

81. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Cinchonidins.

(Eingegangen am 15. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus meinen vor einiger Zeit in diesen Berichten (XIII, 2184 ff.) veröffentlichten Mittheilungen über das Cinchonidin und verschiedene Derivate desselben hat Hr. Hesse (diese Berichte XIV, 45) Veranlassung genommen, von Neuem auf seine Behauptung von der Existenz des Homocinchonidins als eines eigenen chemischen Individuums zurückzukommen. — Da in diesem Aufsatz des Hrn. Hesse von thatsächlichem Material nichts Neues enthalten ist, und gerade die Verschiedenheiten, welche zur Rechtfertigung der Unterscheidung von Cinchonidin und Homocinchonidin jetzt angeführt sind, eher geeignet sind, die entgegengesetzte Ansicht, wonach das letztere nur unreines Cinchonidin ist, zu stützen — so würde ich mir eine Berichtigung von Hesse's Aufstellungen erspart haben, wenn nicht einige, gegen mich persönlich gerichtete, Bemerkungen, die die Zuverlässigkeit meiner Angaben in Zweifel ziehen sollen, eine Zurechtweisung erheischten. —

Zunächst meint Hr. Hesse, meine Behauptung über die Natur des sogenannten Homocinchonidin könne auf die von ihm untersuchten Alkaloide keine Anwendung finden, weil er dieselben der Reinigung mittelst Weinsäure unterworfen hätte! Diese Argumentation muss ich als entschieden unrichtig bezeichnen: denn es gelingt, wie man sich leicht überzeugen kann, durchaus nicht in allen Fällen durch einmaliges Ueberführen in das Tartrat aus unreinen Cinchonidinpräparaten gleich reines Cinchonidin zu erhalten, vielmehr ist bei manchen, in den Handel kommenden Präparaten (und das sind eben die von Hesse als Homocinchonidin angesprochenen) eine mehrmalige Wiederholung dieses Processes und zwar mit heissen Lösungen nöthig, um gradatim den Schmelzpunkt der, als Tartrat ausgeschiedenen, Base von 205° bis auf 200° C. herabzudrücken! Ob die Reinigung durch Weinsäure leicht oder schwieriger vor sich geht, dafür ist zunächst die Natur der, das Cinchonidin begleitenden, Verunreinigungen — deren, wie ich schon früher hervorhob, in den verschiedenen Handelspräparaten sehr wesentlich verschiedene vorkommen — maassgebend, daneben ist aber, was ich gleichfalls schon früher betonte, noch in Betracht zu ziehen, dass diese verschiedenen Verunreinigungen, wenn sie neben einander vorkommen, sich in ihrer modificirenden Einwirkung auf Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit der Cinchonidinpräparate unter Umständen gegenseitig beeinflussen. — Gerade mit Rück-

sicht auf diese Verhältnisse, namentlich auf die Feststellung der Natur dieser, in mañchen käuflichen Cinchonidinsorten bald mehr bald weniger zahlreich mit einander vermischten, Verunreinigungen hatte ich in meiner Abhandlung gesagt, dass ich noch zu keiner vollständigen Beantwortung der mir gestellten Fragen gelangt sei: Und ich glaube das z. B. auf S. 2186 deutlich genug ausgesprochen zu haben! Dennoch sucht Hr. Hesse meine Worte so zu fassen, als ob ich gesagt hätte, über die Frage nach der Identität der dem sogenannten Homocinchonidin zu Grunde liegenden Base mit Cinchonidin sei ich noch nicht zu einem definitiven Abschluss gelangt! — Obgleich ich dann im Weitem (S. 2186) hervorgehoben hatte, dass die, durch gewisse Verunreinigungen bewirkte, Modificirung in der Form des Cinchonidinsulfats durch Zusatz von Chininsulfat wieder aufgehoben wird — führt dieses Hr. Hesse als ein neues Beleh- rungsmaterial gegen mich an, meint, ohne Berücksichtigung solcher Eigenthümlichkeiten müsse die exakte Beurtheilung dieses Gegenstandes auf ganz besondere Schwierigkeiten stossen und findet es danach begreiflich, dass ich, eben weil mir die Kenntniss dieser — doch von mir selbst angegebenen! — Thatsache fehle, zu keiner vollständigen Erledigung gelangt sei! dass Hr. Hesse als Argument gegen meine Beobachtung auch den Umstand durchblicken lässt, dass ich noch nicht so lange, als er, an den China- alkaloiden studire, das ist doch zu naiv, als dass es einer weitem Bemerkung dazu bedürfte! —

Zu den besonders wichtigen Eigenthümlichkeiten, ohne deren Berücksichtigung..., rechnet Hr. Hesse auf das Verhalten eines, gewisse Mengen Cinchonin enthaltenden, Cinchonidinsulfats; ich muss gestehen, mir scheint gerade dieser Fall einer der allereinfachsten zu sein: denn dass ein solches Gemisch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Tartrate leicht getrennt werden kann, ist längst bekannt, und dass unter Umständen der Schmelzpunkt desselben bei 209° C. liegen kann, ist ebenfalls leicht verständlich: Einen nennenswerthen Einfluss auf die Krystallform des Cinchonidinsulfats üben aber geringe Mengen von Cinchoninsulfat — wie man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann — nicht aus, und wenn grössere Mengen Cinchoninsulfat beigemischt sind, so krystallisiren diese in, mit blossem Auge wahrnehmbaren, Sonderkrystallen für sich! Ebenso wenig vermag ein Cinchoninsulfatzusatz die modificirten Krystallformen eines sonstverunreinigten Cinchonidinsulfats zu beeinflussen, wie das für Chininsulfatzusatz nachgewiesen ist. —

Weiter (S. 47) will Hr. Hesse meine Angabe, dass einem früher (vor 2—2½ Jahren) aus der Zimmer'schen Fabrik bezogenen Cin-

chonidin nach unseren Analysen die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zukommt, durch die Mittheilung widerlegen, dass später Hr. Kerner ein, aus der gleichen Fabrik stammendes, Alkaloïd für Homocinchonidin erklärt hat und dass dasselbe daher nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt sein müsse! An diese Widerlegung wird Hr. Hesse bei ruhiger Ueberlegung selbst nicht glauben können! Denn wo hat er in meiner Abhandlung gelesen, dass allen aus dieser Fabrik stammenden Cinchonidinpräparaten die Base mit der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zu Grunde liege? Oder wer hat ihm gesagt, dass alle seit mehreren Jahren dort hergestellten Cinchonidinpräparate identisch sind? Und wohin endlich soll diese Logik des Hrn. Hesse der Thatsache gegenüber führen, dass in neuerer Zeit dieselbe Fabrik ein Cinchonidinsulfat liefert, dessen Base bei $201^{\circ} C.$ schmilzt?!

Das von Hrn. Buchler seit einigen Jahren uns unter der Bezeichnung „Homocinchonidin“ gelieferte Alkaloïd, das in der Braunschweiger Fabrik schon seit lange fast genau so, wie jüngst von Hrn. Hesse (Ann. 205, 205) die Darstellung des Homocinchonidins vorgeschrieben ist, dargestellt wird, muss jetzt, nachdem ich seinen Schmelzpunkt auf $200^{\circ} C.$ bringen konnte, Hr. Hesse selbst als ein nicht ganz reines oder, wie er sagt, „im wesentlichen“ Cinchonidin anerkennen. Allein dieses gezwungene Zugeständniss fasst er in eine Form, die der Sache ferner Stehenden den Eindruck machen muss, als ob Hr. Hesse damit eine neue Berichtigung gegen mich vorbrächte und sich nicht lediglich der von mir ausgesprochenen Ansicht fügte! Mit dieser Erklärung des Hrn. Hesse aber muss, ganz abgesehen von der Form derselben, für Jeden, der das Buchler'sche Präparat einmal unter Händen gehabt hat, die ganze Frage erledigt sein; denn vergleicht man dasselbe mit dem, was zu verschiedenen Zeiten von Hrn. Hesse zur Charakterisirung des sogenannten Homocinchonidin angegeben ist, so findet man es in allen Punkten damit vollkommen übereinstimmend bis auf die neuerdings von mir nachgewiesene Inconstanz des Schmelzpunktes von $205^{\circ} C.$, und wenn Hr. Hesse so freundlich sein will, sein vermeintliches Homocinchonidin der Reinigung durch Weinsäure mehrmals zu unterwerfen — namentlich in der Art, dass die Seignette- und Cinchonidinsalzlösungen heiss vermischt und die auskrystallisirten Tartrate jedesmal mit wenig Wasser ausgekocht oder aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden —, so wird er das Alkaloïd schliesslich auch mit dem Schmelzpunkt $200^{\circ} C.$ erhalten. Ganz ähnlich verhält es sich mit der von mir und Dannenbaum verarbeiteten Base: $C_{20}H_{24}N_2O$. Auch deren Schmelzpunkt bleibt beim Reinigen nicht constant bei $205^{\circ} C.$, und wenn Hr. Walter, der den kleinen, von unserer Untersuchung übriggebliebenen Rest in dieser Richtung unter-

sucht hat, bis jetzt den Schmelzpunkt nicht weiter als auf 202° C. bringen konnte, so wird auch diese Thatsache schon genügen, die neueste von Hrn. Hesse gewählte Version, wonach nun dieses Alkaloid Homocinchonidin sein soll, auf ihren wahren Werth zurückzuführen. —

Was endlich die These 4) des Hrn. Hesse, „dass die durch Erhitzen von Cinchonidinsalzen mit Anilin gebildete Base wahrscheinlich weder Phenylhomocinchonidin noch Phenylcinchonidin sei“, anbetrifft, so wird derselbe nach der gleichzeitig mit seinem Aufsatz von mir und Bottler veröffentlichten Mittheilung „Ueber Toluylchinine“ (diese Berichte XIV, 82) eingesehen haben, wie überflüssig seine Kritik war. Nur auf Zweierlei möchte ich Hrn. Hesse aufmerksam zu machen nicht unterlassen: Nämlich einmal darauf, dass es doch wohl ein Unterschied ist, ob man ein Cinchonidinsalz für sich allein oder zugleich mit einer reagirenden Substanz, wie in diesem Fall Anilin, erhitzt — und zweitens darauf, dass es für die Nachweisung der Thatsache, dass die Chinaalkaloide — abweichend von andern tertiären Basen — beim Erhitzen ihrer Salze mit primären Basen der Umsetzung unter Ammoniakentwicklung fähig sind, gleichgültig ist, ob dabei zugleich die Umwandlung in eine unkrystallinische Modification vor sich geht. Dass die erhaltenen neuen Basen die Zusammensetzung von phenylirtem Cinchonidin, resp. von toluylirten Chininen haben, das nachzuweisen war die Hauptsache. Nun und das haben die angeführten Analysen wohl zur Genüge geleistet! — Und wenn diese neuen Basen, was ich gern zugeben will, auch vielleicht richtiger als „Phenylcinchonicin“ und „Toluylchinècin“ bezeichnet werden, so ist das doch für die wesentliche Bedeutung der nachgewiesenen Thatsache so gut wie irrelevant, zumal von Hrn. Skraup (Ann. 201, 333) durch die Oxydation des Cinchonicins nachgewiesen ist, dass diese unkrystallisirbaren Modificationen den krystallisirten Chinaalkaloïden in Betreff der Funktionen der Stickstoffatome sehr nahe stehen. — Um in letzterer Beziehung — das darf ich wohl hier anführen — weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, lasse ich eben verschiedene Jodalkylverbindungen des Cinchonicins und Chinicins darstellen, deren Umsetzungen mit Kali u. s. w. dann weiter studirt werden sollen.

Freiburg i. B., den 12. Februar 1881.