

ser vollziehenden Modificirung der Moleküle. Dieselbe Erklärung gab im Jahre 1856 auch Hr. Dubrunfaut, der schon vor mir das veränderliche Drehungsvermögen des Stärkezuckers entdeckt hatte, und ihr schloss sich endlich auch Hr. Béchamp an, der anfangs die Erscheinung durch Austreten des Krystallwassers bedingt glaubte. Die im Vorstehenden nachgewiesene Existenz eines zweiten, wasserfreien und festen Milchzuckers mit veränderlichem Drehungsvermögen bestätigt des Weiteren die Richtigkeit meiner Ansicht, dass die Veränderungen des Drehungsvermögens und das Austreten des Krystallwassers nur Symptome der Modificirung sind.

Das Wesen und vornehmlich die Bildung dieser Modifikationen ist nicht in verschiedener Lagerung der die Moleküle bildenden Atome begründet, sondern durch Verschiedenheit der intramolekularen Bewegungen bedingt und wie andere chemische und physikalische Erscheinung nur dadurch zu erklären.

Lichterfelde, Haupt-Cadettenanstalt, November 1880.

#### 518. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 23. November.)

Ueber die vor nunmehr 2 Jahren von mir (diese Berichte XI, 1820) angekündigten Untersuchungen „über alkylirte Chinaalkaloide und über die Verbindungen der Chinabasen mit 2 Mol. Halogenalkylen“ habe ich es bis jetzt immer unterlassen zu berichten, weil es mir wünschenswerth schien, zugleich mit dieser Veröffentlichung auch wemöglich die Frage nach der Existenz des Homocinchonidins als besonderen Alkaloïds und nach seinen näheren Beziehungen zum Cinchonidin zu erledigen. — Obgleich ich dieser Frage besonders in Gemeinschaft mit den HH. Ulrich, Dannenbaum, Schäfer und Schenk ununterbrochen seit meiner ersten Mittheilung viel Sorgfalt gewidmet habe, bin ich doch zu einer vollständigen Beantwortung derselben noch nicht gelangt: Im Gegentheil haben mich unsere vielseitigen Untersuchungen gelehrt, dass eine definitive Erledigung derselben nicht so leicht und nicht so bald zu erwarten sein dürfte; und das ist auch der wesentliche Grund, der mich mit der Veröffentlichung unserer Untersuchungen nicht mehr länger zögern lässt. —

Um unsere im Einzelnen gemachten Erfahrungen in allgemeinen Zügen wiederzugeben, sei zunächst hervorgehoben, dass sich kein einziges, sei es als Cinchonidin-, sei es als Homocinchonidin- aus dem Handel bezogenes Präparat (und ich habe wohl so ziemlich aus allen bekannteren Bezugsquellen Präparate unter Händen gehabt)

als ein reines, einheitliches Alkaloïd repräsentirend herausgestellt hat. Schon durch einfache fraktionirte Fällung der Salzlösungen mit Ammoniak gelingt es in den meisten Fällen, eine ganze Reihe von verschiedene Schmelzpunkte ( $200^{\circ}$  —  $206^{\circ}$ , ja  $209^{\circ}$  C.) zeigenden Fraktionen zu erhalten, welche nach genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure zu Sulfaten führen, die beim Krystallisiren unter möglichst gleichen Umständen oft recht different aussehende Formen entwickeln. Und ebenso werden beim fraktionirten Krystallisiren der neutralen schwefelsauren Salze Fraktionen von mehr oder weniger verschiedenem Aussehen erhalten, aus welchen sich Basen abscheiden lassen, die auch wieder ähnliche Schmelzpunkts-Differenzen zeigen. — Wenn uns nun auch unsere Versuche gelehrt haben, dass sich dasselbe Präparat von neutralem Sulfat je nach der Concentration und der Temperatur der krystallisirenden Lösung in verschiedenen deutlichen Formen erhalten lässt, so ist doch auch andererseits nicht zu verkennen, dass die im Handel vorkommenden Sulfate zweierlei ganz verschiedene Krystallisationstypen zeigen, die auch bei den verschiedensten Umkrystallisationen immer wieder charakteristisch hervortreten, so lange keine Reinigungsprocesse damit verbunden werden. Eben die beiden Sulfatformen, nach denen Hr. Hesse Homocinchonidin und Cinchonidin unterschieden hat — nämlich a) ganz feine, dünne, sich zu einem fast gallertartig erscheinenden Filz vereinigende Nadeln, die zu einer hornartigen, undurchsichtigen Masse eintrocknen, und b) deutlich ausgebildete, durchsichtige Nadeln, die auch nach dem Trocknen eine lockere Masse einzelner, deutlich erkennbarer Kryställchen bilden. — Während sich aus den meisten käuflichen Sulfaten der Form b) (auch aus dem von Jobst bezogenen) durch geeignete Fraktionirung der Base leicht Salz in der Form a) erhalten liess, war dies mit einem mir von den HH. C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim zur Verfügung gestellten, sehr schönen Präparat nicht der Fall. Die aus dem letztern dargestellte Base zeigte auch nach fraktionirtem Fällen für die verschiedenen Fraktionen fast den gleichen Schmelzpunkt  $202^{\circ}$  —  $203^{\circ}$  C.; als aber dann das Salz mit einer verdünnten Lösung von Seignettesalz behandelt wurde, ergab das aus dem ungelösten Tartrat abgeschiedene Alkaloïd den Schmelzpunkt  $201^{\circ}$  C. und durch nochmalige Wiederholung dieser Reaktion wurde der Schmelzpunkt der Base auf  $200^{\circ}$  bis  $201^{\circ}$  C. herabgedrückt. Die Menge der hierbei in Form von weinsaurem Salz in Lösung gebliebenen Substanz war leider zu gering, um näher untersucht werden zu können.

Ein von Zimmer als reines Cinchonidin bezogenes Alkaloïd, das den Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  C. zeigte, lieferte als Sulfat wesentlich die

charakteristische Form a), während seine Analyse evident auf die Formel  $C_{20}H_{24}N_2O$  stimmt.

Das zu unsern Versuchen verwendete Sulfat der Form a), resp. die ihm zu Grunde liegende Base haben wir nur aus der Braunschweiger Chininfabrik durch die Güte des Hrn. Buchler bezogen; doch darf ich nicht unerwähnt lassen, dass auch Hr. Hesse die Güte hatte, mir einmal eine kleine Probe seines Homocinchonidins zukommen zu lassen, die eben genügte, die Identität desselben mit dem Buchler'schen Alkaloïd wahrscheinlich zu machen.

Dieses sogenannte Homocinchonidin zeigte, wie schon früher erwähnt, regelmässig den Schmelzpunkt von  $203^{\circ}$ — $205^{\circ}$  C., der aber durch vielfach wiederholtes Umkrystallisiren theils der Base selbst aus Alkohol, theils des schwefelsauren und salzsauren Salzes aus Wasser, bis auf  $209^{\circ}$ — $210^{\circ}$  C. gesteigert werden kann; und ich glaubte nun wirklich längere Zeit, in diesem Präparat (Schmp.  $209^{\circ}$ ) das ganz reine Alkaloïd, dessen Sulfat durch die Form a) charakterisirt ist, in Händen zu haben. Man braucht jedoch dasselbe nur an Weinsäure zu binden (durch Behandeln der neutralen Salze mit Seignettesalz), um es in 2 Theile zu zerlegen, nämlich einen Theil, dessen Tartrat in Wasser löslich ist und dessen Schmelzpunkt in verschiedenen Versuchen zwischen  $224^{\circ}$  und  $230^{\circ}$  C. differirend gefunden wurde, und in einen, ein fast unlösliches Tartrat liefernden Theil, welcher bei  $201^{\circ}$  C. schmilzt und nun ein in deutlichster Weise in den Formen b) krystallisirendes Sulfat bildet. Kann es hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen, dass den beiden Sulfatformen wesentlich ein und dasselbe Alkaloïd zu Grunde liegt, dass also im Cinchonidin und Homocinchonidin derselbe Körper nur im Zustand verschiedener Reinheit vorliegt, so ist andererseits die Frage nach den verunreinigenden Substanzen, durch welche die abweichenden Eigenschaften bedingt werden, in den einzelnen Fällen eine ungemein schwierig zu beantwortende, da nach unsern Erfahrungen in den verschiedenen käuflichen Cinchonidinpräparaten wesentlich verschiedene Verunreinigungen enthalten sind, die sich in ihrem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften — wie z. B. die Form des neutralen Sulfates, oder den Schmelzpunkt der freien Base u. s. w. — gegenseitig aufheben können. Man erhielt so, um ein von uns oft nachgewiesenes Beispiel anzuführen, aus dem neutralen Sulfat des bei  $209^{\circ}$  C. schmelzenden, sogenannten Homocinchonidins, welches für sich immer in der Form a) krystallisirt, leicht schöne, deutlich ausgebildete, breite Nadeln der Form b), wenn man der Lösung desselben einige Procente Chininsulfat zusetzt; und die aus diesen Krystallen abgeschiedene, unreinere Base schmilzt nun wieder bei  $204^{\circ}$ — $205^{\circ}$  C. Dazu kommt nun noch, dass in der That die Cin-

chonidinbase nicht immer die gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, sondern dass dieselbe bald der Formel:  $C_{19}H_{22}N_2O$ , bald der Formel:  $C_{20}H_{24}N_2O$ , je nach ihrer Abstammung (?) (ähnlich wie das auch beim Strychnin der Fall ist), zu entsprechen scheint, ohne dass mit dieser Zusammensetzungsdifferenz prägnante Unterschiede in den Eigenschaften verknüpft wären.

Nach alledem glaube ich, dass in die ganze Frage nur dadurch Klarheit gebracht werden kann, dass aus notorisch reinen, ihrer Herkunft nach genau definirbaren Rinden verschiedener Jahrgänge und verschiedener Gegenden hergestellte Präparate der chemischen Untersuchung zugänglich gemacht werden. Und da auf Veranlassung des Hrn. Schäfer —, der mich, wie die anderen oben genannten Herren, bei der wenig lohnenden, im Ganzen recht mühsamen Arbeit, deren Resultate im Obigen kurz angedeutet sind, mit dem aner kennenswerthesten Eifer unterstützte, — die Firma C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim sich in der entgegenkommendsten Weise bereit erklärt hat, mir das gewünschte Material zu liefern, so hoffe ich in einiger Zeit entscheidendere Mittheilung über diesen Gegenstand machen zu können.

Wenn ich demnach heute keinen Zweifel mehr darüber hegen kann, dass die, sei es als Cinchonidin, sei es als Homocinchonidin, von uns benutzten Alkaloide nicht rein waren, so stehe ich doch nicht an, im Folgenden die zum Theil schon vor längerer Zeit dargestellten und untersuchten Derivate derselben kurz zu beschreiben, zumal dieselben in Folge vielfacher Umkrystallisationen und sonstiger Operationen jedenfalls nur noch sehr wenig verunreinigt sein dürften und für sie höchstens noch kleine Correkturen für die Schmelzpunkte zu erwarten sind. Ich bezeichne das bisher für Homocinchonidin gehaltene Präparat, um seinem Ursprung Ausdruck zu geben, vorläufig noch als h-Cinchonidin.

#### 519. Ad. Claus und M. Dannenbaum: Aethylderivate des Cinchonidins.

(Eingegangen am 23. November.)

Das Alkaloid stammt aus Zimmer's Fabrik in Sachsenhausen und krystallisirt in grossen, derben Krystallen, die bei  $205^{\circ}$  schmelzen. Das neutrale Sulfat bildet die Formen a). Die Analyse der freien Base führt entschieden zur Formel  $C_{20}H_{24}N_2O$ .