

Die Zusammensetzung stimmt nahe zu einem Gemische von 4 Molekülen thioglykolsaurem Blei auf 1 Molekül bleithioglykolsaures Blei, welches 57.4 pCt. Blei und 15.6 pCt. Schwefel verlangt.

Trotz dieser Annäherung an unsere früheren Resultate neigen auch wir uns der Ansicht Claësson's zu, dass das normale Bleisalz der Thioglykolsäure das bleithioglykolsaure Blei ist, und dass die Existenz des reinen Bleisalzes ($C_2H_3SO_2$), Pb der Thioglykolsäure durch unsere Analyse noch nicht als feststehend betrachtet werden kann. Wir haben uns nämlich überzeugt, dass sich die Thioglykolsäure beim Stehen ihrer wässerigen Lösung oder der Lösung ihres Baryumsalzes ziemlich schnell zersetzt und dass hierbei sowohl alkoholfällbares Baryt, als schwerlösliche Bleisalze liefernde Produkte entstehen, die bei dem zuletzt beschriebenen, früher angewendeten Verfahren mit dem Thioglykolat zugleich ausfallen mussten. Eine solche Verunreinigung unseres Bleisalzes erscheint um so wahrscheinlicher, als bei dessen Darstellung auf diese leichte Zersetzlichkeit der Thioglykolsäure wohl nicht genügende Rücksicht genommen war.

236. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Cinchotin und Hydrocinchonidin.

(Eingegangen am 25. Mai.)

In unserer ersten Mittheilung über das Cinchotin¹⁾ haben wir die Frage nach dem Ursprung desselben unentschieden gelassen, weil es uns vor Allem nothwendig erschien, durch ein eingehendes Studium der Salze dieses noch verhältnissmässig wenig bekannten Alkaloïds diejenige Form ausfindig zu machen, die sich am meisten vom entsprechenden Cinchoninsalz unterscheidet, und daher für eine Trennung beider Alkaloïde am besten eignet. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung hat sich nun das Sulfat unter den 12 bisher von uns in dieser Richtung genauer studirten Salzen als dasjenige erwiesen, was noch am ehesten eine Trennung beider Alkaloïde zulässt; auch haben wir bei künstlich hergestellten Mischungen der beiden Salze eine wenigstens annähernde Trennung durch fraktionirte Krystallisation erreichen können.

An der Hand dieser Erfahrung haben wir dann versucht, das Cinchotinsulfat sowohl aus käuflichem Cinchoninsulfat wie auch aus den allerletzten schwarzen Mutterlaugen seiner fabrikmässigen Dar-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 436.

stellung durch fraktionierte Krystallisation abzuschneiden, und sind zu dem Resultate gelangt, dass das Cinchotin nicht in diesen Produkten vorhanden ist, sondern unzweifelhaft erst bei der Oxydation des Cinchonins mit Kaliumpermanganat gebildet wird.

Ehe wir auf die bezüglichen Versuche eingehen, schicken wir die Beschreibung von 4 weiteren Cinchotinsalzen voraus und stellen die Löslichkeitsverhältnisse der bis jetzt untersuchten Cinchotinsalze mit denen der entsprechenden Cinchoninsalze vergleichend zusammen.

Oxalat, $2(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$. Nach Caventou und Willm¹⁾ enthält das Salz 3 Moleküle Krystallwasser, was 7.34 pCt. entsprechen würde. 1 Molekül verlangt 2.57 pCt., wir fanden 3.17 pCt. Man stellt es durch Neutralisation der reinen Base mit siedender wässriger Oxalsäurelösung dar; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung erhält man es gewöhnlich in drusig angeordneten Krystallaggregaten, während man eine schönere Krystallisation in weichen Nadeln durch Verdunstung der wässrigen Lösung über Schwefelsäure bekommt.

Bitartrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Aus der Auflösung der Base in der berechneten Menge Weinsäurelösung krystallisiren beim Erkalten reichlich Krystallnadeln, welche in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslich sind. (Berechnet für 4 Moleküle Wasser 13.89 pCt.; gefunden 13.9 pCt.)

Hydrojodat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HJ + H_2O$. Aus den erwärmten Mutterlaugen des Sulfats oder Hydrochlorats erhält man nach Zusatz von wässriger concentrirter Jodkaliumlösung beim Erkalten Krystallnadeln der genannten Verbindung, welche sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen lassen. (Ber. für 1 Molekül Krystallwasser 4.07 pCt.; gef. 4.30 pCt.)

Benzoat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_7H_6O_2$. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser; man stellt sie am bequemsten durch Vermischen der stark erwärmten wässrigen Mutterlaugen der leicht löslichen Cinchotinverbindungen mit benzoëssaurer Natronlösung dar. Die erhaltenen Krystalle, einmal aus kochendem Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt, liefern das genannte Salz in leichten weissen Nadelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

¹⁾ Bullet. Soc. chim. 1869, p. 217.

Löslichkeitstabelle.

	Cinchotin	Temperatur	Cinchonin ¹⁾	Temperatur
Sulfat . .	1 Theil kryst. Salz in 30.5 Theilen Wasser	13° C.	1 Theil kryst. Salz in 65.5 Theilen Wasser	13° C.
Tartrat . .	1 Theil kryst. Salz in 56.8 Theilen Wasser	16° -	1 Theil kryst. Salz in 33.0 Theilen Wasser	16° -
Bitartrat. . .	1 Theil kryst. Salz in 78.0 Theilen Wasser	16° -	1 Theil kryst. Salz in 101.0 Theilen Wasser	16° -
Oxalat . .	1 Theil kryst. Salz in 86.0 Theilen Wasser	10° -	1 Theil kryst. Salz in 104.0 Theilen Wasser	10° -
Hydrochlorat	1 Theil kryst. Salz in 47.2 Theilen Wasser	10° -	1 Theil kryst. Salz in 24.0 Theilen Wasser	10° -

Eine grössere Menge Cinchoninsulfat wurde durch wiederholtes systematisches Umkrystallisiren in 7 Fraktionen zerlegt und die einzelnen Fraktionen unter genau gleichen Bedingungen (gleicher Concentration, gleich langsamen Zutropfens der Oxydationsflüssigkeit und gleicher Temperatur von 2—5° C.) der Oxydation mit Chamäleonlösung (4 pCt.) unterworfen, und es ergab sich dabei 1) dass der Verbrauch an Kaliumpermanganat für die einzelnen Fraktionen nahezu gleich, und 2) dass auch die Ausbeute an Cinchotin sehr nahe dieselbe war.

In ähnlicher Weise wurden die letzten Laugen, wie sie bei der Cinchoninsulfatbereitung erhalten werden und in denen sich das löslichere Cinchotinsulfat hätte anreichern müssen, verarbeitet. Man stellte daraus durch Fällung mit Soda, Behandlung mit Aether (der amorphe Basen und Farbstoffe entzieht) und Neutralisation des Präcipitats mit Schwefelsäure eine ganze Reihe von Fraktionen dar, die nebeneinander unter ganz gleichen Bedingungen (siehe oben) der Einwirkung des Kaliumpermanganats bis zur Sättigung ausgesetzt wurden. Auch hier wurde für die einzelnen Fraktionen dieselbe oder sehr annähernd die gleiche Menge Kaliumpermanganat verbraucht, und andererseits fast gleiche Ausbeute an Cinchotin erhalten.

Wenn es hiernach schon mehr als unwahrscheinlich war, dass das Cinchotinsulfat fertig gebildet im Cinchoninsulfat enthalten sein sollte, so haben wir es doch nicht unterlassen wollen, auch den von Skraup ²⁾ eingeschlagenen Weg, das Cinchonin des Handels, nach

¹⁾ cf. N. Hdwb. f. Chem. Bd. II, p. 716.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 362.

Ueberführung in das neutrale Tartrat, durch fraktionirte Krystallisation in verschiedene Fraktionen zu zerlegen, ebenfalls zu betreten, obgleich die von uns für die Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Salze erhaltenen Resultate uns schon a priori die Ueberzeugung aufdrängen mussten, dass die bezüglichen Resultate von Skraup unmöglich richtig sein konnten. In der That wurde auch hier aus den einzelnen Fraktionen, nach Ueberführung in Sulfate, bei der Oxydation sehr nahe gleiche Ausbeute an Cinchotinsulfat erhalten, vorausgesetzt, dass die Bedingungen der Oxydation genau die gleichen waren. Die Ausbeute betrug bei allen unseren Versuchen für die verschiedensten Fraktionen verschiedener Abstammung ziemlich genau 10 pCt.

Nach all' diesen vergeblichen Versuchen durch fraktionirte Krystallisation von Cinchotin liefernden Cinchoninsalzen durch systematisches Umkrystallisiren eine Anreicherung des Cinchotins in irgend einer Fraktion herbeizuführen, war es noch nöthig den Nachweis zu liefern, dass künstlich bereitete Mischungen beider Körper durch blosse Krystallisation auch wieder zerlegt werden können. 180.0 g Cinchoninsulfat wurden in der gerade genügenden Menge siedenden Wassers gelöst, und unter Umrühren erkalten lassen. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen noch zweimal Krystalle abgeschieden, und die letzte Mutterlauge, die inklusive etwas Waschwasser 600 ccm betrug, lieferte nach vorsichtigem Eintrocknen 14.0 g Sulfat, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter den oben angegebenen Bedingungen 4.0 g reines, aus Weingeist umkrystallisirtes Cinchotin = 6.12 g, Sulfat = 43.7 pCt. des zur Oxydation verwendeten Materials lieferten.

Wenn es nun auch jetzt, wie bereits Hesse ¹⁾ richtig annahm, unzweifelhaft festgestellt ist, dass das Cinchotin ein Umsetzungsprodukt des Cinchonins darstellt, so ist andererseits die eigentliche Bildung jenes Körpers, d. h. die Natur der Reaction, durch die er aus dem Cinchonin bei Einwirkung eines Oxydationsmittels hervorgeht, vor der Hand ganz unverständlich; und wollen wir natürlich auch gar nicht versuchen, diese Bildung durch eine Gleichung auszudrücken, bevor es uns nicht gelungen sein wird, die verschiedenen gleichzeitig entstehenden Nebenprodukte in Bezug auf Qualität und Quantität zu bestimmen.

Bei der ausgeprägten Verwandtschaft und Aehnlichkeit, die zwischen Cinchonin und Cinchonidin besteht, musste es immerhin auffallend erscheinen, dass die erstere Base dem übermangansaurigen Kali gegen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 217.

über ein so ganz isolirt stehendes und vom Cinchonidin abweichendes Verhalten zeigt, und es hat die durch die bisherigen Versuche gebotene Annahme dieses letzteren auch offenbar die Chemiker in der Ansicht bestärkt, dass Cinchotin bereits im Cinchonin präexistiren müsse.

Wir haben chemisch reines Cinchonidinsulfat unter denselben Bedingungen, unter denen aus Cinchonin das Cinchotin erhalten wird, ebenfalls der Oxydation unterworfen und dabei die Erfahrung gemacht, dass neben Cinchotenidin ebenfalls ein Alkaloïd erzeugt wird, welches zum Cinchonidin offenbar in demselben Verhältniss steht wie Cinchotin zum Cinchonin.

Dieses neue, von uns erhaltene Alkaloïd, für das wir einstweilen den Namen Hydrocinchonidin vorschlagen, ist im Allgemeinen dem Cinchonidin in Eigenschaften und Salzen sehr ähnlich, unterscheidet sich von demselben aber scharf sowohl durch seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat, als auch durch den höher liegenden Schmelzpunkt, welchen wir zu 225° bestimmt haben. In der Krystallform (kurze, feine Nadelchen) nähert es sich aber dem Cinchotin, von dem es sich wieder durch seine grössere Löslichkeit in Weingeist, sowie durch abweichendes optisches Verhalten (linksdrehend) bestimmt unterscheidet. In Aether ist der Körper sehr schwer löslich. Von Salzen haben wir bis jetzt das Platindoppelsalz, sowie das Sulfat untersucht. Das Sulfat enthält 6 Moleküle Krystallwasser (berechnet 13.54 pCt.; gef. 14.01 pCt.); das Platindoppelsalz lieferte 27.20 pCt. Platin, während die Formel $C_{19}H_{24}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ 27.53 pCt. verlangt. Das Tartrat und das Sulfoeyanat sind relativ schwer löslich.

Wir hoffen bald eine detaillirtere Beschreibung dieser Base und ihrer Salze liefern zu können und verschieben bis dahin auch die Beschreibung des schön krystallisirten Produkts, welches uns die Einwirkung von Brom auf Cinchotin geliefert hat.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, 21. Mai 1881.

237. Peter Claësson: Ueber Arabinose.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Laut einer neulichst von Hrn. H. Kiliiani¹⁾ über den krystallisirbaren Zucker aus Gummi arabicum erschienenen Abhandlung gelangt der Verfasser zu dem Resultate, dass dieser Zucker, von Scheibler

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2304.