den Werth des so zu erhaltenden Farbestoffs beträchtlich, da sie die Farben trübe ausfallen und die weissen Stellen schwer rein erhalten läßt. Obgleich also die *Al*-Wurzel, mindestens in Europa, wohl schwerlich je mit Krapp erfolgreich concurriren wird, giebt sie doch für den wissenschaftlichen Chemiker die beste bekannte Quelle für die Darstellung von reinem Alizarin ab; denn bekanntlich ist es keineswegs leicht, die letzten Spuren von Purpurin abzuscheiden, welches das Alizarin im gewöhnlichen Krapp stets begleitet.

Ueber Chinin und Chinidin;

von *O. Hesse*.

Im Anschluß an meine früheren Untersuchungen über die Bestandtheile der Chinarinden theile ich jetzt meine Beobachtungen über die beiden wichtigsten Alkaloide der betreffenden Rinden mit, die, wie wir bald sehen werden, bisweilen nicht unerheblich von den Beobachtungen Anderer abweichen. Den Grund dieser Abweichungen suche ich hauptsächlich in dem Umstand, daß ich mich Jahre lang mit dem Gegenstande beschäftigte und deshalb genaue Einsicht von ihm nehmen konnte.

I. *Chinin*.

Man war längere Zeit darüber im Zweifel, ob man dem Chinin die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ oder deren Verdoppelung, welche zuerst Regnault gebrauchte, beilegen sollte, bis endlich Strecker durch die Darstellung von Aethylchinin den Beweis lieferte, daß die spätere Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ den richtigen

Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Base gewähre. Liebig und Regnault, sowie Strecker, verwendeten zu ihren Analysen der puren Base bei 100 bis 120° getrocknete Substanz, aber R. Kieffling *) glaubte neuerdings gefunden zu haben, daß das bei 100° getrocknete Chinin noch 14,24 pC. Wasser enthalte, welches selbst bei 150° nicht entweiche. Kieffling suchte seinen Ausspruch durch eine Stickstoffbestimmung zu bekräftigen, die ihm 7,16 pC. N lieferte, welche jedoch nicht mit meinen Versuchen übereinstimmt, wonach das bei 100° getrocknete Alkaloid aus $C_{40}H_{24}N_2O_4$ bestehen würde.

Wird das Chinin aus seiner Lösung in Salzsäure mit Ammoniak gefällt, so enthält der amorphe Niederschlag anfänglich kein chemisch gebundenes Wasser, nimmt aber bald, namentlich bei Gegenwart von freiem Ammoniak, Wasser auf. Mit dieser elementaren Veränderung geht die Umwandlung der amorphen Substanz in die krystallinische Form Hand in Hand. Erfolgt diese Veränderung bei großer Verdünnung der Lösung und einem erheblichen Ueberschuß von Ammoniak, so tritt sie in solcher Weise auf, daß man die einzelnen Krystallindividuen, vierseitige, von Domen begrenzte Prismen, mit der Loupe erkennen kann. Das krystallisirte Chinin kann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden ohne Wasser zu verlieren, während es im Exsiccator über Schwefelsäure alsbald verwittert und sämmtliches Wasser verliert. Es gaben :

I. 0,478 Grm. Substanz 0,070 Grm. HO.

II. 0,468 Grm. Substanz einer zweiten Bereitung 0,067 Grm. HO.

		Versuch	
		I.	II.
6 HO	$C_{40}H_{24}N_2O_4 + 6 HO$ 14,24 pC.	14,64	14,31 pC.

*) Wittstein's Vierteljahresschrift, VIII.

Ist das Alkaloid im Exsiccator vom Wasser befreit worden und setzt man es dann einer sich allmählig steigenden Temperatur aus, so schmilzt es bei $176,8^{\circ}$ C. (corrigirt, nach Kieffling zwischen 189 und 205° C.), während das Hydrat seinen Schmelzpunkt bei 57° C. (corr.) hat. Es bedarf zu seiner Lösung nicht 60 Theile Aether, wie hin und wieder angegeben ist, sondern bei 10° C. die gleiche Gewichtsmenge Aether (spec. Gew. 0,7305), denn 5,859 Grm. der gesättigten ätherischen Lösung gaben 2,905 Grm. bei 110° getrockneten Rückstand, demnach das Verhältniß 1 : 1.

So leicht sich auch das Chinin in Aether löst, so ist doch Behufs der Chininprobe, will man zu keiner Täuschung gelangen, eine größere Menge Aether zu verwenden als der Löslichkeit entspricht, der sogar nach Roger *) mit etwas Alkohol zu vermischen wäre. Die beste Methode, das Chinin, namentlich das Sulfat, um das es sich in den meisten Fällen handelt, auf eine Beimengung anderer Chinaalkaloide zu prüfen, verdanken wir Kerner **). Diese Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Sulfate zu kaltem Wasser und schliesslich der Lösung zu Ammoniak. Nach Kerner hat man einen Theil säurefreies Sulfat mit 10 Theilen Wasser von 12 bis 15° C. so lange zu mischen, bis das Ganze die Consistenz einer Emulsion hat, eine halbe Stunde lang stehen zu lassen, dann zu filtriren und 5 CC. des Filtrates in einem Reagensrohre mit 5 CC. Ammoniakliquor von 0,92 spec. Gew. oder 7 CC. Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gew. zu übergießen und vorsichtig zu mischen, wodurch bei einem reinen Präparate eine klare Lösung erhalten wird.

Salze. — Bei der Untersuchung der Chininsalze beschränkte ich mich nur auf die Salze, welche mir zur

*) Répertoire chim. appl. IV, p. 7.

**) Zeitschrift für analytische Chemie, 1862, S. 150.

Charakteristik der Base nöthig erschienen. Die in Parenthese gefassten Formeln sind die gegenwärtig in den chemischen Lehrbüchern u. s. w. verzeichneten Formeln, die indess der Zusammensetzung der fraglichen Substanz nicht entsprechen. Endlich habe ich hervorzuheben, dass Behufs der Löslichkeitsbestimmung die Substanz längere Zeit (vier bis sechs Wochen) bei einer möglichst gleichmässigen Temperatur mit dem Lösungsmittel in einem verschlossenen Gefäss in Berührung war und während dieser Dauer öfters geschüttelt wurde. Wollte man die Löslichkeit in der Weise bestimmen, dass man die Substanz in dem heissen Lösungsmittel löste und die Lösung auf eine gewisse Temperatur abkühlte, so wurden in vielen Fällen abweichende Resultate erzielt, entweder weil sich die Zusammensetzung, oder endlich die Substanz veränderte. In jeder Berechnung ist ferner das wasserfreie Salz eingeführt worden, weil bisweilen ein und dasselbe Salz mit verschiedenem Wassergehalt auftritt und eine Vergleichung der Löslichkeit zweier gleich zusammengesetzten Salze, wie z. B. Chinin- und Conchininsulfat, oder Chinidin- und Cinchoninchlorhydrat, weit eher möglich ist.

Salzsaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $HCl + 4 HO$ [Chinin, $HCl + 3 HO$], bildet lange asbestartige Prismen, welche an der Luft nicht verwittern, aber das Krystallwasser bei $120^\circ C$. leicht abgeben. Bei $10^\circ C$. löst sich ein Theil Salz in 39,4 Theilen Wasser.

I. 0,751 Grm. Substanz gaben 0,068 Grm. HO.

II. 0,588 Grm. Substanz gaben 0,0525 Grm. HO und 0,212 AgCl.

	Berechnung	Versuch	
		I.	II.
4 HO	9,08	9,05	8,93
Cl	8,95	—	8,92.

Dijodwasserstoffsäures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $2 HJ + 10 HO$ (Chinin, $2 HJ + 5 HO$), wird in schönen Prismen und Blättchen erhalten, wenn man eine schwach erwärmte saure

Chininlösung mit Jodkaliumsolution vermischt. Das Salz verliert eine erhebliche Menge Krystallwasser bei 30 bis 40° C. und wird opak; schnell auf 100° erhitzt schmilzt es in seinem Krystallwasser, das erst bei etwa 120° vollständig entweicht. Setzt man das entwässerte Salz der feuchten Luft aus, so nimmt es alsbald 4 HO wieder auf.

Analysen des lufttrockenen Salzes :

- I. 0,905 Grm. gaben bis auf 130° erhitzt 0,126 Grm. HO.
 II. 0,607 Grm. gaben bis auf 130° erhitzt 0,082 Grm. HO.
 III. 0,4645 Grm. gaben bis auf 130° erhitzt 0,063 Grm. HO.

		Versuch		
	Berechnung	I.	II.	III.
10 HO	13,40	13,92	13,51	13,56.

Entwässertes Salz :

- IV. 0,424 Grm. gaben 0,3445 Grm. AgJ.
 V. 0,5245 Grm. gaben 0,4235 Grm. AgJ.

		Versuch	
	$C_{40}H_{24}N_2O_4, 2 HJ$	IV.	V.
2 J	43,79	43,86	43,63.

Benzoësaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4, C_{14}H_6O_4$, durch directe Vereinigung von Chinin und Benzoëssäure erhalten, bildet kleine weisse Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten und sich bei 10° C. in 373 Theilen Wasser lösen.

Analyse : 0,4325 Grm. Salz gaben 0,313 Grm. Chinin.

	Berechnet	Versuch
Chinin	72,64	72,37.

Nelken-saures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4, C_{20}H_{12}O_4$, wird durch Auflösen von Chinin und Nelkenöl zusammen in kochendem Spiritus erhalten; aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt alsdann die Verbindung in schönen langen seideglänzenden Prismen. Es löst sich etwas in kochendem Wasser auf, während der ungelöste Theil zu einem Oel schmilzt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Auch aus der erkaltenden wässerigen Lösung scheidet sich der grösste Theil des ge-

lösten Salzes in kleinen Prismen ab. Von Aether bedarf es bei 10° C. nur 12 Theile zur Lösung.

Das nelkensaurer Chinin unterscheidet sich von den anderen Chininsalzen dadurch, daß es weder durch Ammoniak noch durch Kalilauge zersetzt wird; es löst sich sogar beim Kochen darin etwas auf und krystallisirt dann beim Erkalten. Säuren scheiden die Eugensäure sogleich ab. Bei 110° bildet das Salz eine gelbe geschmolzene Masse und entläßt fortwährend Nelkensäure, die indeß auf solche Weise nicht vollständig entfernt werden kann. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,5785 Grm. Substanz lieferten nach der Zersetzung mit Salzsäure
0,383 Grm. Chinin.

	$C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_{30}H_{12}O_4$	Versuch
Chinin	66,39	66,20.

Oxalsaurer Chinin : a) *Neutrales*, 2 $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_4H_2O_8$ + 12 HO, bildet lange, dem Sulfate ähnliche Prismen, welche nach dem Trocknen bei 125° C. bekanntlich die Zusammensetzung : 2 Chinin + $C_4H_2O_8$ haben. Es verwittert sehr leicht und löst sich bei 10° C. in 1030 Theilen Wasser.

Analyse : 0,850 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 125° C. 0,1085 Grm. HO = 12,76 pC., wie die Formel verlangt.

b) *Dioxalat* : $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $C_4H_2O_8$ + 2 HO. — Durch Auflösen von neutralem Salze mit dem gleichen Aequivalente Oxalsäure in Wasser wird das Dioxalat erhalten, das sich bei der spontanen Verdunstung der Lösung in kleinen weißen Prismen abscheidet, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und demselben saure Reaction ertheilend.

0,2605 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 110° C. 0,0105 HO, ferner nach dem Füllen mit Ammoniak u. s. w. oxalsaurer Kalk, der 0,081 Grm. schwefelsaurer Kalk lieferte.

	Berechnet	Gefunden
2 HO	4,16	4,08
C_4O_6	16,66	16,48.

Bernsteinsaures Chinin, $2 \text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8 + 16 \text{HO}$, durch directe Vereinigung erhalten, bildet lange weisse Prismen, die sich in kochendem Wasser und Alkohol sehr leicht lösen, während ihre Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur erheblich geringer ist. So lösen bei 10°C . 910 Theile Wasser einen Theil Salz. Wird es aus starkem Alkohol umkrystallisirt oder aus kochendem Wasser, das die äquivalente Menge Bernsteinsäure enthält, so wird es stets von gleicher Zusammensetzung, nämlich mit 16 aq., erhalten.

- I. 1,108 Grm. gaben bei 110° 0,1755 Grm. HO, ferner 0,783 Grm. Chinin.
 II. 1,037 Grm. verloren bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Exsiccator 0,1625 Grm. HO, bei 110° nichts mehr.
 III. 0,7065 Grm. gaben 0,112 Grm. HO.
 IV. 0,6335 Grm. gaben 0,1005 Grm. HO.

		Versuch			
$2 \text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8 + 16 \text{HO}$ verlangt		I.	II.	III.	IV.
2 Chinin	71,20	70,67	—	—	—
16 HO	15,82	15,83	15,67	15,85	15,86.

Citronensaures Chinin : *Zweibasisches*, $2 \text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 14 \text{HO}$ ($2 \text{Chinin} + 2 \text{HO} + \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{11} + 11 \text{HO}$), wird entweder durch Sättigen von Chinin mit Citronensäure nach Wittstein's Vorschrift, oder durch Wechselersetzung von salzsaurem Chinin und citronensaurem Natron, das mit Citronensäure angesäuert ist, erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Salz bildet weisse, meist kleine Prismen, welche sich bei 12°C . in 930 Theilen Wasser lösen. Wittstein fand, dafs sich 1 Theil entwässerten Salzes in 919 Theilen kalten Wassers löse.

- I. 0,5005 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,0665 Grm. HO und 0,337 Grm. Chinin.
 II. 0,528 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 120° getrocknet 0,0705 Grm. HO.
 III. 0,3575 Grm. Substanz gaben bei 120° 0,0470 Grm. HO.

$2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 14\text{HO}$		Versuch		
	berechnet	I.	II.	III.
14 HO	13,04	13,28	13,35	13,14
2 Chinin	67,08	67,33	—	—

Einbasisches : $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$. — Wenn man das zweibasische Salz mit etwas mehr als dem gleichen Aequivalente Citronensäure in kochendem Wasser löst, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das einbasische Salz in kleinen weissen Prismen. Dieselben lösen sich in kaltem und heissem Wasser ziemlich schwer, ertheilen demselben stark saure Reaction und enthalten kein Krystallwasser.

Phosphorsaures Chinin, $2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, \text{PH}_3\text{O}_8 + 16\text{HO}$, wurde durch Zersetzung von salzsaurem Chinin mit phosphorsaurem Natron erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Phosphat bildet lange zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich bei 10°C . in 784 Theilen Wasser lösen.

0,623 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100°C . 0,100 Grm. HO, ferner 0,079 Grm. PMg_2O_7 .

0,472 Grm. Substanz lieferten bei 120°C . 0,078 Grm. HO.

$2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, \text{PH}_3\text{O}_8 + 16\text{HO}$		Versuch	
16 HO	16,17	16,05	16,52
PO_5	7,98	8,11.	

Arsensaures Chinin, $2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, \text{AsH}_3\text{O}_8 + 16\text{HO}$, krystallisirt in langen weissen Prismen, die sich in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer lösen. Es wurde ebenfalls durch Wechselzersetzung erhalten und zwar von Chininchlorhydrat und arsensaurem Kali.

0,541 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 105°C . 0,0835 Grm. HO und 0,096 Grm. $\text{AsMg}_2(\text{NH}_4)\text{O}_8$.

	Berechnet	Gefunden
16 HO	15,41	15,43
AsO_5	10,59	10,64.

II. *Chinidin*.

Das eigentliche Chinidin wurde 1847 von L. Winkler entdeckt und später von Leers näher untersucht, welcher dafür die Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$ aufstellte. Es findet sich in jeder Calisayarinde in geringer Menge vor und wird deshalb gleichzeitig mit dem Chinin bei der Chininfabrikation erhalten, von dem es aber nur schwierig zu trennen ist, so daß das käufliche Chinidin meist noch geringe Mengen Chinin enthält. Nach den Mittheilungen von Koch *) wirkt es wie ein Fiebermittel.

Ein Chinidin im Sinne Pasteur's, noch endlich Stenhouse's Chinidin, zwei unter sich verschiedene Alkaloide, habe ich bis jetzt im käuflichen Chinidin nicht auffinden können. Beide Alkaloide sind übrigens nicht leicht mit Winkler's Chinidin zu verwechseln, weil dasselbe mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung giebt. Beiläufig bemerke ich Pasteur's Chinidin *Conchinin*, das auf Brechweinsteinlösung nicht in der Weise einwirkt, wie Stenhouse von seinem Alkaloide angiebt.

Um vollkommen reines Chinidin darzustellen, fälle ich das chininhaltige Präparat mit Seignettesalzlösung, löse den Niederschlag in Salzsäure und fälle mit einem Ueberschuß von Salmiakgeist. Die so erhaltenen Alkaloide werden durch Behandlung mit Aether so gut als möglich getrennt, wobei das Chinin so wie ein nicht geringer Theil Chinidin in Lösung übergeht, endlich das Ungelöste, vorzugsweise Chinidin, an Salzsäure gebunden und das neutrale Chinidinchlorhydrat durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das neutrale salzsaure Chinidin bildet daher den Ausgangspunkt meiner Untersuchung über dieses Alkaloid.

*) Archiv der Pharmacie CXLII, 34.

Was nun zunächst die Zusammensetzung des fraglichen Alkaloïdes betrifft, so stellte Pasteur, gestützt auf die Beobachtung, dafs sich das Chinidin (von Pasteur Cinchonidin genannt) unter geeigneten Umständen in Cinchonicin verwandeln könne, die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$ auf, ohne dafür die Analyse zu bringen. Diese Formel ist nun in der That die richtige, denn es gaben :

I.	0,2025	Grm. Substanz	0,577	Grm. CO_2	und	0,141	Grm. HO .
II.	0,2110	"	"	0,6025	"	"	0,148
III.	0,2400	"	"	0,6825	"	"	0,170

$C_{40}H_{24}N_2O_2$			Versuch		
			I.	II.	III.
C_{40}	240	77,92	77,71	77,87	77,56
H_{24}	24	7,79	7,73	7,79	7,87
N_2	28	9,09	—	—	—
O_2	16	5,20	—	—	—
	308	100,00.			

Das Chinidin krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten, löst sich bei 10^0 C. in 76,4 Theilen Aether, 19,7 Theilen 80 procentigem Alkohol und 1680 Theilen Wasser, bei 20^0 C. in nur 15,3 Theilen 80procentigem Alkohol. In kochendem Wasser löst es sich etwas leichter als in kaltem. Es schmilzt bei $206,5^0$ C. (corr.) zur farblosen Masse, die bei etwa 190^0 krystallinisch erstarrt.

Die Salze dieser Base sind zwar schon von Leers zum grossen Theil dargestellt, aber bei weitem nicht genügend studirt worden. Sie sind fast alle leicht darzustellen entweder durch Sättigen der alkoholischen basischen Lösung mit der betreffenden Säure, oder, wenn das Salz erheblich schwerer löslich ist als das salzsaure, durch Wechselersetzung des letzteren mit dem betreffenden Natronsalze. Nur die Darstellung des phosphorsauren Chinidins hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen.

Salzsaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $HCl + 2HO$. — Wird seine Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet, so schiefst

es in großen, monoklinischen Doppelpyramiden an, welche sich bei 10° C. in 325 Theilen Aether lösen und deshalb leicht von dem salzsauren Cinchonidin *) zu unterscheiden sind, das sich in Aether ziemlich leicht löst. Von Wasser bedarf es zu seiner Lösung bei 10° C. 38,5 Theile, bei 20° C. 20,1 Theil, nach Leers bei 17° C. 27 Theile.

Analysen :

I. 0,4495 Grm. Substanz gaben bei 120° C. 0,023 Grm. HO, ferner 0,179 Grm. AgCl.

II. 0,4205 Grm. Substanz gaben 0,0205 Grm. HO und 0,169 Grm. AgCl.

	Berechnung	Versuch	
		I.	II.
2 HO	4,96	5,11	4,87
Cl	9,79	9,85	9,94.

Erfolgt die Concentration der Lösung in hoher Temperatur, so scheidet sich endlich das Salz in gelblichen Tropfen ab, die sich in der Kälte nach einiger Zeit in eine strahlig-krystallinische Masse umsetzt. Diese letztere Form, vermuthlich aus dem wasserfreien Salze bestehend, wird auch, wenn gleich in geringem Mafse, beim Abdampfen der Lösung in gelinder Temperatur erhalten.

Chlorplatinsaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $2HCl + 2PtCl_2 + 2HO$. — Die verdünnte heifse wässrige Lösung des mit HCl angesäuerten Chlorhydrates giebt auf Zusatz von $PtCl_2$ erst nach einigen Secunden einen Niederschlag, so zwar, daß die Mutterlauge nach dem Erkalten, wenn genug Platinchlorid vorhanden war, mit Ammoniak kein Alkaloid mehr anzeigt. Das Salz ist blafsorangegelb gefärbt, bildet ein krystallinisches Pulver, seltener kleine plattgedrückte Prismen,

*) Das Cinchonidin wurde von Wittstein entdeckt. Es ist nicht, wie Wittstein meint, mit dem Cinchonin, sondern zu dem Chinidin homolog.

löst sich etwas in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser, und enthält zwei Aequivalente Krystallwasser, die es bei 120 bis 130° verliert.

Es gaben :

I. 0,3875 Grm. 0,008 Grm. HO und 0,104 Grm. Pt.

II. 0,599 Grm. 0,0145 Grm. HO.

		Versuch	
		I.	II.
$C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + 2 PtCl ₂ + 2 HO			
2 HO	2,43	2,07	2,42
2 Pt	26,73	26,83	—

Für das bei 130° getrocknete Salz wurde folgender Gehalt an Platin gefunden : bei

III. 0,399 Grm. Substanz 0,1095 Grm. Pt.

IV. 0,3385 „ „ 0,0925 „ „

		Versuch	
		III.	IV.
Berechnet			
2 Pt	27,40	27,44	27,82.

Chlorgoldsaurer Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCl + 2 AuCl₃.

— Durch Fällung des sauren salzsauren Chinidins in verdünnter wässriger Lösung mit Goldchlorid erhalten, bildet es, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte, eine pulverige, schön gelbe Masse, die bei etwa 100° schmilzt, wobei Zersetzung stattfindet.

0,4195 Grm. im Exsiccator getrocknetes Salz gaben 0,168 Grm.

Gold = 40,04 pC., während die Formel 39,87 pC. verlangt.

Dijodwasserstoffsaurer Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HJ + 2 HO.

— Wird das salzsaure Chinidin in verdünnter Säure gelöst und zu der auf etwa 50° erhitzten Lösung Jodkaliumsolution gebracht, so tritt alsbald eine milchige Trübung ein, bis sich endlich schöne citronengelbe Prismen des neuen Salzes ausscheiden.

I. 0,512 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° 0,0165 HO.

II. 0,5035 Grm. Substanz gaben 0,0160 HO.

		Versuch	
		I.	II.
Berechnet			
2 HO	3,09	3,22	3,17.

Salpetersaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2, NHO_6 + 2HO$, krystallisirt in großen farblosen Prismen, die gegen 100° unter Wasserverlust zu einer öligen Masse schmelzen. Wird seine wässerige Lösung zu schnell abgedampft, so scheidet es sich ebenfalls ölig ab, setzt sich aber unter Wasser nach einiger Zeit in Krystalle um. Ein Theil des Salzes erfordert zu seiner Lösung bei $10^\circ C.$ 70,5 Theile Wasser.

Analyse der lufttrockenen Substanz :

I. 0,379 Grm. gaben bei 110° 0,0182 Grm. HO .

0,4105 Grm. gaben 0,3245 Grm. Chinidin.

II. 0,636 Grm. gaben 0,502 Grm. Chinidin.

		Versuch	
$C_{40}H_{24}N_2O_2, NHO_6 + 2HO$		I.	II.
Chinidin	79,17	79,05	78,93
2 HO	4,62	4,80	—

Benzoësaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2, C_{14}H_6O_4$, krystallisirt in kurzen weißen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten und sich bei $10^\circ C.$ in 340 Theilen Wasser lösen.

0,252 Grm. Substanz gaben 0,181 Grm. Chinidin.

$C_{40}H_{24}N_2O_2, C_{14}H_6O_4$		Versuch
Chinidin	71,62	71,82

Weinsaures Chinidin, neutrales, $2 C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_{12} + 4HO$, wird bei einiger Concentration der Lösung als ein weißer krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Seignettesalzlösung völlig unlöslich ist. Kochendes Wasser löst das Salz nur schwierig und scheidet es beim Erkalten in hübschen weißen Prismen ab. Bei $10^\circ C.$ sind ferner 1265 Theile Wasser nöthig, um einen Theil Salz zu lösen, so daß dieses Verhalten benutzt werden kann, das Chinidin vom Cinchonin zu trennen, da das neutrale Cinchonintartrat zu seiner Lösung bei $16^\circ C.$ 35,6 Theile (für das gewässerte Salz 33 Theile) Wasser braucht.

Das Krystallwasser entweicht bei 100 bis 120° vollständig, wird aber das getrocknete Salz der feuchten Luft exponirt, so nimmt es $4HO$ bald wieder auf.

Analyse des lufttrockenen Salzes :

- I. 0,212 Grm. gaben 0,5135 Grm. CO_2 und 0,140 Grm. HO.
 0,6853 Grm. gaben 0,0305 Grm. HO bei 120° .
 II. 0,6225 Grm. gaben 0,0295 Grm. HO bei 120° .
 III. 0,4800 Grm. gaben 0,0235 Grm. HO bei 120° .
 IV. 0,3090 Grm. gaben 0,0145 Grm. HO bei 120° .

Berechnet			Versuche			
			I.	II.	III.	IV.
C_{88}	528	65,83	66,05	—	—	—
H_{58}	58	7,22	7,33	—	—	—
N_4	56	6,98	—	—	—	—
O_{80}	160	19,97	—	—	—	—
	802	100,00.				
4 HO	36	4,48	4,45	4,73	4,68	4,67

Weinsaures Antimonoxyd-Chinidin habe ich in ähnlicher Weise erhalten, wie früher das Antimonoxyd-Cinchoninsalz *); aber es ist mir ebenfalls nicht möglich gewesen, eine einfache Formel für das in hübschen weißen Prismen krystallisirende Chinidinsalz abzuleiten. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in soliden Prismen. Alkohol löst es außerordentlich leicht.

Schwefelsaures Chinidin. — *Monosulfat* : a) gewässertes Salz : $2 \text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{S}_2\text{H}_2\text{O}_8 + 12 \text{HO}$, krystallisirt in weißen

*) Diese Annalen CXXII, 240. Das in warzigen Krystallen anschliessende Cinchoninsalz enthält nicht, wie irrthümlich berichtet wurde, 24,77 pC. HO, sondern 2,47 pC., nach neueren Versuchen 2,62 bis 2,8 pC. und verwittert nicht. Ferner wurden in dem lufttrockenen Salze 46,79 pC. C und 4,80 pC. H gefunden. Weitere Salze des Cinchonins : *dijodwasserstoffsaurer Cinchonin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, 2 \text{HJ} + 2 \text{HO}$, goldgelbe Blättchen, verliert das Wasser bei 100° , nimmt es an feuchter Luft wieder auf, gab 3,17 pC. HO und 44,31 pC. J, berechnet 3,09 HO und 43,64 J. *Chlorgoldsaures Cinchonin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, 2 \text{HCl} + \text{AuCl}_3$, schweres hellgelbes Pulver, das einige Grad über 100° zur dunkelgelben Masse schmilzt und 39,51 pC. Gold (berechnet 39,87 pC.) lieferte.

Prismen, welche an der Luft bis zu $\frac{1}{2}$ Procent Wasser verlieren, den Rest des Krystallwassers aber sehr leicht bei 100° abgeben, sich in Aether nicht, in Wasser indefs leicht lösen, denn bei 12° C. waren 97,5 Theile Wasser nöthig, um einen Theil Salz zu lösen. Nach Kerner beträgt die Löslichkeit bei 15° C. 1 : 98 bis 110.

Analysen der lufttrockenen unverwitterten Substanz :

- I. 0,3365 Grm. gaben bei 120° C. 0,0435 Grm. HO, ferner 0,096 Grm. $S_2Ba_2O_8$.
 II. 0,5935 Grm. gaben 0,078 Grm. HO.

Berechnet		Versuch	
		I.	II.
12 HO	13,13	12,92	13,14
S_2O_4	9,73	9,77	—

b) *Wasserfreies* : $2C_{40}H_{24}N_2O_2, S_2H_2O_8$, wurde unter nicht näher bekannten Umständen erhalten. Es bildet, wenn es aus heißem Wasser umkrystallisirt ist, farblose hübsche Prismen, oder, wenn seine wässerige Lösung bei mäßiger Temperatur verdunstete, warzenförmige Massen, die nur Spuren von Wasser enthalten.

a) *Prismen*, gaben bei 100° keinen Verlust.

- I. 0,3315 Grm. lieferten 0,107 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

b) *Warzen*.

- II. 0,7155 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,237 Grm. $S_2Ba_2O_8$

Berechnet		Versuch	
		I.	II.
S_2O_8	11,17	11,07	11,36

Das wasserfreie Salz löst sich zwar in der gleichen Menge Wasser, wie das Salz a, verhält sich indefs doch in mancher Beziehung anders, so dafs es den Anschein nimmt, als wenn in dem Salze ein besonderes Alkaloïd enthalten sei. Führt man z. B. das Alkaloïd an Salzsäure über, so läßt sich aus dem in Prismen krystallisirenden Chlorhydrat leicht wie-

der durch Doppelzersetzung mit Glaubersalz das ursprüngliche wasserfreie Sulfat regeneriren, andererseits durch Ammoniumoxalat ein wasserfreies oxalsaures Chinidin gewinnen. Vermischt man aber die Lösung des wasserfreien Chinidins mit Seignettesalz und stellt sich aus dem weinsauren Alkaloid das Sulfat dar, so weicht nun dieses in keiner Weise vom Salz a ab, mit anderen Worten : die Modification ist spurlos verschwunden. Aehnliche Verhältnisse mögen wohl auch bei anderen Chinaalkaloiden stattfinden, so daß sich deren Zahl bei eingehender Untersuchung erheblich verringern dürfte. Vergleichen wir ferner die Zusammensetzung des gewässerten Chinidinsulfates mit der des Betachininsulfates, so ergibt sich eine außerordentliche Uebereinstimmung, vielleicht die Identität beider zu erkennen. In der That, van Heyningen stellte sein Alkaloid nach einem Verfahren dar, das ihm ein Gemenge von Conchinin und Chinidin liefern mußte.

Disulfat : $C_{40}H_{24}N_2O_3, S_2H_2O_3 + 10HO$. — Wird das Monosulfat in der gleichen äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht, so krystallisirt endlich das Disulfat in langen farblosen gestreiften Prismen, welche sehr leicht verwittern und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und zeigt im reflectirten Lichte blaue Fluorescenz.

0,3505 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. HO bei 120° , ferner 0,169 Grm. $S_2Ba_2O_3$.

$C_{40}H_{24}N_2O_3, S_2H_2O_3 + 10HO$	Versuch
10 HO	18,14
S_2O_3	16,13
	16,54

Tetrasulfat : $C_{40}H_{24}N_2O_3, 2S_2H_2O_3 + 4HO$. — Wenn vorstehendes Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und

die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator concentrirt wird, so erhält man endlich nach längerer Zeit kurze solide farblose Prismen, welche sich in kaltem Wasser nur träge lösen, so daß sie leicht von der übrigen Säure durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit werden können. In Aether ist es unlöslich, auch nimmt derselbe keine Säure auf, welche demnach mit der Base in chemischer Verbindung ist. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zeigt in reflectirtem Lichte intensiv blaue Fluorescenz.

1,005 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 110° C. 0,0715 Grm. HO.
0,395 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,340 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

$C_{40}H_{24}N_2O_2$, $2 S_2H_2O_8 + 4 HO$	Versuch
4 HO	6,66
2 S_2O_8	29,62
	29,52

Unterschwefligsaures Chinidin : $2 C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_4H_2O_8 + 4 HO$, wird in dünnen weißen Prismen erhalten, welche ihr Krystallwasser bei 110° leicht verlieren, aber an feuchter Luft den Verlust binnen kurzer Zeit wieder ergänzen. Bei 10° C. lösen 221 Theile Wasser einen Theil Salz.

0,504 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,023 Grm. HO.
0,3825 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,0185 Grm. HO.

		Versuch	
$2 C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_4H_2O_8 + 4 HO$		I.	II.
4 HO	4,70	4,56	4,83

Oxalsaures Chinidin, neutrales. — Das neutrale Oxalat erscheint wie das Sulfat in zweierlei Gestalt, ja nachdem man das gewöhnliche Chlorhydrat oder das salzsaure Alkaloid aus dem Sulfate b ohne vorherige Behandlung mit Seignettesalz verwendet.

a) *Gewässertes Salz* : $2 C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_4H_2O_8 + 12 HO$, krystallisirt in langen asbestartigen Prismen, welche in Masse beim Trocknen an der Luft außerordentlich zusammen-

schrumpfen. Von seinem Krystallwasser verliert es bei gewöhnlicher Temperatur leicht einen geringen Theil, daher die Wasserbestimmungen um etwas zu niedrige Zahlen liefern mußten. 252 Theile Wasser von 10° C. lösen einen Theil Salz.

Analysen des lufttrockenen Salzes :

I. 0,452 Grm. Substanz gaben bei 110° C. 0,0575 Grm. HO, ferner 0,3415 Grm. Chinidin.

II. 0,633 Grm. Substanz gaben bei 110° C. 0,0815 Grm. HO.

Versuch

$2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8 + 12\text{HO}$		I.	II.
12 HO	13,26	12,72	12,87

b) *Wasserfreies Salz* : $2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$, bildet kleine weiße Warzen, welche aus concentrisch gruppirten Prismen bestehen, bei 110° kein Wasser verlieren und 10,18 pC. Oxalsäure enthalten, indem 0,5765 Grm. Substanz 0,0815 Grm. kohlensauren Kalk lieferten. Die Formel verlangt 10,19 pC. Oxalsäure.

Bernsteinsaures Chinidin, $2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8 + 4\text{HO}$, wurde durch Sättigen einer alkoholischen Chinidinlösung mit Bernsteinsäure erhalten. Es bildet kleine weiße Prismen, die ihr Krystallwasser im Exsiccator nicht verlieren, es aber bei 100° leicht abgeben, ferner sich bei 10° C. in 582,5 Theilen Wasser lösen.

Analysen :

I. 0,3975 Grm. Substanz gaben bei 110° 0,019 Grm. HO, ferner 0,316 Grm. Chinidin.

II. 0,4115 Grm. Substanz lieferten bei 120° 0,020 Grm. HO.

Versuch

$2\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8 + 4\text{HO}$		I.	II.
4 HO	4,67	4,78	4,85
2 Chinidin	80,00	79,49	—

Unterphosphorigsaures Chinidin schießt in zarten weißen Prismen an, welche sich in Wasser erheblich leichter lösen

als die des entsprechenden Chininsalzes. Es läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren.

Essigsäures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_4H_4O_4 + 2HO$. — Wird die in Alkohol gelöste Base mit Essigsäure gesättigt, die Lösung verdampft und das ausgeschiedene Salz in wenig Wasser gelöst, so erhält man das Acetat in kleinen weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die sich in Wasser, kaltem sowohl als heissem, sehr leicht lösen. Es enthält die Säure ziemlich lose gebunden, von welcher es ausser dem Krystallwasser eine erhebliche Menge bei 100° verliert, so dafs es sich alsdann nur unvollständig in kaltem Wasser löst.

0,4295 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,341 Grm. Chinidin.

$C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_4H_4O_4 + 2HO$	Versuch
Chinidin	79,79
	79,39

Citronensäures Chinidin. — Wird das essigsäure Chinidin mit zwei Aequivalenten Citronensäure in wenig Wasser gelöst, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration farblose Prismen, vermuthlich das einbasische citronensaure Chinidin, ab, die sich aber bei ihrer Lösung in heissem Wasser Behufs der Reinigung zersetzen, so dafs alsdann ein Salz krystallisirt, das auf 1 Aequivalent Citronensäure nahezu zwei Aequivalente Chinidin enthält. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man das salzsaure Chinidin mit citronensaurem Natron zersetzt. Es gab 15,39 pC. Krystallwasser bei $120^\circ C$. ab, ferner 68,31 pC. Chinidin.

Ferrocyanwasserstoffsäures Chinidin. — Löst man irgend ein Chinidinsalz in verdünnter Schwefelsäure, und setzt zu der erwärmten Lösung gelbes Blutlaugensalz hinzu, so entsteht ein dottergelber Niederschlag, welcher aus kugelförmigen Krystallaggregaten besteht. In ziemlich verdünnter Lösung entstehen nicht selten Blättchen, welche in ihrer Erscheinung denen des entsprechenden Cinchoninsalzes voll-

kommen gleich sind, daher die von Bill *) angegebene Reaction auf Cinchonin auch unter geeigneten Verhältnissen auf das Chinidin anzuwenden wäre.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der
Reihe C_nH_{2n-2} ;
von *A. Bauer* *).

In der Absicht, das gebromte Diamylen $C_{10}H_{19}Br$ darzustellen, studirte ich die Einwirkung der alkoholischen Aetzatronlösung auf das Diamylenbromür ($C_{10}H_{20}Br_2$). Die Reaction der Natronlösung auf das genannte Bromür ist sehr energisch und von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, erstreckte sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, bloß auf ein Molecul Bromwasserstoff des Diamylenbromürs, sondern es werden sofort beide Atome Brom als Bromwasserstoff der Verbindung entzogen und ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ gebildet. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung :

Der neue Kohlenwasserstoff gehört offenbar in die *Acetylenreihe* und steht zum Diamylen in demselben Verhältniß, in welchem das von Reboul ***) entdeckte Valerylen zum Amylen steht. So wie das Acetylen zur Essigsäure und das Valerylen zur Valeriansäure, so verhält sich der neue Kohlenwasserstoff zur Rutinsäure, und mit Rücksicht auf die letztere,

*) Vgl. auch Seligsohn, Reaction auf Cinchonin und Nachweis desselben im Harne. *Medicin. Centralzeitung* 1861; 17. Stück, S. 129 bis 132.

**) Auszug aus einer der k. Academie der Wissensch. in Wien am 18. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung, vom Verfasser mitgetheilt.

***) Diese *Annalen* CXXXI, 238.