

Zur Kenntniss des Cinchonidins;

von Zd. H. Skraup und G. Vortmann.

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien am
18. Juli 1878.)

Aus dem Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns *) gelegentlich der Vermuthung Ausdruck gegeben, das von Winkler entdeckte Cinchonidin, dessen Isomerie mit dem Cinchonin von Pasteur vermuthet und dann von Hesse **) experimentell festgestellt wurde, habe nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}N_2O$, wie sie nach den zwei letztgenannten Chemikern überall angenommen wird, sondern besitze so wie das Cinchonin die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$. Ferner wurde von dem einen von uns weiter die Möglichkeit ausgesprochen, dafs, weil das Cinchonidin, wie Weidel ***) nachgewiesen hat, mit Salpetersäure ganz dieselben Oxydationsproducte liefert, wie sein Isomeres, bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst auch Ameisensäure und ein dem Cinchotenin gleich zusammengesetzter, vielleicht links drehender Körper entstehen dürften.

Wir unternahmen es, die Richtigkeit dieser Voraussetzungen zu prüfen und haben demgemäfs vor Allem die Formel des Cinchonidins zum Gegenstande unserer Arbeit gemacht.

Cinchonidinsulfat, von Trommsdorff bezogen, das lange blendend weifse Nadeln darstellte, wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt, sodann das vollständig mit Wasser ausgewaschene und an der Luft getrocknete Alkaloid, dessen Gewicht 130 Grm. betrug, in der Kälte dreimal mit etwa je

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 311.**) Diese Annalen **135**, 334.***) Wien. acad. Ber. 2. Abth. **72**, 1.

1 $\frac{1}{2}$ Liter Aether unter öfterem Umschütteln durch 12 Stunden stehen gelassen. Der erste ätherische Auszug hinterliefs 29, der zweite 11, der dritte 59 Grm. Rückstand. Die in Aether leichtlöslichsten 29 Grm. enthielten außer färbenden Antheilen größtentheils nur Chinin, wie an der Ueberführung ins neutrale Sulfat und an der Reaction mit verdünnter Schwefelsäure, mit Chlorwasser und Ammoniak, mit Seignettesalz und Jodkalium erkannt werden konnte. Der Rückstand des zweiten Aetherauszuges enthielt wenig, der des dritten fast kein Chinin mehr.

Das mit Aether erschöpfte Alkaloid, das übrigens in saurer schwefelsaurer Lösung noch immer, wenn auch äußerst schwach, fluorescirte, wurde hierauf in das neutrale salzsaure Salz verwandelt und die wässerige Lösung desselben mit Seignettesalzlösung gefällt. Das ausgeschiedene Tartrat, dessen Filtrat mit Ammoniak auch nach einigem Stehen keine Fällung lieferte, wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak ausgefällt.

Hierbei ist zu beachten, daß letzteres in der Kälte geschehen muß; ein Umstand, den O. Hesse's Vorschrift, die hier im Wesentlichen *) befolgt wurde, nicht hervorhebt.

Schon in gelinder Wärme fällt das Cinchonidin als weiche harzige Masse aus, die allerdings sehr bald erstarrt und krystallinisch wird, aber sehr leicht erhebliche Mengen unzersetzten Tartrats mit sich reißt. Hieran wird nichts geändert,

*) Der einzige Unterschied ist der, daß Hesse zuerst mit Seignettesalzlösung fällt und die aus dem erhaltenen Niederschlag gewonnenen Alkaloide sodann mit Aether trennt. Wir haben die umgekehrte Reihenfolge nur deshalb eingeschlagen, um das neu aufgetauchte Homocinchonidin, das nach Koch (Pharmaceut. Post 1877, 207) in Aether leicht löslich ist, falls es anwesend wäre, sicher in einer Fraction zu concentriren. Es gelang jedoch nicht, außer Cinchonidin und Chinin wahrnehmbare Mengen einer anderen Base aufzufinden.

ob die saure Salzlösung zum Ammoniak gefügt, oder der umgekehrte Weg gewählt wird.

Die so von anderen Chinaalkaloïden nahezu vollständig befreite Base enthielt noch färbende Bestandtheile (die theilweise durch einen unliebsamen Zufall hinzugekommen sind), die durch Verwandlung in das neutrale Chlorhydrat und Umkrystallisiren desselben nicht entfernt werden konnten. Die zuerst anschliessenden compacten Krystalle sind allerdings fast vollkommen farblos, ihrer Quantität nach aber sehr gering, und die später ausfallenden reissen den weitaus grössten Theil der Verunreinigungen mit nieder, so zwar, dafs die Mutterlaugen beim Eindampfen weit schönere Krystallisationen liefern. Vollkommen farblose und schön ausgebildete Individuen schossen indess nach längerem Stehen der letzten dunkel gefärbten und schwach sauren Mutterlaugen an.

Es wurde sodann mit Seignettesalz derart fractionirt gefällt, dafs die ersten gefärbten Antheile des Tartrats entfernt und das Cinchonidin sodann nahezu vollständig niedergeschlagen wurde. Das so gewonnene, vollkommen weisse Präcipitat lieferte sodann ein Cinchonidin, dessen heifse alkoholische Lösung nur mehr schwach gefärbt war und beim Erkalten durch wiederholte RekrySTALLISATION vollkommen rein zu erhaltende Krystalle anschiefsen liefs.

Wie wir uns überzeugt haben, läfst sich aber auch durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol, wenn auch mit gröfserem Verluste, vollkommen reines Cinchonidin darstellen.

Die freie Base wurde so in den bekannten derben Prismen erhalten, war relativ leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich dagegen in Aether, konnte also darum kein Homocinchonidin sein, da letzteres, wie schon bemerkt wurde, nach Koch in Aether leicht löslich sein soll. In saure schwefelsaure Lösung gebracht fluorescirte sie nicht im min-

desten, wie auch Hesse *) in seinen neusten Angaben diefs constatirte.

Der Schmelzpunkt, der auch durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wurde, liegt bei $210,5^{\circ}$ (corr.), während Hesse denselben an einem, wie es scheint, noch etwas chininhaltigen Präparat mit $206,5^{\circ}$ (corr.) beobachtet hatte. Nahezu denselben Verflüssigungspunkt, nämlich $210,8^{\circ}$ (corr.), zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine überaus schöne Cinchonidinprobe aus der Fabrik von Kerner, die wir der Güte des Herrn Prof. Vogel verdanken, und einen nur etwas niederen, d. i. 208 bis $208,4^{\circ}$ (corr.), eine dritte, die uns Herr Dr. Weidel zur Verfügung stellte. Letztere ist dasselbe Cinchonidin, das er der Oxydation mit Salpetersäure unterzogen hatte. Es sei den genannten Herren an dieser Stelle unser bester Dank ausgedrückt.

Den Erstarrungspunkt haben wir sehr verschieden gefunden und zwar bei ein und derselben Substanz; er lag in der Regel zwischen 197 und 188° (uncorr.), zuweilen aber noch tiefer. Vollkommen reines Cinchonidin zersetzt sich, zum Schmelzen gebracht, nicht im Geringsten und gesteht beim Abkühlen zu einer schneeweißen Masse.

Die Erfahrungen, die bei der Analyse des Cinchonins gemacht wurden, legten es nahe, die Verbrennungen des Cinchonidins gleichfalls im Schnabelrohr vorzunehmen. Hierzu kam bei 100 bis 110° getrocknete Substanz in Anwendung.

a) Cinchonidin eigener Darstellung :

1. $0,2588$ Grm. lieferten $0,7336$ CO_2 und $0,1851$ H_2O .
2. $0,2646$ " " $0,7524$ " " $0,1897$ "
3. $0,3047$ " " $27,2$ CC. N bei $748,8$ MM. und $24,0^{\circ}$.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2155.

b) Cinchonidin von Prof. Vogel :

4. 0,2654 Grm. lieferten 0,7548 CO₂ und 0,1874 H₂O.

c) Cinchonidin von Dr. Weidel :

5. 0,8105 Grm. lieferten 27,6 CC. N bei 740,5 MM. und 20,6°.

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.
C	77,30	77,57	—	77,55	—
H	7,94	7,96	—	7,84	—
N	—	—	9,88	—	9,87.
	Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O		Gefunden im Mittel		Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O
C	77,55		77,47		77,92
H	7,48		7,91		7,79
N	9,52		9,88		9,09.

In Berücksichtigung der unvermeidlichen Fehler stimmen die erhaltenen Zahlen mit der vermutheten Formel gut, nicht aber mit der bisher festgehaltenen überein.

Platindoppelsalz. — Durch Fällen einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Cinchonidinlösung erhält man es in der Kälte als gelben, allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag, der der Cinchoninverbindung auferst ähnlich ist, aus heißen Lösungen allmählig in schön orangegelben schweren Krystallen, die lebhafter gefärbt sind, als das Cinchoninsalz. Das heiss abgegossene Filtrat liefert nach einiger Zeit fast goldgelbe glänzende Prismen.

Bezüglich des Wassergehaltes dieses Körpers liegen differirende Angaben vor. Hesse*) giebt an, dass das bei 100° getrocknete Salz noch 1 Molecul H₂O enthält, das erst bei 130° entweicht, während Jörgensen **) in seiner neuesten Mittheilung über die Acidperjodide der Alkaloide mittheilt, dass schon durch Trocknen bei 100° die wasserfreie Verbindung

*) Diese Annalen 135, 222.

**) Journal für praktische Chemie [2] 15, 65.

erhalten wird, die auch bei 133° weiter nicht mehr an Gewicht abnimmt. Wie die unten stehenden Zahlen darthun, enthält das an der Luft, sowie jenes über Schwefelsäure trocken gewordene Salz stets nur ein Molecul H_2O , welches bei 100° allerdings theilweise, doch nur schwierig, bei 130° vollständig, immer aber auch erst nach fortgesetztem Trocknen entweicht. Die wasserfreie Verbindung ist äußerst hygroskopisch, offen kaum zu wägen und zieht im lose bedeckten Tiegel, im Wägekasten belassen, schon innerhalb 12 Stunden das verlorene Wasser vollständig wieder an. Auch das Cinchonidinplatin Salz zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen mit äußerst geringer Kohleabscheidung.

Die Analyse desselben mit Salzen verschiedener Darstellungen und aus verschiedenen Cinchonidinfraktionen bereitet, ergab folgende Werthe :

1. 0,4183 Grm. verloren bis 120° erhitzt 0,0100 H_2O .
2. 0,3598 " " " 120 bis 130° erhitzt 0,0204 H_2O .
3. 0,4319 " " " 120 " 130° " 0,0114 "
4. 0,4664 " " " 140° " 0,0109 "
5. 0,5164 " " 6 Stunden auf 100° erhitzt 0,0060 H_2O ,
weitere 3 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt 0,0066 H_2O , in
Summa 0,0126 H_2O .

	1.	2.	3.	4.	5.
H_2O	2,39	2,37	2,63	2,34	2,48.

	Berechnet für
Mittel	$C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.
2,44	2,48.

1. 0,4083 Grm. Trockensubstanz lieferten 0,1140 Pt.
2. 0,5038 " " " 0,1395 "
3. 0,4205 " " " 0,1164 "
4. 0,4558 " " " 0,1269 "
5. 0,4336 " " " 0,1176 "
6. 0,4321 " " " 0,5127 CO_2 und 0,1422
 H_2O .
7. 0,3980 Grm. Trockensubstanz lieferten 0,4675 CO_2 und 0,1320
 H_2O .

8. 0,5408 Grm. Trockensubstanz liefern 0,6468 ClAg u. 0,0082 Ag.

9. 0,3750 " " " 0,4525 " " 0,0029 "

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C	—	—	—	—	—	32,36	32,04	—	—
H	—	—	—	—	—	3,65	3,69	—	—
Pt	27,92	27,69	27,68	27,90	27,97	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	30,08	30,10.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HCl)_2PtCl_4$	Im Mittel gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O \cdot (HCl)_2PtCl_4$
C	32,25	32,20	33,28
H	3,39	3,67	3,61
Pt	28,01	27,87	27,46
Cl	30,13	30,09	29,54.

Cinchonidinchlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$. Dieses Salz erhielten wir in beiden von Hesse beobachteten Formen, d. i. in compacten, fast immer einzeln ausgebildeten Krystallen, dann als feine, büschelförmig angeordnete Prismen. Die ersteren entstehen in der Regel aus nicht zu concentrirten, die letzteren aus übersättigten Lösungen, derart, daß die dicke Flüssigkeit, die auch in der Kälte einige Zeit ohne alle Krystallisation bleibt, binnen kurzem zu einem Aggregat nahezu haarförmiger Prismen erstarrt. Zur Analyse wurde das oben erwähnte, aus einer sauren Mutterlauge erhaltene Salz, das vollkommen neutral war, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser verwendet.

1. 0,4423 Grm. bis 120° erhitzt verloren 0,0221 H_2O .

2. 0,5301 Grm. lieferten 0,2147 ClAg und 0,0015 Ag.

In Procenten ausgedrückt :

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O \cdot HCl + H_2O$
		1.	2.	
ClH	10,47	—	10,36	10,06
H_2O	5,19	5,00	—	4,96.

Neutrales Cinchonidinsulfat. Die Untersuchung dieses Salzes bot insofern ein erhöhtes Interesse, als das in neuester

Zeit bekannt gewordene Homocinchonidin *), das nach Hesse gleichfalls die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O$ besitzt, nach den vorliegenden Angaben von Cinchonidin fast nur durch gewisse Eigenthümlichkeiten seines neutralen Sulfats unterschieden ist, und es lag darum nahe, die Cinchonidinverbindung in derselben Richtung zu prüfen. Unsere Absicht, eine vergleichende Untersuchung anzustellen, wurde dadurch vereitelt, daß unsere Bemühung, in den Besitz von Homocinchonidin zu kommen, bisher fruchtlos war.

Vollkommen reines Cinchonidin mit verdünnter Schwefelsäure, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gekocht, liefert nach dem Erkalten sehr selten einzelne Krystalle, sondern gesteht in der Regel zu einem Conglomerat äußerst dünner Nadeln von gallertartiger Consistenz. Dasselbe auf Fließpapier gebracht, schrumpft außerordentlich zusammen und liefert so Massen, die allerdings deutlich krystallinisch aussehen, auf die aber das Epitheton „hornartig“ immerhin anwendbar ist. Im trockenen Zustande mit Chloroform übergossen quillt es ausgesprochen gallertartig auf. Es sind diese Eigenschaften, die dem Homocinchonidinsulfat als charakteristisch zugeschrieben werden und auf keinen Fall genügend sind, dieses als eigenthümliche Verbindung sicher zu stellen.

Die Analyse bei 100 bis 120° getrockneter Substanz ergab :

0,3568 Grm. lieferten 0,1192 $BaSO_4$.

	Berechnet für ($C_{19}H_{22}N_2O$) $_2H_2SO_4$	Gefunden	Berechnet für ($C_{20}H_{24}N_2O$) $_2H_2SO_4$
H_2SO_4	14,29	14,05	13,78.

Was den Wassergehalt des Sulfats betrifft, so haben wir gleichfalls Beobachtungen gemacht, die mit solchen, das Homocinchonidin betreffend, übereinstimmen.

*) Koch, *Pharmac. Post.* für 1877, 207; Hesse, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **10**, 2156 u. **11**, 1164.

Das auf Filtrirpapier trocken gewordene Salz das nur wenige Stunden länger der Luft ausgesetzt blieb, als bis beim Pressen kein Feuchtwerden des Papiers wahrgenommen wurde, enthielt nicht mehr denn 2 Mol. H_2O ; gefunden 4,99, berechnet 4,99 pC. und nach wenig längerem Liegen nur mehr 0,1 pC. Krystallwasser. Die Substanz einer zweiten Darstellung erwies sich als ganz wasserfrei, könnte übrigens das von Hesse unter nicht bekannten Umständen erhaltene wasserfreie Sulfat sein. In einer dritten Darstellung, wo möglichst kurze Zeit auf einer porösen Platte getrocknet wurde, resultirte allerdings ein Salz, dessen Wassergehalt sehr annähernd 6 Mol. entsprach, gefunden 14,11, berechnet 13,60 pC.; schon eine zweite Bestimmung lieferte aber nur 5 Mol. H_2O , gefunden 11,70, berechnet 11,59 pC. Das getrocknete Salz nimmt an freier Luft auch nach 36 Stunden so gut wie nicht an Gewicht zu, wohl aber über Wasser, wo es in derselben Zeit etwa 3 Mol. H_2O an sich zieht; gefunden 7,27, berechnet 7,29 pC.; dieselben aber entweichen vollständig wieder nach 24 stündigem Verweilen an freier Luft.

Aus allen diesen Bestimmungen geht hervor, dass das Cinchonidinsulfat sehr leicht Wasser verliert und dieses beim bloßen Liegen an der Luft fast vollständig abgibt, an sehr feuchter Luft aber theilweise wieder aufnimmt und dass es daher meist von Zufälligkeiten abhängt, wie viel Krystallwasser in einem bestimmten Falle angetroffen wird. Es sind dies Resultate, mit denen ältere Angaben von Hesse *) nicht im Widerspruche stehen.

Daraus geht aber hervor, dass auch die Eigenthümlichkeit des Homocinchonidinsulfats, an der Luft sein Wasser vollständig zu verlieren, wie es Hesse in seiner neuesten Mittheilung **) angiebt, durchaus nicht als unterscheidendes Merk-

*) Diese Annalen **135**, 338.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11, 1154.

mal dienen kann. Allerdings verhält sich das Cinchonidinsulfat des Handels anders, als es für die reine Verbindung beschrieben wurde. Das von Trommsdorff bezogene Salz, das, wie oben schon erwähnt, erheblich mit Chinin verunreinigt war, enthielt 6 Mol. H_2O (gefunden 13,56, berechnet 13,60) und zog nach dem Trocknen schon an freier Luft und in kurzer Zeit 2 Mol. H_2O wieder an. Sollte dieß verschiedene Verhalten nicht der Beimengung an Chininsulfat zugeschrieben werden können?

Ohne irgendwie bestreiten zu wollen, daß außer dem Cinchonin und Cinchonidin noch andere Chinabasen der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ bestehen können, glauben wir doch aussprechen zu müssen, daß die bisher bekannt gewordenen Thatsachen nicht hinreichen, um die Existenz der Base Homocinchonidin zu erweisen, und daß die schon früher *) ausgesprochene Vermuthung, Homocinchonidin sei nichts anderes, wie reines Cinchonidin, in so lange Berechtigung hat, als nicht prägnante Unterschiede zwischen beiden Basen gefunden werden.

Jedenfalls setzen die bisher mitgetheilten Analyseergebnisse außer Zweifel, daß dem Cinchonidin die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ wirklich zukommt.

Oxydation des Cinchonidins mit KMnO_4 .

Dieselbe wurde in ganz derselben Weise und mit denselben Mengen vorgenommen, wie es der Eine von uns für die Oxydation des Cinchonins **) beschrieben hat. Wir haben nur zuzufügen, daß zur Oxydation die noch mit Chinin verunreinigte Handelswaare verwendet wurde. Das Filtrat vom Mangandioxydhydrat zeigte auch hier eine nur schwach gelbe

*) Skraup, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 311.

**) Diese Annalen nächstes Heft.

Farbe, liefs in der Wärme oder im luftverdünnten Raume Gasperlen aufsteigen und fluorescirte, vermuthlich in Folge des Chiningehalts, sehr deutlich, gab aber mit NaOH auch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt einen nur höchst unbedeutenden Niederschlag, der aus Manganhydroxydul bestand.

Eine solche Lösung, gewonnen durch Oxydation von 20 Grm. rohem Cinchonidinsulfat, entsprechend 16,8 Grm. Base, wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Wasserdampfströme destillirt. Es ging eine deutlich sauer reagirende Flüssigkeit über, die Silberlösung reducirte und nach dem Absättigen mit Barytwasser und Eindampfen auf ein geringes Volum grofse Krystalle eines Barytsalzes ergab, die nach allen Reactionen Baryumformiat waren. Dasselbe gilt bezüglich der eingetrockneten Mutterlauge. Das Salz erwies sich auch noch als wasserfrei und lieferte, in beiden beschriebenen Fractionen analysirt, Zahlen, die es aufser Zweifel setzen, dafs die Säure Ameisensäure und nur solche war.

1. 0,5081 Grm. bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,4393 BaCO₃.

2. 0,2010 " " " " " " " 0,1732 "

	Berechnet für Ba(CHO ₂) ₂	Gefunden	
		1.	2.
Ba	60,35	60,12	59,95.

Zur Isolirung des neben Ameisensäure entstandenen Oxydationsproducts wurde im vorliegenden Falle der neutralisirte Kolbenrückstand, sonst das abgestumpfte Filtrat vom Manganperoxydhydrat, im Wasserbade auf einen kleinen Rest verdampft und so wie es früher für das Cinchotenin beschrieben wurde, durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit. Die endlich auch vom Alkohol befreite Lösung schied kurz nach dem Erkalten reichlich Krystalle ab, von einem braunen Oel durchzogen, die bei weiterem Stehen sich noch vermehrten. Dieselben wurden abfiltrirt, mit nahezu absolutem Alkohol verrieben, der die Krystalle nicht, wohl aber das Oel aufnahm, mit der Saugpumpe filtrirt, endlich mit Alkohol gewaschen,

bis das Filtrat farblos war und so nahezu vollkommen weiß erhalten. In der alkoholischen Waschflüssigkeit bilden sich nach dem Verdampfen abermals Krystalle, ebenso in der ersten wässerigen Mutterlauge. Die Ausbeute war erfreulicher Weise bei Verarbeitung größerer Mengen befriedigender, als wenn im kleineren Maßstabe operirt wurde.

So lieferten 10 Grm. Cinchonidinsulfat 1,2, dann 1,4 Grm. der luft-trockenen Krystalle, 100 Grm. aber 38 Grm. derselben, d. i. 14, 16 und 45 pC. vom Gewichte des in Reaction getretenen Cinchonidins.

Dieser Körper, der sich bei näherer Untersuchung wirklich als mit dem *Cinchotenin* isomer und letzterem auch sehr ähnlich erwies, soll, um diese Beziehung und andererseits seine Abstammung von *Cinchonidin* zu verdeutlichen, *Cinchotenidin* benannt werden.

Das in oben beschriebener Weise gewonnene *Cinchotenidin* kann durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem es sich in der Kochhitze ziemlich gut, spärlich aber in der Kälte (schwerer als im Verhältnisse 1 : 500) auflöst, von einer geringen Menge einer färbenden Verunreinigung nur unvollkommen befreit werden; besser durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugefügt wurden. Vollkommen weiße Krystalle werden aber erhalten, wenn es einige Zeit mit nahezu absolutem Alkohol gekocht wird, der es allerdings sehr schwer, beiläufig im Verhältnisse 1 : 600 aufnimmt. Die von dem Ungelösten filtrirte Flüssigkeit läßt beim Erkalten so gut wie nichts fallen, beim Abdestilliren derselben bis etwa auf ein Siebentel des ursprünglichen Volums fallen aber schneeweiße fadenförmige Krystalle heraus. Dieselben müssen, um alkoholfrei zu sein, aus Wasser umkrystallisirt werden.

Das Cinchotenidin wird beim Verdunsten seiner absolut alkoholischen Lösung in den erwähnten fadenförmigen Krystallen erhalten, die Schimmelpilzen nicht unähnlich sind. Aus

Wasser krystallisirt es in ziemlich compacten länglichen Prismen, die selten zu Gruppen vereinigt ausschiessen, in der Mutterlauge wasserhell oder doch durchscheinend sind, herausgenommen aber auch nach sorgfältigem Abtrocknen alsbald weiss werden.

Herr Prof. v. Lang hatte die besondere Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung des Cinchotenidins vorzunehmen und die Resultate derselben uns zur Veröffentlichung zu überlassen.

Krystalssystem : monoklinisch.

$$a : b : c = 1,121 : 1 : 0,457.$$

$$ac = 91^{\circ}48'.$$

Formen : 100, 110, 101, $\bar{1}01$.

Winkel	Berechnet	Beobachtet
101 . 100 =	66°17'	66°15'
10 $\bar{1}$. 100 =	69°23'	69°35'
101 . 101 =	—	44°20'
110 . 100 =	—	48°15'
110 . 110 =	83°30'	—
110 . 101 =	—	74°28'
110 . 10 $\bar{1}$ =	76°27'	—

Die wässerige so wie die saure schwefelsaure Lösung des Cinchotenidins fluorescirt, erstere kaum merklich, letztere etwas deutlicher. Am bemerkbarsten wird die Fluorescenz in salpetersaurer Lösung. Es muss aber vorderhand unentschieden bleiben, ob diese Erscheinung dem Körper als solchem zukommt, oder nicht etwa von einer dem Chinin entstammenden Beimengung herrührt, da die Fluorescenz mit wiederholtem Umkrystallisiren abzunehmen scheint.

Die wässerige Lösung reagirt neutral, ein einziger Tropfen zugesetzter Säure bewirkt saure Reaction. Das Cinchotenidin löst sich, wie schon erwähnt, sehr schwer in absolutem Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heissem, am besten in sehr verdünntem Weingeist. Verdünnte Säuren, sowie Alkalien, dann Barytwasser lösen es mit Leichtigkeit, es ist aber

sehr schwierig, die entstehenden Verbindungen zu isoliren, da meist syrupöse Rückstände erhalten werden.

Aus den alkalischen Lösungen, sowie aus jener durch Barytwasser wird es durch Kohlensäure gefällt. Es gelang uns nur, das neutrale Sulfat krystallisirt zu erhalten.

Gegen Silber-, Kupfer- und Bleisalze verhält es sich ganz analog dem Cinchotenin.

Es giebt mit Silbernitrat nämlich einen weissen, schweren, körnigen Niederschlag, der auch in heissem Wasser ziemlich schwer, leicht in Ammoniak löslich ist; die wässerige, sowie die ammoniakalische Lösung reduciren sich etwas beim Kochen. Kupfervitriol fällt einen weisslich-blaugrünen Niederschlag, Bleizucker, nicht Bleiessig, kaum merklich. Das Herausfallen sämtlicher Niederschläge wird durch Kochen begünstigt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die beim Kochen gelb, dann endlich bräunlichroth wird. Salpetersäure löst gleichfalls schwach gelb, ohne dafs in der Hitze ein Dunkelwerden wahrnehmbar ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 256° (corr.), nachdem bei 230° etwa Sinterung, von circa 238° an Braunwerden eingetreten ist. Im Momente des Schmelzens färbt sich die Masse tief dunkelbraun und zersetzt sich unter stürmischer Gasentwicklung, so dafs das Niveau im Röhrchen um mehrere Centimeter steigt.

Aus Wasser krystallisirt schiefst es mit 3 Mol. H_2O an, die es aber bei fortgesetztem Liegen theilweise verliert. Im wasserfreien Zustande ist es äufserst hygroskopisch und wurden deshalb die Elementaranalysen, die im Sauerstoffstrome vollkommen gelangen, mit der wasserhaltigen Verbindung vorgenommen.

- | | | | | | | | | | |
|----|--------|------|----------|----------|--------|--------|-----|--------|----------|
| 1. | 0,3164 | Grm. | Substanz | lieferte | 0,6810 | CO_2 | und | 0,2074 | H_2O . |
| 2. | 0,3191 | " | " | " | 0,6864 | " | " | 0,2049 | " |
| 3. | 0,2933 | " | " | " | 0,6449 | " | " | 0,1981 | " |

4. 0,3031 Grm. Substanz lieferte 21,5 CC. N bei 745,9 MM. und 24,7°.
 5. 0,2961 " " " 20,9 " " 750,8 " " 25,7°.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	58,70	58,66	58,74	—	—
H	7,27	7,13	7,35	—	—
N	—	—	—	7,77	7,77
O	—	—	—	—	—

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$	Im Mittel gefunden
C	59,01	58,70
H	7,13	7,25
N	7,65	7,77
O	26,21	26,28.

1. 0,5081 Grm. bis 130° getrocknet lieferten 0,0746 H_2O .

2. 0,2998 " " " " " 0,0445 "

	1.	2.
H_2O	14,68	14,84.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$	Im Mittel gefunden
H_2O	14,78	14,74.

Das Verhalten der wässerigen Cinchotenidinlösung gegen das circularpolarisirte Licht ist wie vermuthet wurde, gerade das umgekehrte von dem des Cinchotenins. Es ist nämlich linksdrehend und wurde $\alpha_D = -189^\circ$, directe Ablenkung $-0,8^\circ$, Gehalt an Substanz in 1 Grm. Lösung 0,002124, Länge der Röhre 200 MM. befunden. Wir geben indeß diese Zahl mit allem Vorbehalt da bei der Schwerlöslichkeit des Körpers in Wasser und den Umstände, daß der uns zu Gebote stehende Wild'sche Apparat nur das Einlegen kurzer Röhren gestattete, die directe Ablenkung eine sehr geringe war.

Die bisherigen Bestimmungen lassen erkennen, daß das Cinchotenidin dem isomeren Cinchotenin zwar äußerst ähnlich, aber mit ihm doch keinesfalls identisch ist. Wie das letztere, besitzt es nur schwach basische Eigenschaften und hat, dem Verhalten gegen Alkalien und Metallsalzen, sowie der leichten Zersetzbarkeit seiner Alkaliverbindungen durch Kohlensäure nach zu schließen, den Character eines Phenois.

Wie viel Hydroxylgruppen ihm zukommen, sollen spätere Untersuchungen lehren.

Von Cinchotenidinverbindungen versuchten wir zunächst ein Kaliumsalz darzustellen, doch dunstete dessen Lösung stets syrupartig ein, ohne auch nur die Spur einer Krystallisation. Ebenso verhielt sich das neutrale Chlorhydrat.

Das neutrale *Cinchotenidinsulfat*, durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit der berechneten Menge der freien Base erhalten, krystallisirt sehr schwer und es braucht Wochen, bis sich die ersten Krystalle, kleine hübsche weisse Prismen, zeigen, immer krystallisirte aber nur ein verhältnißmäßig geringer Theil. Das Salz wurde auf einer porösen Platte von der etwas gefärbten Mutterlauge befreit, mit wenigen Tropfen Wasser gewaschen und endlich an freier Luft getrocknet. Die Lösung reagirt deutlich sauer und fluorescirt blau, das Salz selbst ist in Wasser äußerst leicht löslich.

0,2776 Grm. verloren bis 120° erhitzt 0,0160 H₂O und lieferten 0,0815 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₅) ₂ H ₂ SO ₄ + 2 ¹ / ₂ H ₂ O	
H ₂ O	5,86	5,76
H ₂ SO ₄	12,77	12,35.

Das *Platindoppelsalz* wird aus der heißen verdünnten salzsauren Lösung des Cinchotenidins in schönen, lebhaft orangerothen Blättern erhalten. Es ist in verdünnter Salzsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich löslich und schiefst daraus beim langsamen Verdunsten in großen dünnen zerbrechlichen Tafeln, selten in compacteren Krystallen an, von der Farbe des Kaliumdichromats. Auch diese Krystalle wurden von Herrn Prof. v. Lang freundlichst bestimmt.

Krystallsystem : rhombisch :

$$a : b : c = 1 : 0,9462 : 0,9083.$$

Beobachtete Formen : 001, 010, 101, 101.

	Berechnet	Beobachtet
110 . 110 =	—	98°10'
101 . 101 =	—	95°30'
101 . 110 =	62°28'	62°38'
110 . 010 =	43°10'	43°25'

Es ist uns angenehme Pflicht, Herrn Prof. v. Lang unseren besten Dank auszusprechen.

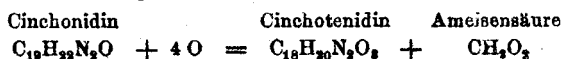
Das Salz ist wasserfrei und lieferte nach dem Trocknen bis 120° bei der Analyse folgende Zahlen :

0,4703 Grm. bei 115° getrockneter Substanz	gab	0,0837 Pt.
0,3725 " " 115° " "	" "	0,0657 "
0,3093 " " 115° " "	" "	0,3138 AgCl und
0,0031 Ag.		

	Berechnet für (C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂) ₂ (HCl) ₄ PtCl ₄	Gefunden		
Pt	17,79	1. 17,80	2. 17,90	3. —
Cl	25,60	—	—	25,41;

eine Zusammensetzung, die zu den ungewöhnlichen gehört und darum charakteristisch ist, weil das isomere Cinchotin in unter denselben Umständen das einfach saure Salz liefert.

Die bisher beschriebenen Spaltungsproducte entstammen einem analogen Proceß, wie der, welcher für das Cinchonin in einer anderen Abhandlung *) beschrieben wurde. Auch hier steht die Gleichung :



mit der zur Reaction verwendeten Menge an Kaliumpermanganat, die genau dieselbe war, wie bei der Oxydation des Cinchonins, in guter Uebereinstimmung und in derselben Weise, wie es von dem einen von uns gelegentlich der Beschreibung des Cinchotenins geschah, ließe sich hiervon eine Stütze der neu aufgestellten Cinchonidinformel nachweisen.

Die Bildung schwerlöslicher Producte saurer Natur konnte bisher nicht beobachtet werden, auch dann nicht, als die unkrystallisirbare Mutterlauge des rohen Cinchotenidins einer

*) Folgt im nächsten Heft.

neuerlichen Oxydation unterzogen wurde. Künftige Versuche müssen diesen Punkt, der für ein vom Cinchotenin verschiedenes Verhalten des Cinchonidinderivates zu sprechen scheint, aufklären.

Der Abgang des einen von uns aus dem hiesigen Laboratorium verhindert die gemeinschaftliche Fortsetzung dieser Arbeit, der andere behält es sich vor, über das Cinchotenidin und seine Derivate weitere Mittheilung zu machen.

Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} ; von Dr. Othmar und Franz Zeidler.

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien am 11. Juli 1878.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. A. Lieben.)

Der Eine von uns hat bei Oxydation verschiedener Amylene*) manche so schwer erklärbare Resultate erhalten, daß es, um ein allgemeines Bild über den Verlauf der Oxydation von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} zu gewinnen, nothwendig schien, Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, deren Structur genau bekannt war, der Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln aber unter sonst möglichst gleichen Bedingungen zu unterwerfen. Nur auf diese Weise konnte eine Basis gefunden werden, um bei Kohlenwasserstoffen dieser Reihe, deren Structur unbekannt ist, aus den Producten der Oxydation umgekehrt auf ihre Structur zu schließen. Aethylen, Propylen und Isobutylen sind die nächstliegenden und am leichtesten zugänglichen Kohlenwasserstoffe dieser Art.

Die Literatur über die Oxydation der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} ist eine sehr spärliche, lückenhafte, in vielen

*) Diese Annalen 186, 246.