

nach der Dampfdichte und Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_{12}$ zukommt.

Dieser Kohlenwasserstoff besitzt vom Aethylnaphtalin Fittig und Remsen's (Ann. Chem. Pharm. 79, 118), durchaus verschiedene Eigenschaften, erwies sich jedoch identisch mit dem Dimethylnaphtalin, welches Mono durch Einwirkung von Methyljodür auf das Glaser'sche Bibromnaphtalin erhalten hat. Es giebt nämlich eine bei 139° schmelzende, in orangefarbigen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, während das Aethylnaphtalinpikrat bei 98° schmilzt und citronengelbe, feine Nadeln darstellt, welche denen des Naphtalinpikrats sehr ähnlich sind. Lässt man einen grossen Ueberschuss von Brom auf das Dimethylnaphtalin einwirken, so erhält man ein über 228° schmelzendes, krystallisirtes Tribromderivat, $C_{12}H_9Br_3$; das entsprechende Tribromäthylaphtalin, auf ähnliche Weise erhalten, schmilzt bei 127° . Mono's Dimethylnaphtalin hat sich nach seinen physikalischen Eigenschaften und durch die Pikrinsäure- und Bromderivate als mit dem unsrigen durchaus identisch erwiesen. — Wenn man die santonige Säure über Zinkpulver destillirt, so erhält man eine gewisse Menge desselben Dimethylnaphtols, welches man beim Schmelzen des Baryhydrats erhält, überdies obiges Dimethylnaphtalin und Propylen-gas, welches durch Brom absorbtirt wurde. Offenbar sind Propylen und Dimethylnaphtol die ersten Zersetzungsprodukte der santonigen Säure, $C_{15}H_{20}O_3$; das Dimethylnaphtalin bildet sich weiter durch Reduktion des Dimethylnaphtols.

Im rohen Destillate findet sich ausserdem eine äusserst geringe Quantität einer bei 135 — 138° siedenden Flüssigkeit, von welcher die Dampfdichte bestimmt wurde; sie ist wahrscheinlich eines der Xylole.

Auf Betrachtungen über die Constitution des Santonins wollen wir uns vorläufig noch nicht einlassen.

Rom, Istituto chimico, im Juli 1880.

367. O. Hesse: Bemerkungen über die officinelle Chininprobe und über den Krystallwassergehalt des Chininsulfats.

(Eingegangen am 17. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die deutsche Pharmakopöe schreibt zur Prüfung des Chininsulfats vor, dass man 2 g von diesem Sulfat mit 20 ccm destillirten Wassers von 15° in geeigneter Weise extrahiren und 5 ccm der erhaltenen Lösung mit 7 ccm Salmiakgeist von $d = 0.96$ vermischen soll, wobei alsbald, oder kurze Zeit darauf eine völlig klare Flüssigkeit entsteht. Diese Probe, welche vor längerer Zeit von Kerner erfunden wurde,

habe ich wiederholt empfohlen, zuletzt in diesen Berichten X, 2154, wozu ich, wie ich glaube, damals allen Grund hatte.

Denn ich hatte gefunden, dass, wenn man Gemische von Chinin- und Cinchonidinsulfat, welche durch Vermischen der beiden, reinen Sulfate hergestellt wurden, nach dieser Vorschrift prüft, das Cinchonidinsulfat angezeigt wird, wenn davon mehr wie etwa 1 pCt. vorhanden ist. Eine kleinere Menge Cinchonidinsulfat, als die eben angegebene, liess sich allerdings auf solche Weise nicht nachweisen.

Neuerdings hat nun Kerner¹⁾ seine Probe so „erweitert“, dass mittelst derselben, wie Kerner glaubt, noch $\frac{1}{10}$ pCt. betragende Mengen Cinchonidinsulfat bestimmt werden können. Es geschieht dies in der Weise, dass man eine zur Lösung der ausgeschiedenen Alkaloide ungenügende Menge Salmiakgeist hinzufügt und nun die Menge des zur völligen Auflösung dieser Substanzen erforderlichen Salmiakgeistes volumetrisch bestimmt.

Diese Erweiterung dürfte indess werthlos sein, weil sich das Cinchonidin, frisch gefällt, leichter in Salmiakgeist löst, als Chinin. Späterhin erfolgt allerdings eine Ausscheidung von krystallisirtem Cinchonidin, während die ammoniakalische Chininlösung klar bleibt; wenigstens innerhalb der Zeitdauer von einigen Stunden.

Uebrigens habe ich schon vor zwei Jahren eine Eigenschaft an der officinellen Probe bemerkt, welche durchaus nicht derart ist, dass sie noch fernerhin brauchbar zu nennen wäre.

Ich muss hier einschalten, dass das Cinchonidinsulfat nicht in der Weise in das originale Chininsulfat gelangt, dass es demselben nachträglich beigemischt wird, sondern durch Krystallisation. Dabei nimmt es aber eine Form an, in welcher es der officinellen, oder Kerner'schen Probe mehr oder weniger entgeht, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Wir ersehen hieraus, dass das Fabrikat F bei dem eminenten Gehalt von 9.07—13.02 pCt. Cinchonidinsulfat die officinelle Chininprobe noch recht gut bestand. Etwas besser reagierte diese Probe bei E und D, jedoch nicht kräftig genug; denn in beiden Fällen hätten starke Niederschläge erhalten werden sollen.

Von Interesse dürfte daher noch die Bemerkung sein, dass die Präparate D bis F, meiner Chininprobe unterworfen, sofort eine starke Abscheidung von Cinchonidin gaben, woraus folgen würde, dass dieselben „wenigstens 3 pCt. Cinchonidinsulfat“ enthalten. Hingegen hielten die Präparate A bis C meine Probe, wenn auch Ac knapp, insofern sich in diesem Falle nach $1\frac{1}{2}$ Stunden einige Krystalle in der betreffenden Aetherschicht bildeten.

1) Archiv für Pharmacie, 216, 200.

Bezeichnung des Chininsulfats	Gehalt an Cinchonidinsulfat in pCt. ¹⁾	Verhalten zur officinellen Probe
A a	1.10	klare Lösung,
b	1.93	- -
c	2.27	- -
B	1.50	- -
C	1.90	- -
D	10.78	mässig starke Trübung,
E	9.66	sehr schwache Trübung,
F a	9.97	nach kurzer Zeit klare Lösung,
b	9.07	sogleich klare Lösung,
c	13.02	nach kurzer Zeit klare Lösung,
d	12.92	- - - - -

Da das Cinchonidinsulfat mit 13.7 pCt. = 6 H₂O und das Chininsulfat in seiner Verbindung mit diesem Salz, wie wir sie in dem käuflichen Chininsulfat annehmen müssen, anscheinend ebenfalls 6 Moleküle Wasser enthält, während das chemisch reine Chininsulfat mit 8 Molekülen = 16.17 pCt. Wasser krystallisiert, so folgt daraus, dass der Gehalt des Chininsulfats an Cinchonidinsulfat auf dessen procentischen Krystallwassergehalt zurückwirken muss. In der That findet man, dass, je reiner ein käufliches Chininsulfat ist, desto mehr sich dessen Wassergehalt der Zahl von 16.17 nähert, vorausgesetzt, dass dasselbe vollkommen trocken, dabei aber noch unverwittert ist. Allerdings trifft man im Handel selten ein noch unverwittertes und dabei reines, oder annähernd reines Chininsulfat an; meist ist der Krystallwassergehalt auf etwa 15.3 pCt. gesunken. In diesem Falle erkennt man jedoch die Verwitterung erst mit dem Mikroskop, während, wenn der Krystallwassergehalt noch weiter, etwa auf 14.4 pCt., gesunken ist, man dieselbe schon mit unbewaffnetem Auge, eventuell mit der Lupe erkennen kann. Auch Jörgensen ²⁾ fand Chininsulfat mit 14.4 pCt. Krystallwasser deutlich verwittert.

Ueberhaupt habe ich im Laufe von zwanzig Jahren, während dessen ich mich ganz speciell mit der Fabrikation von Chininsulfat befasse, niemals ein Sulfat bemerkt, das 14.4 pCt. Krystallwasser entsprechend der älteren Formel (C₂₀H₂₄N₂O₂)₂, SO₄H₂ + 7 H₂O enthielt und dabei unverwittert war.

¹⁾ Nach meiner optischen Probe bestimmt, welche demnächst an anderem Orte ausführlich beschrieben werden wird.

²⁾ Journal für praktische Chemie II, 14, 242.

Wenn daher neuerdings Kerner behauptet, dass gutes Sulfat des Handels im ganz frischen Zustande und sorgfältig vor Verwitterung geschützt zwischen 14.38—14.80 pCt. Krystallwasser enthalte, so kann dieses Resultat, welches derselbe vielfach erhalten haben will, nur dafür sprechen, dass das fragliche Salz einen bedenklichen Procentsatz von Cinchonidinsulfat enthielt. Im Allgemeinen ist dieser geringere Wassergehalt daher eine Mahnung für uns, das fragliche Sulfat auf Cinchonidin zu prüfen, was, wie ich glaube, am besten nach meiner Chininprobe geschehen kann.

Bisweilen trifft man im Handel ein sogenanntes gutes Sulfat an, das sogar stark verwittert ist und deshalb nur etwa 10—11 pCt. Krystallwasser enthält. Bei näherer Prüfung desselben findet man aber, dass dessen anscheinend grösserer Handelswerth in reichlichem Maasse durch das beigemengte Cinchonidinsulfat wieder ausgeglichen ist. Auch in diesem Falle dürfte es sich empfehlen, die sogenannten „Spuren“ von Cinchonidinsulfat, welche das fragliche Sulfat enthalten soll, mittelst meiner Probe zur Ansicht zu bringen.

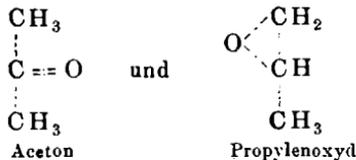
368. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die bekannten Untersuchungen von Landolt und von Gladstone und Dale ist gezeigt worden, dass isomere Verbindungen in der Regel identische Molekularrefraktion besitzen. Ich habe seither nachgewiesen¹⁾, dass dies mit grösserer oder geringerer Annäherung allgemein für die Körper der Fettreihe gilt, streng genommen aber nur für die eigentlichen gesättigten Isomeren unter ihnen, d. h. für solche, in denen keinerlei unmittelbare mehrfache Bindungen benachbarter Atome vorkommen.

Es ist z. B. mit Sicherheit vorauszusehen, dass die isomeren Fettkörper



¹⁾ Diese Berichte XII, 2135 und XIII, 1119; Ann. Chem. Pharm. 200, 139 und 203, 1.