	172,2°

Cinchonidin mit zweibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ O ₄
1	- 175,7°	- 153,6°
1 1/4	179,8°	—
1 1/2	179,9°	167,6°
2	179,6°	173,3°
2 1/2	179,8°	177,3°
3	—	177,5°
3 1/2	179,5°	—
4	—	176,5°
5	177,7°	175,3°
7 1/2	—	171,9°
10	176,4°	169,7°

Cinchonidin mit dreibasischen Säuren.

Molecule Säure auf 1 Mol. Alka- loid	H ₃ PO ₄
1 ¹ / ₃	— 150,2°
1 ² / ₃	167,4°
2	176,4°
2 ¹ / ₃	179,1°
2 ² / ₃	179,4°
3	180,0°
5	173,1°
6 ² / ₃	178,5°

Mit Hülfe der erhaltenen Zahlen habe ich die Gesetze, nach welchen sich die specifischen Drehungsvermögen der Chinaalkaloide unter dem Einflusse verschiedener Säuren ändern, in Taf. II, III, IV, Fig. 5, 6, 7 und 8 graphisch dargestellt. Als Ordinate sind angenommen die specifischen Drehungsvermögen, um einen gewissen, aus den Figuren ersichtlichen Betrag vermindert; als Abscisse die Anzahl von Moleculen Säure, welche zu 1 Mol. des Alkaloïds zugefügt sind, jedoch in der Weise, daß eine gleiche Gröfse der Abscisse sich bezieht auf n Mol. einer einbasischen, $\frac{1}{2} n$ Mol. einer zweibasischen und $\frac{1}{3} n$ Mol. einer dreibasischen Säure. Die Zahl 4 auf der Abscissenaxe bezieht sich also auf 4 Mol. ClH, ClO₃H u. s. w., oder auf 2 Mol. SO₄H₂, C₂H₂O₄ u. s. w. Um keine Verwirrung in der Zeichnung zu verursachen, sind einzelne Curven weggelassen, welche mit anderen fast zusammenfielen.

Endlich bemerke ich, daß in den Figuren die Curven nur für höchstens 20 Mol. einer einbasischen Säure gezeichnet sind. Der weitere Verlauf läßt sich für einzelne Säuren aus dem im Texte Mitgetheilten construiren.

Ich erlaube mir jetzt, einzelne aus meinen Versuchen hervorgegangenen Ergebnisse besonders zu betonen.

Erstens bemerken wir, daß mit einigen wenigen Ausnahmen sowohl bei anorganischen als bei organischen Säuren das Maximum des spezifischen Drehungsvermögens noch nicht erreicht ist, wenn dem Alkaloid so viel Säure zugefügt wurde, als mit der Bildung eines sogenannten einfach-sauren Salzes übereinstimmt; und zweitens, daß das Maximum bei den sogenannten starken anorganischen Säuren meistens schon dann eintritt, wenn nur sehr wenig mehr als die eben angedeutete Säuremenge zugefügt wird; drittens, daß bei fortwährendem Zuwachs der Säure das spezifische Drehungsvermögen gewöhnlich abnimmt.

Bei den organischen Säuren, deren Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide studirt wurde, ist deutlich ein großer Unterschied zwischen Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure zu bemerken.

Die beiden letzteren verhalten sich ungefähr eben so wie Phosphorsäure, während dagegen die Essigsäure ihren Einfluß erst dann vollständig geltend zu machen scheint, wenn sie in großem Ueberschuß und zwar bis zu 60 Mol. auf 1 Mol. Alkaloid angewendet wird.

Es hat ein besonderes Interesse, die für *dasselbe* Alkaloid unter der Einwirkung *verschiedener* Säuren beobachteten Maxima mit einander zu vergleichen. Es fällt dabei sogleich auf, daß diese *nicht gleich* sind, aber auch daß die Differenzen nicht *so* groß sind, als sich aus den bisweilen stark abweichenden Werthen des spezifischen Drehungsvermögens bei Zufügung von nur 1 Mol. einer zweibasischen oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu 1 Mol. Alkaloid erwarten liefs.

Vergleicht man die bei *verschiedenen* Alkaloiden unter der Wirkung verschiedener Säuren eintretenden Maxima unter einander, so stellt sich heraus, daß sie für die *vier* Alkaloide nicht immer in derselben Ordnung (was den Zahlenwerth betrifft) auf einander folgen. Diefs läßt sich am besten er-

sehen aus nachstehender Tabelle, worin für die vier Alkaloide die Maxima nach den abnehmenden Zahlenwerthen geordnet sind :

Chinin	Maximum	Chinidin	Maximum
Ueberschlorsäure	288,3°	Ueberschlorsäure	383,7°
Chlorsäure	285,7°	Salpetersäure	329,8°
Salpetersäure	284,2°	Chlorsäure	329,1°
Phosphorsäure	280,0°	Salzsäure	326,1°
Ameisensäure	279,9°	Ameisensäure	325,8°
Salzsäure	279,2°	Phosphorsäure	324,8°
Schwefelsäure	278,8°	Schwefelsäure	321,9°
Essigsäure	276,9°	Essigsäure	318,3°
Oxalsäure	271,7°	Oxalsäure	316,4°

Cinchonin	Maximum	Cinchonidin	Maximum
Ueberschlorsäure	262,7°	Chlorsäure	183,4°
Chlorsäure	262,5°	Ueberschlorsäure	183,0°
Phosphorsäure	259,0°	Phosphorsäure	180,0°
Salzsäure	259,0°	Schwefelsäure	179,9°
Schwefelsäure	258,4°	Ameisensäure	177,9°
Ameisensäure	258,1°	Salpetersäure	177,5°
Salpetersäure	257,8°	Oxalsäure	177,5°
Oxalsäure	253,9°	Salzsäure	175,6°
Essigsäure	250,5°	Essigsäure	173,8°

Bei einer aufmerksamen Betrachtung obenstehender Tabelle wird man bemerken, daß fast bei allen Alkaloiden die Ueberschlorsäure und die Chlorsäure das specifische Drehungsvermögen am meisten erhöhen, dagegen mit einer einzigen Ausnahme die Oxalsäure und Essigsäure den geringsten Einfluss ausüben. Bei den anderen Säuren sind specielle Unterschiede bemerkbar, je nachdem sie mit dem *einen* oder dem *anderen* Alkaloide verbunden sind. Hinsichtlich des Einflusses von Säuren auf das specifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide zeigt sich also etwas *Allgemeines* und etwas *Specielles*.

Es wird Niemand wundern, daß ich versucht habe, die von mir beobachteten Erscheinungen so viel als möglich mit anderen schon bekannten in Einklang zu bringen und zum Theil daraus zu erklären. Späteren Forschern muß es überlassen bleiben, die Gültigkeit oder Ungültigkeit dieser Erklärungen darzuthun.

Die ersten Fragen, welche ich beantwortet zu sehen wünschte, waren diese :

1) *Was ist Ursache, daß das Maximum des spezifischen Drehungsvermögens bei den meisten anorganischen Säuren erst dann erreicht wird, wenn etwas mehr Säure zugefügt wird, als zur Bildung eines einfach-sauren Salzes erforderlich ist; und 2) warum wird von einigen organischen Säuren für das Erreichen des Maximums ein sehr großer Ueberschuß erheischt?*

Die Antwort auf beide Fragen, welche mit einander in innigem Zusammenhang stehen, glaube ich gefunden zu haben in den Zersetzungs-(Dissociations-)erscheinungen, welche bei vielen besonders sauren Salzen der Chinaalkaloide unter dem Einfluß des Wassers eintreten.

Es kommt mir wahrscheinlich vor, daß wenn dergleichen Salze in Wasser gelöst werden, in der That eine Zersetzung oder Dissociation derselben in gewissem Maße eintritt, in geringerem Maße bei Säuren wie Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Salpetersäure und dergleichen, welche als sogenannte starke Säuren bekannt sind, in viel *erheblicherem* Maße bei organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Von dieser Zersetzung wird durchgehends augenscheinlich nichts zu bemerken sein, weil die neutralen Salze, welche als Zersetzungsproducte auftreten, in Wasser löslich sind.

Ist die geäußerte Vermuthung begründet, so wird bei der Lösung von 1 Mol. Alkaloid in 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure bei Ueberschuß von

Wasser nicht die ganze Menge des Alkaloïds in ein einfach-saures Salz verwandelt werden, sondern nur ein Theil desselben. Wenn man also das Drehungsvermögen einer dergleichen Lösung bestimmt, so ist das Ergebniss eigentlich ein Complex zweier verschiedenen Zahlenwerthe, deren einer das specifische Drehungsvermögen des *einfach-sauren* und der andere dasjenige des *neutralen* Salzes vorstellt. Da nun aber das specifische Drehungsvermögen eines Chinaalkaloïds in der Form eines neutralen Salzes stets kleiner ist als das, welches es in der Form eines sauren Salzes zeigt, so wird unter den vorausgesetzten Umständen das Maximum des specifischen Drehungsvermögens nicht erreicht sein.

Fügt man mehr Säure zu, so wird die Zersetzung beschränkt und bei hinreichender Menge derselben gänzlich verhindert werden, und *dann* wird auch, wenn keine anderen störenden Einflüsse sich geltend machen, das Maximum des specifischen Drehungsvermögens erreicht werden. Die Säuremenge, welche dazu erheischt wird, hängt selbstverständlich von der Natur der Säure selbst ab; sie wird geringer sein bei Säuren von großem, als bei Säuren von geringem chemischem Vermögen. Der Fall scheint sogar möglich, dass das Maximum sogleich bei Zufügung von 2 Mol. einer einbasischen Säure zu 1 Mol. Alkaloïd eintritt; so z. B. bei 2 Mol. Chlorsäure und 1 Mol. Cinchonin.

Das bis jetzt Erörterte giebt Veranlassung zu einer dritten Frage; nämlich: *Was ist Ursache, dass das specifische Drehungsvermögen des Alkaloïds, wenn die Zersetzung des einfach-sauren Salzes durch Zufügen einer hinlänglichen Säuremenge verhindert wurde, bei weiterer Einwirkung der Säure gewöhnlich nicht constant bleibt, sondern fortwährend abnimmt?*

Diese Frage lässt sich auf mehr als eine Weise beantworten.

Eine Erklärung der beobachteten Thatsache kann darin gefunden werden, daß Säuren in Lösungen Wasser binden, m. a. W. wasserentziehend wirken, so daß das Alkaloidsalz bei Zufügung einer steigenden Säuremenge weniger Wasser binden kann als früher, und also in denselben Zustand versetzt wird, als ob es in einer geringeren Menge von Wasser gelöst wäre, als vorher. Bei der überwiegenden Mehrzahl der von mir beobachteten Fälle wird aber das spezifische Drehungsvermögen bei einer *größeren* Concentration *kleiner* und so müßte demzufolge bei einer stets fortschreitenden Zunahme der wasserentziehenden Säure sich das spezifische Drehungsvermögen des Alkaloids verringern. Eine andere Erklärung gründet sich auf die Thatsache, daß das spezifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloide bei der Lösung in verschiedenen Flüssigkeiten *ungleich* ist. Wenn nun aber im Allgemeinen das spezifische Drehungsvermögen der sauren Alkaloidsalze in *Säuren* geringer ist, als in einer *wässrigen* Lösung, so läßt sich denken, daß bei dem allmäligen Verschwinden des Wassers und dem Ueberhandnehmen der Säure in der Lösung das spezifische Drehungsvermögen des Alkaloids sich verringert.

Höchst wahrscheinlich wirken beide Umstände zusammen, um das spezifische Drehungsvermögen bei weiterer Zufügung von Säure herabzudrücken.

Wird das Dasein der beiden hier genannten Einflüsse anerkannt, so wird man wohl zu der Annahme berechtigt sein, daß sie von Anfang an sich geltend machen, also schon dann, wenn die Menge von 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure nur eben überschritten ist. Und so kommen wir zu dem Schlusse, daß die Maxima des spezifischen Drehungsvermögens, welche wir beobachteten, eigentlich keine sehr scharf bestimmte Bedeutung haben

können, weil sie von verschiedenen zusammenwirkenden oder einander widerstrebenden Einflüssen abhängig sind.

Ich erlaube mir schliesslich zu bemerken, dass der Fall, wobei das specifische Drehungsvermögen durch Zufügung steigender Säuremengen stets grösser würde, keineswegs ausgeschlossen ist. Einige der von mir construirten Curven, besonders diejenigen, welche sich auf die Ameisensäure und Essigsäure beziehen, stellen vielleicht dergleichen Fälle vor. Ich habe sie nicht lange genug fortsetzen können, um diesen Punkt mit Gewissheit auszumachen.

6) *Ueber die quantitative Analyse von Gemischen aus zwei und drei Chinaalkaloiden mit Hülfe des Polaristrobometers.*

Aus den bisher erhaltenen Resultaten erhellt, dass die Möglichkeit vorliegt, ein Gemisch von zwei und sogar von drei Chinaalkaloiden durch die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens zu analysiren. Denn die Werthe, welche ich für das specifische Drehungsvermögen der einzelnen Basen für dasselbe Lösungsmittel erhalten habe, weichen so sehr von einander ab, dass das Problem mit hinreichender Genauigkeit gelöst werden kann, wenn sich keine störenden Einflüsse dabei geltend machen. Dass letztere, falls sie bestehen, jedenfalls (vorzüglich in Betreff der nicht völligen Gleichheit der Concentration) nur gering sind, erhellt zur Genüge aus den Ergebnissen einiger Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe.

Analyse eines Gemisches von zwei Alkaloiden. — In der Voraussetzung, dass die Basen sich im freien Zustande befinden, hat man bei 17° C. ungefähr 0,316 Grm. des Gemisches abzuwägen, in 20 CC.-Kölbchen in absolutem Alkohol zu lösen und zur Marke anzufüllen. Man bestimmt jetzt das

spezifische Drehungsvermögen des Alkaloïdgemisches und findet die Zusammensetzung desselben durch Benutzung der Formel :

$$\frac{x}{100} \times \alpha + \frac{100 - x}{100} \times \alpha' = \alpha'',$$

worin α und α' das spezifische Drehungsvermögen der in dem Gemische vorkommenden *reinen* Alkaloïde, α'' das des *Alkaloïdgemisches* vorstellen und x die Anzahl Procente des ersten Alkaloids bedeutet, dessen spezifisches Drehungsvermögen = α . Es versteht sich, dafs man bei Benutzung der Formel die Richtung der Drehung wohl zu beachten hat.

Bei verschiedenen synthetisch gemachten Gemischen erhielt ich folgende *Ergebnisse* :

	I.	
	Berechnet	Gefunden
Chinin	50,6	48,1
Cinchonidin	49,4	51,9.
	II.	
Chinin	47,6	47,6
Chinidin	52,4	52,4.
	III.	
Chinidin	51,8	52,0
Cinchonidin	48,2	48,0.
	IV.	
Chinin	76,4	76,3
Cinchonin	23,6	23,7.
	V.	
Cinchonidin	74,9	74,4
Cinchonin	25,1	25,6.

Analyse eines Gemisches von drei Alkaloiden. — Zwei gleiche (oder fast gleiche) Mengen des Alkaloïdgemisches werden abgewogen (ungefähr 0,316). Die eine Portion wird in absolutem Alkohol zu 20 CC. gelöst, die andere in $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ CC. Normalschwefelsäure (98 Grm. auf 1 Liter) und

so viel Wasser, daß das Volum 20 CC. beträgt. Man bestimmt das specifische Drehungsvermögen der beiden Lösungen und findet die Zusammensetzung durch zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten :

$$\frac{x}{100} \times \alpha + \frac{y}{100} \times \alpha' + \frac{100 - x - y}{100} \times \alpha'' = \alpha''',$$

$$\frac{x}{100} \times \beta + \frac{y}{100} \times \beta' + \frac{100 - x - y}{100} \times \beta'' = \beta''',$$

welche leicht verständlich sind.

Die von mir bei der Analyse einiger Gemische erhaltenen Ergebnisse waren folgende :

VI.		
	Berechnet	Gefunden
Chinin	32,9	34,3
Chinidin	32,5	32,5
Cinchonidin	34,6	33,2.

VII.		
Chinin	44,3	44,0
Chinidin	38,4	31,9
Cinchonin	22,3	24,1.

VIII.		
Chinidin	46,1	46,5
Cinchonidin	36,6	36,6
Cinchonin	17,9	16,8.

IX.		
Chinin	34,5	33,0
Cinchonidin	34,5	34,8
Cinchonin	30,9	32,2.

Alle Versuche beziehen sich auf eine Temperatur von 17° C.

7) Ueber die quantitative Bestimmung des Chinins in Chinarinden mit Hülfe des Polaristrobometers *).

Bei der Untersuchung von Chinarinden und bei der Bestimmung der einzelnen darin sich vorfindenden Alkaloide haben

*) Diese Mittheilung ist nicht in meiner ursprünglichen Abhandlung aufgenommen, sondern zu finden in den *Verslagen en Mededeelingen*

einige Chemiker und Chininfabrikanten die Gewohnheit, aus einem nach einer bestimmten Methode bereiteten Auszug das Chinin und das Cinchonidin in der Form von weinsauren Salzen zu präcipitiren und dann daraus auf chemische Weise das Chinin abzuscheiden.

Es kam mir nicht unmöglich vor, mit Hülfe des Polari-
strobometers den Gehalt von Chinin in einem dergleichen
Gemeuge zu bestimmen. Die beiden Tartrate sind zwar in
Wasser unlöslich, werden aber in verdünnten Säuren leicht
aufgenommen. Es kam nun nur darauf an, für die beiden
Tartrate die Drehungsconstanten bei einem gewissen Verhält-
niss zwischen Tartrat und Säure zu bestimmen und zu ent-
scheiden, ob aus dem specifischen Drehungsvermögen des in
Säure gelösten Gemisches die Zusammensetzung mit hinläng-
licher Genauigkeit berechnet werden könne.

Meine Erwartung in dieser Hinsicht ist weit übertroffen
worden, und ich glaube behaupten zu dürfen, dafs man bei
der Analyse der beiden Tartrate durch die Bestimmung des
Drehungsvermögens viel schneller zum Ziele gelangt und
viel genauere Resultate erhält, als durch die gebräuchliche
chemische Analyse.

Für die Zusammensetzung des Chinintartrats fand ich
 $2(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Arppe meinte, das Salz sei
wasserfrei; Hesse giebt aber im Handwörterbuch der Chemie
die von mir gefundene Zusammensetzung an. Das analoge
Cinchonidintartrat enthält nach den Ergebnissen von Hesse,
welche ich nur bestätigen kann, 2 Mol. Krystallwasser.

Der Gehalt an Alkaloid in den beiden Salzen ist also :

79,41 pC. im Chinintartrat,

76,80 pC. im Cinchonidintartrat.

Zur Bestimmung der Drehungsconstanten wählte ich das Verhältniß von 6 CC. Normalsalzsäure auf 0,816 Grm. Chinintartrat und 0,802 Grm. Cinchonidintartrat. Beide Gewichte stellen 1 Mol. des Salzes vor, in Milligrammen ausgedrückt. Die angegebene Menge Salzsäure ist hinreichend, um das Tartrat beim Umrühren sogleich in Lösung zu bringen.

Um mir aber von dem Einfluß des Concentrationsgrades Rechenschaft geben zu können, habe ich (für $T = 17^{\circ} \text{C.}$) drei Reihen von Beobachtungen ausgeführt, worin mit Beibehaltung des schon oben angedeuteten Verhältnisses von Salzsäure zum Alkaloid, nur die Wassermenge variierte.

Diese Flüssigkeiten waren demzufolge von folgender Zusammensetzung :

- A. 0,4 Grm. Tartrat und 3 CC. normale Salzsäure auf 20 CC. Flüssigkeit.
- B. 0,8 Grm. Tartrat und 6 CC. normale Salzsäure auf 20 CC. Flüssigkeit.
- C. 1,2 Grm. Tartrat und 9 CC. normale Salzsäure auf 20 CC. Flüssigkeit.

Die Ergebnisse der Versuche waren folgende :

Chinintartrat.

Concentration A.	B.	C.
$(\alpha)_D = -216,0^{\circ}$	$(\alpha)_D = -211,2^{\circ}$	$(\alpha)_D = -207,7^{\circ}$
$(\alpha)_D = 215,6^{\circ}$	$(\alpha)_D = 211,7^{\circ}$	$(\alpha)_D = 207,9^{\circ}$
$(\alpha)_D = 215,3^{\circ}$	$(\alpha)_D = 211,5^{\circ}$	
$(\alpha)_D = 215,8^{\circ}$		
Mittel $(\alpha)_D = -216,8^{\circ}$	Mittel $(\alpha)_D = -211,5^{\circ}$	Mittel $(\alpha)_D = -207,8^{\circ}$.

Cinchonidintartrat.

Concentration A.	B.	C.
$(\alpha)_D = -131,2^{\circ}$	$(\alpha)_D = -129,9^{\circ}$	$(\alpha)_D = -127,8^{\circ}$
$(\alpha)_D = 131,4^{\circ}$	$(\alpha)_D = 129,3^{\circ}$	$(\alpha)_D = -128,3^{\circ}$
Mittel $(\alpha)_D = -131,3^{\circ}$	Mittel $(\alpha)_D = -129,6^{\circ}$	$(\alpha)_D = -128,1^{\circ}$.

Da das Moleculargewicht des Chinin- und Cinchonidintartrats und der Gehalt der beiden Salze an Alkaloid fast

gleich groß ist, so wird man, wenn von dem *Gemisch der Tartrate* ungefähr 0,810 Grm. in 6 CC. Normalsalzsäure gelöst und auf 20 CC. gebracht werden, denselben Zustand der Uebersättigung hervorrufen, wie bei der Lösung der gleichen Menge der *einzelnen Tartrate*; und dasselbe ist der Fall mit Beziehung auf die anderen Concentrationen.

Um also die Analyse des Gemisches auszuführen, wägt man 0,4, 0,8 oder 1,2 Grm. von demselben ab, bringt das Salz in Lösung durch Zusatz von 3, 6 oder 9 CC. Normalsalzsäure, füllt den Maßkolben an bis zu 20 CC. und bestimmt jetzt das spezifische Drehungsvermögen des Gemisches bei 17° C. Mit Hülfe der folgenden Formel läßt sich dann der Gehalt an Chinintartrat berechnen :

$$215,8^{\circ} \cdot x + 131,3^{\circ} (100 - x) = 100 \cdot (\alpha)^m \text{ (für Concentration A).}$$

$$211,5^{\circ} \cdot x + 129,6^{\circ} (100 - x) = 100 \cdot (\alpha)^m \text{ „ „ B).}$$

$$207,8^{\circ} \cdot x + 128,1^{\circ} (100 - x) = 100 \cdot (\alpha)^m \text{ „ „ C).}$$

(x bedeutet die Procente Chinintartrat und $(\alpha)^m$ das spezifische Drehungsvermögen des Gemisches.)

Ich theile hier jetzt die Resultate meiner bei verschiedener Concentration ausgeführten synthetischen Versuche mit, woraus die Brauchbarkeit der Methode folgt :

C o n c e n t r a t i o n A .

Beobachtetes spec. Drehungs- vermögen	Wirklicher Gehalt an Chinintartrat	Chinintartrat berech- net aus dem spec. Drehungsvermögen	Δ
152,5°	25,0 Proc.	25,1 Proc.	— 0,1
165,7°	39,7 „	40,7 „	— 1,0
171,9°	47,9 „	48,0 „	— 0,1
183,5°	60,0 „	61,8 „	— 1,8
191,5°	70,3 „	71,4 „	— 1,1
194,3°	73,8 „	74,6 „	— 0,8
195,3°	75,2 „	75,7 „	— 0,5
203,3°	85,2 „	85,2 „	— 0

C o n c e n t r a t i o n B.

Beobachtetes spec. Drehungs- vermögen	Wirklicher Gehalt an Chinintartrat	Chinintartratberech- net aus dem spec. Drehungsvermögen	Δ
150,2°	25,3 Proc.	25,0 Proc.	+ 0,3
171,2°	49,1 "	50,6 "	- 1,5
170,8°	50,0 "	50,8 "	- 0,8
172,8°	52,5 "	52,0 "	+ 0,5
183,7°	64,3 "	66,0 "	- 1,7
186,0°	68,8 "	69,7 "	- 0,9
188,0°	70,1 "	71,8 "	- 1,2
191,7°	75,0 "	75,8 "	- 0,8
195,3°	79,6 "	80,2 "	- 0,6
195,1°	80,2 "	80,0 "	- 0,2
208,5°	90,9 "	90,2 "	+ 0,7

C o n c e n t r a t i o n C.

147,5°	24,9 Proc.	24,8 Proc.	+ 0,6
171,8°	54,6 "	54,1 "	+ 0,5
189,1°	75,4 "	76,4 "	- 1,0

Aus dem Umstand, daß die Differenzen zwischen dem wirklichen und dem aus dem specifischen Drehungsvermögen berechneten Chiningehalt meistens in einer Richtung verlaufen und man durchgehends zu *viel* Chinintartrat findet, mag mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das Gesetz, nach welchem das specifische Drehungsvermögen der Gemische von der Zusammensetzung abhängig ist, nicht durch eine gerade Linie, sondern durch eine Curve mit schwacher Krümmung dargestellt werden müßte. Die von mir erreichte Genauigkeit war nicht groß genug, um diesen Punkt endgültig zu entscheiden.

Specifics Drehungsvermögen des Chinins bei Ueberschuss von Säure.

Specificsches Drehungsvermögen des Chinidins bei Ueberschuss von Säure.

Fig. 7.

Fig. 8.