

abermals betont; wenn das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. In diesem Falle ist die Form der Gleichung ( $\beta$ )

$$(\bar{R})'(\bar{R})' = \text{konst.},$$

infolgedessen unsere Gleichung ( $\alpha$ )

$$(\bar{R})(\bar{R}) = \text{konst.} \dots \dots \dots \text{(III).}$$

Die unter I—III abgeleiteten Gleichungen erfordern eine sehr genaue Bestimmung kleiner Konzentrationen; daher erwies sich das traubensaure Methyl für diese Versuche nicht geeignet, weil das weinsaure Methyl ein viel zu geringes Drehungsvermögen besitzt, als daß sich kleine Konzentrationen desselben durch Drehung der Polarisations-ebene genau messen lassen könnten. Ein passendes Versuchsmaterial konnte ich leider vorläufig nicht finden. Das Aufsuchen eines passenden Körpers ist erschwert durch die vielen Anforderungen, die an ihn zu stellen sind. Denn es ist notwendig, daß der Racemkörper niedriger schmilzt, als das Lösungsmittel, in dem er nur wenig löslich sein darf, siedet; ferner muß sich der Racemkörper rein darstellen und in verdünnter Lösung leicht bestimmen lassen.

Zusammenfassung. Der Temperaturkoeffizient der Molekular-Oberflächenenergie und die Verdampfungswärme des traubensauren Methyls stimmte mit den entsprechenden Werten des weinsauren Methyls überein. Dieser Umstand dient uns als Beweis dafür, daß das traubensaure Methyl bei der angewandten Temperatur in seine aktiven Komponenten dissoziiert ist. Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit führen bei dieser Frage zu keinem entscheidenden Resultat.

Diese Versuche wurden auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Nernst im Physikalisch-chemischen Institut der Berliner Universität ausgeführt; dafür und für die wertvollen Ratschläge sage ich ihm meinen besten Dank. Auch Hrn. Prof. Marckwald bin ich wegen der freundlichen Unterstützung zu Dank verpflichtet.

**184. P. Rabe: Bemerkungen zur Mitteilung von H. C. Biddle:  
Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin  
in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 4. April 1912.)

Im November 1910 zeigte ich, daß die von Pasteur entdeckte und von v. Miller und Rohde eingehender studierte Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin (Cinchotoxin) auch eine Bedeutung für Probleme der allgemeinen Chemie besitzt<sup>1)</sup>, Denn ihre Geschwindigkeit

<sup>1)</sup> B. 43, 3308 [1910]. Eingegangen am 14. November 1910.

wird in ganz eigenartiger Weise durch Säuren »katalytisch« beeinflusst; sie steigt nämlich nicht, wie bei der Inversion des Rohrzuckers oder bei der Verseifung des Essigsäuremethylesters, sondern fällt mit der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren.

Nach mehr als einem Jahre nimmt Hr. Biddle<sup>1)</sup> die Priorität dieser Erkenntnis für sich in Anspruch. Ich hätte

»scheinbar nicht bemerkt, daß dieselbe Beobachtung in einer der 42. allgemeinen Versammlung der »American Chemical Society« zu San Francisco am 15. Juli 1910 vorgelegten Mitteilung über »The Conversion of Quinine (or Cinchonine) into Quinotoxine (or Cinchotoxine)« von mir (Biddle) gemacht worden ist. Ein Auszug aus meiner Mitteilung findet sich in »Science« Bd. 32, S. 486 (vom 7. Oktober 1910] abgedruckt. Diese Beobachtung wurde also vier Monate früher von mir bekannt gegeben, als von Rabe.«

Hierauf habe ich zu erwidern:

1. Daß Hr. Biddle über die Aufklärung der sogenannten »Chininvergiftung« arbeitet, ist mir erst durch seinen Angriff in diesen Berichten bekannt geworden. Bis dahin konnte man es weder aus dem Chemischen Zentralblatt, noch aus der Cöthener Chemiker-Zeitung entnehmen.

2. Hr. Biddle hat anfangs eine andere Auffassung als ich vertreten. Da die »Science« nicht leicht zugänglich ist<sup>2)</sup>, so zitiere ich den Auszug seiner früheren Mitteilung wörtlich:

»As a possible explanation of the occasional toxicity of the chinchona alkaloids, it is found that the formation of quinotoxine from quinine (so cinchotoxine from cinchonine) is determined largely by the action of certain organic acids as catalytic agents. In the presence of mineral acids at 100°, quinine shows no conversion to quinotoxine; while in the presence of many organic acids, partial conversion is effected in a few hours at temperatures as low as 30—35°, and appreciable conversion is shown on longer standing even at room temperature (18°). It consequently appears that under suitable conditions quinine may give rise to quinotoxine in the human system.

The reaction is of additional interest as presenting a case of catalysis by acids in which the change is apparently not affected by the hydrogen ion of the acid present.«

Hier werden also die Säuren nicht nach ihrer Dissoziationskonstante geordnet, sondern ganz unbestimmt gewisse organische Säuren Mineralsäuren gegenüber gestellt. Und zum Schluß heißt es ausdrücklich, daß die Umlagerung der Chinaalkaloide nicht durch das Wasserstoffion der gegenwärtigen Säure beeinflusst wird.

<sup>1)</sup> B. 45, 526 [1912]. Eingegangen am 1. Februar 1912.

<sup>2)</sup> Ich habe mir die betreffende Nummer erst von Hrn. Biddle zuschicken lassen müssen.

Seitdem hat Biddle seine Ansicht geändert. Denn nunmehr schreibt er<sup>1)</sup>:

»Die Geschwindigkeit der Umlagerung dieser Alkaloide steigt, wenn die Dissoziationskonstanten der angewandten Säuren sich vermindern«.

Schließlich möchte ich bei dieser Gelegenheit Hrn. Biddle noch darauf hinweisen, daß die von ihm untersuchte Veränderung<sup>2)</sup> der Salzlösungen von Cinchonin und Chinin im Sonnenlicht schon von Pasteur<sup>3)</sup> im Jahre 1853 beobachtet und erklärt wurde.

### 185. E. Wedekind und F. Paschke: Berichtigung zu unserer Arbeit über das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform<sup>4)</sup>.

(Eingegangen am 27. April 1912.)

Unseren kryoskopischen Messungen über die Assoziationserscheinungen quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform hatten wir die von P. Walden<sup>5)</sup> dem einen von uns privatim mitgeteilte Gefrierkonstante  $K = 151$  zugrunde gelegt. Hr. Prof. G. Bruni-Padua hatte nun die Freundlichkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß die Gefrierkonstante des Bromoforms schon vor längerer Zeit von Ampola und Manuelli zu 144 bestimmt<sup>6)</sup> wurde, und daß er diese Zahl durch neuere Messungen an sieben, in allen Medien sich normal verhaltenden Verbindungen bestätigen konnte. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß der Wert 151 durch einen konstanten Rechenfehler entstanden ist, den der betreffende Schüler Waldens seinerzeit gemacht hat<sup>7)</sup>.

Wir haben daher unsere Zahlen unter Benutzung der Konstante  $K = 144$  umgerechnet; die neuen Werte sind die folgenden:

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid,  
( $C_{17}H_{22}NBr$ )<sub>2</sub>. Ber. M 640. Gef. M 672.6 (704.8).

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid,  
( $C_{17}H_{20}NBr$ )<sub>2</sub>. Ber. M 636. Gef. M 734.5 (765.1).

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid,  
( $C_{17}H_{22}NJ$ )<sub>2</sub>. Ber. M 733.6. Gef. M 750.3 (786).

<sup>1)</sup> B. 45, 527 [1912].    <sup>2)</sup> B. 45, 528 [1912].    <sup>3)</sup> C. r. 37, 114 [1853].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 44, 3072 [1911].

<sup>5)</sup> Schon vor ca. 6 Jahren empfahl Hr. Prof. Walden Bromoform als kryoskopisches Lösungsmittel; vergl. Z. El. Ch. 12, 515 [1906].

<sup>6)</sup> Vergl. G. 25, II, 91 [1895].

<sup>7)</sup> Später hat auch Walden die Konstante 144 für kryoskopische Untersuchungen benutzt, vergl. Z. a. Ch. 68, 313 [1910].