

Über die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidin und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation

von

Carl A. Schuster,

mag. pharm.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 1 Tafel und 1 Tabelle.)

Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

In neuerer Zeit hat Lippich in Prag einen Polarisationsapparat¹ construirt, der die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens mit sehr grosser Schärfe gestattet. Da es gewiss wünschenswerth ist, ältere, mit Hilfe weniger genauer Apparate ausgeführte Bestimmungen zu wiederholen und zu prüfen, so habe ich dies beim Cinchonidin und mehreren seiner Salze gethan und habe auch einige bisher nicht bekannte Salze desselben untersucht.

Es lag mir vor Allem daran, mit möglichster Genauigkeit festzustellen, welchen Einfluss verschiedene Lösungsmittel auf die optische Activität ausüben und wie bei gleichem Lösungsmittel das Drehungsvermögen sich ändert, wenn die optisch active Base mit verschiedenen Säuren verbunden ist.

Eine solche Untersuchung ist überhaupt dann nur möglich, wenn alle die zur Untersuchung gelangenden Substanzen in den in Betracht kommenden Mitteln genügend leicht löslich sind; diese Bedingungen sind nur schwierig aufzufinden, wenn man gleichzeitig eine gewisse Beständigkeit der Salze verlangt.

¹ Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Februar 1882, Mai 1885, Juli 1890.

Aus diesem Grunde wurde das Cinchonidin und seine Salze gewählt, welches, wenn auch nicht alle, so doch die meisten Bedingungen erfüllt und leicht zu beschaffen ist.

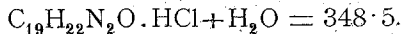
Da bei derartigen Untersuchungen die Reinheit des benützten Materials von Wichtigkeit ist, glaube ich auch den präparativen Theil meiner Untersuchung im Wesentlichen beschreiben zu müssen, sowie jene Bestimmungen, durch welche ich den jeweiligen Gehalt an Krystallwasser ermittelte.

Darstellung und Reinigung des Cinchonidin und seiner Salze.

Es sei im Vorhinein bemerkt, dass beim Trocknen der einzelnen Krystallisationen Filtrirpapier durchwegs vermieden worden ist und die scharf abgesaugten Krystalle stets auf flachen Schalen ausgebreitet, lose bedeckt, getrocknet wurden. Denn nur so konnten lästige Trübungen vermieden werden, welche sonst die Bestimmung des Drehungsvermögens sehr erschwerten. Um mir aber Rechenschaft darüber zu geben, ob nicht etwa die Salze beim Trocknen an der Luft, das etwa drei Tage dauerte, an Krystallwasser einbüßen, habe ich sofort nach der Darstellung der Salze eine Probe zwischen Filtrirpapier abgepresst und hiemit die Analysen gemacht. Dann analysirte ich auch stets die Salze nach dem Einfüllen ins Pulverglas, wobei ich sie aber nicht zwischen Filtrirpapier abpresste, und verglich die Resultate beider Analysen.

Krystallwasserfreie Substanzen zu verwenden erwies sich als unmöglich, da manche derselben beim Trocknen bei höherer Temperatur, ja zum Theil schon im Vacuum Zersetzung erleiden

Neutrales Cinchonidinchlorhydrat



Von Zimmer in Frankfurt bezogenes Alkaloid wurde in Wasser fein zertheilt, unter Kochen mit stark verdünnter Salzsäure neutralisirt, dann bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und erkalten gelassen. Die sich abscheidenden, grossen, gut ausgebildeten Krystalle wurden durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

0·5276 g Salz verloren bei 120° 0·0275 g H₂O.

	Berechnet für Ci.HCl+H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	5·16%	5·21%

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·4394 g Salz verloren bei 120° 0·0227 g H₂O.

	Berechnet für Ci.HCl+H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	5·16%	5·17%

Das Salz veränderte sich demnach an der Luft nicht.

Eine Wasserbestimmung über Schwefelsäure im Vacuum ergab folgende Resultate:

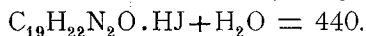
0·3072 g Salz verloren 0·006 g H₂O = 1·95%.

Es verliert also bloss etwa ein Drittel seines Wassergehaltes.

Löslichkeitsbestimmungen bei 18°5:

Dieselben wurden bei den drei Halogensalzen des Cinchonidin in der Art ausgeführt, dass die fein zerriebene Substanz in einer Eprouvette mit einer zur völligen Lösung des Salzes ungenügenden Menge Lösungsmittel übergossen, dann 48 Stunden gut zugestöpselt unter öfterem Umschütteln in einem Thermostat bei 18°5 stehen gelassen, dann filtrirt und vom Filtrat eine gemessene Menge mit Silberlösung titrirt wurde.

Wasser: Gesättigte Lösung ... 12 cm³ $\frac{1}{20}$ Silberlösung 24 cm³Es lösen sich in 12 cm³: 0·4182 g,in 100 cm³: 3·48 g.Alkohol 99·75 Vol. %: Gesättigte Lösung 3 cm³, $\frac{1}{10}$ Silberlösung 22 cm³.Es lösen sich in 3 cm³: 0·7667 g,in 100 cm³: 25·55 g.Alkohol 49·55 Vol. %: Gesättigte Lösung ... 2 cm³, $\frac{1}{10}$ Silberlösung 9·5 cm³,Es lösen sich in 2 cm³: 0·324105 g,in 100 cm³: 16·21 g.

Neutrales Cinchonidinjodhydrat¹

Etwa 75 g neutrales Cinchonidinchlorhydrat wurden in wenig destillirtem Wasser in der Wärme gelöst, dann mit einer kalten, concentrirten, wässerigen Lösung von Jodkalium (etwa 50 g) versetzt und geschüttelt. Von dem sich abscheidenden Öl, das beim Schütteln sich in eine harzige, weisse Masse umwandelte, wurde die überstehende KCl-Lösung abgegossen, zweimal mit kaltem destillirten Wasser nachgewaschen und dann der Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst; diese Lösung wurde mit dem gleichen Volumen kalten Wasser versetzt, erwärmt und filtrirt; dann wurden einige Krystalle von Cinchonidinjodhydrat eingeworfen, welche in der eben beschriebenen Weise in einer Eprouvette vorher dargestellt worden waren, wobei Reiben mit einem Glasstab an der Eprouvettenwandung die Abscheidung befördert hatte.²

Nach einigem Stehen im Dunkeln krystallisirte das Jodhydrat aus, und zwar in Form gut ausgebildeter, rein weisser, durchscheinender Stäbchen und Nadeln. (Ich habe eine Probe des Salzes auch aus Wasser umkrystallisirt und erhielt hiebei äusserst feinstrahlige, schön ausgebildete Sternchen.) Die Krystalle wurden dann abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen und wie das Chlorhydrat weiter behandelt. Die Schale war stets mit schwarzem Papier bedeckt.

Die Ausbeute betrug etwa 68 g reinste Substanz und 22 g Substanz, die aus der Mutterlauge und dem Waschwasser durch Eindampfen und Erkaltenlassen sich abschied. Diese letztere Menge war zwar durch Umkrystallisiren gereinigt worden, doch wurden die Bestimmungen nur mit der reinsten Substanz gemacht.

¹ Eine Angabe über dieses Salz konnte ich in der Literatur nirgends finden.

² Die Krystallisation erfolgt mitunter ausserordentlich schwierig. Hat man jedoch einige Krystalle erhalten, so kann man durch Einwerfen derselben in eine Lösung von Jodhydrat dies sehr leicht zum Auskrystallisiren bringen.

Analysen des zwischen Filtrirpapier abgepressten unverwitterten Salzes:

- I. 0·3214g Salz gaben 0·17g AgJ.
 II. 0·3039 Salz gaben 0·1596g AgJ.
 III. 0·3604 Salz verloren bei 118° 0·0146g H₂O.

Berechnet für	Gefunden	
	I	II
Ci.HJ 30·09% J	28·58% J	28·38% J
Ci.HJ+H ₂ O 28·80 J		
Ci.HJ+2H ₂ O 27·86 J		
	Gefunden	
	III	
H ₂ O 4·09%	4·05%	

Analysen des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

- I. 0·5516g Salz verloren bei 118° 0·0188g H₂O.
 II. 0·5167 Salz verloren bei 118° 0·0175g H₂O.

Berechnet für	Gefunden	
Ci.JH+H ₂ O	I	II
H ₂ O 4·09%	3·41%	3·39%

Es verlor also das Salz an der Luft 0·7% H₂O; ich habe beim Bereiten der Lösungen daher stets so viel Salz abgewogen, als 3·39% H₂O entspricht, dann aber der Gleichmässigkeit wegen auf ein Molekül H₂O, also 4·09%, umgerechnet.

Über Schwefelsäure verlor das Salz, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, nicht seinen vollen Wassergehalt; die Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten unverwitterten Salzes ergab:

0·2806g Salz verloren 0·0096g H₂O = 3·42%.

Einen Beweis für die leichte Zersetzlichkeit des Salzes liefern folgende Drehungsbestimmungen:¹

Jodhydrat (Lösung in Alkohol 99·75 Vol. %, $c = 5·3878$, $t = 18^{\circ}5$), Salz $[\alpha]_D = -60^{\circ}36$.

¹ Bezüglich der Zeichen siehe S. 15.

Eine unter denselben Umständen nach 5 Monaten vorgenommene Bestimmung ergab:

Jodhydrat (Lösung in Alkohol 99·75 Vol. $\frac{0}{10}$, $c = 5\cdot3878$, $t = 18\cdot5$), Salz $[\alpha]_D = -61\cdot76$.

Das Jodhydrat zersetzt sich bei 120° , aber auch schon über Schwefelsäure im Vacuum. Es wird gelblich. Es wird auch am Licht gelb und muss daher stets im Dunkeln gehalten werden. Die Lösung des frisch bereiteten Salzes in absolutem Alkohol ist wasserhell, wird jedoch beim Stehen rasch gelb. Die Lösung eines älteren Salzes in absolutem Alkohol ist sofort gelb. Die bei 118° getrocknete Substanz wird zwischen 152° und 155° gelb unter Aufschäumen und schmilzt zwischen 215° und 220° unter Rothfärbung zusammen.

Löslichkeitsbestimmungen durch Titration mit Silberlösung ausgeführt bei $18\cdot5$.

Wasser: Gesättigte Lösung . . . 11 cm^3

$\frac{1}{20}$ Silberlösung $4\cdot5\text{ cm}^3$.

Es lösen sich in 11 cm^3 $0\cdot099\text{ g}$,

in 100 cm^3 $0\cdot9\text{ g}$.

Alkohol 99·75 Vol. $\frac{0}{10}$: Gesättigte Lösung . . . 5 cm^3

$\frac{1}{30}$ Silberlösung $9\cdot8\text{ cm}^3$.

Es lösen sich in 5 cm^3 $0\cdot4312\text{ g}$.

in 100 cm^3 $8\cdot62\text{ g}$.

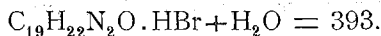
Alkohol 49·55 Vol. $\frac{0}{10}$: Gesättigte Lösung . . . 3 cm^3

$\frac{1}{10}$ Silberlösung $7\cdot51\text{ cm}^3$.

Es lösen sich in 3 cm^3 $0\cdot33044\text{ g}$,

in 100 cm^3 $11\cdot01\text{ g}$.

Neutrales Cinchonidinbromhydrat¹



I. Methode. 40 g Cinchonidinchlorhydrat wurden in wenig destillirtem Wasser warm gelöst, hierauf mit einer kalten concentrirten Lösung von Bromnatrium (18 g) in Wasser versetzt und geschüttelt. Von dem entstandenen flockigen Niederschlag, der sich beim Schütteln zu einem festen krystallinischen Klumpen zusammenballte, wurde die überstehende NaCl-Lösung

¹ Das Salz war in der Literatur nicht aufzufinden.

abgegossen, zweimal mit kaltem destillirten Wasser rasch nachgewaschen, dann der Rückstand in sehr wenig absolutem Alkohol warm gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen kalten Wasser versetzt, erwärmt, abfiltrirt, einige Krystalle von Cinchonidinbromhydrat, die ich mir in der beschriebenen Art in einer Eprouvette vorher dargestellt hatte, eingeworfen und zum Krystallisiren gestellt. Die ausgeschiedenen feinen büschelförmigen Krystalle wurden abgesaugt und in derselben Art wie das Chlorhydrat weiter behandelt.

Es resultirten etwa 24 g reinste Substanz und 20 g Substanz, die nach dem Eindampfen der NaCl-Lösung und der Mutterlaugen und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes erhalten wurden. Das Salz krystallisirt leichter als das Jodhydrat.

Analysen des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

- I. 0·2520g Salz gaben 0·1192g AgBr.
 II. 0·2965 Salz gaben 0·1399g AgBr.
 III. 0·2566 Salz verloren bei 120° 0·0117g H₂O.
 IV. 0·317 Salz verloren bei 120° 0·0146g H₂O.

Berechnet für	Gefunden	
	I	II
Ci.HBr	21·33 ⁰ / ₁₀ Br	20·13 ⁰ / ₁₀ Br
Ci.HBr+H ₂ O . . .	20·36 Br	20·07 ⁰ / ₁₀ Br.
Ci.HBr+ 2H ₂ O .	19·46 Br	

Berechnet für Ci.HBr+H ₂ O	Gefunden	
	III	IV
H ₂ O	4·58 ⁰ / ₁₀	4·56 ⁰ / ₁₀ 4·60 ⁰ / ₁₀

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·4782g Salz verloren bei 120° 0·0217g H₂O.

Berechnet für Ci.HBr+H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	4·58 ⁰ / ₁₀ 4·54 ⁰ / ₁₀

Das Salz verwitterte also nicht.

Das bei 120° getrocknete Salz schmilzt zwischen 232° und 234° unter Rothfärbung.

II. Methode der Darstellung (im Kleinen ausgeführt). Es wurde die Base aus dem Chlorhydrat in wässriger Lösung mit NH_3 ausgefällt, gut ausgewaschen, mit Wasser aufgeschwemmt und in der Wärme so lange reine, stark verdünnte Bromwasserstoffsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral war, dann bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft, die sich abscheidenden Krystalle abgesaugt und aus 50% Alkohol umkrystallisirt.

Das Salz zeigte ganz dasselbe Aussehen, wie das nach der ersten Methode dargestellte. Es schmilzt das bei 120° getrocknete Salz auch zwischen 232 und 234° unter Rothfärbung.

Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

0·2694g Salz gaben 0·1303g AgBr.

Berechnet für	Gefunden
Ci HBr+H ₂ O . . . 20·36 ⁰ / ₀ Br.	20·58 ⁰ / ₀

Die optischen Bestimmungen machte ich mit dem nach der ersten Methode dargestellten Salz.

Löslichkeitsbestimmungen durch Titration mit Silberlösung, ausgeführt bei $18^\circ 5$:

Wasser: Gesättigte Lösung . . . 11 *cm*³
 $\frac{1}{20}$ Silberlösung 9·8 *cm*³.

Es lösen sich in 11 *cm*³ 0·19257 g,
 in 100 *cm*³ 1·75 g.

Alkohol 99·75 Vol. $\frac{0}{10}$: Gesättigte Lösung . . . 4 *cm*³
 $\frac{1}{10}$ Silberlösung 18·4 *cm*³.

Es lösen sich in 4 *cm*³ 0·72312 g,
 in 100 *cm*³ 18·08 g.

Alkohol 49·55 Vol. $\frac{0}{10}$: Gesättigte Lösung . . . 2·5 *cm*³
 $\frac{1}{10}$ Silberlösung . . . 7·7 *cm*³.

Es lösen sich in 2·5 *cm*³ 0·30261 g,
 in 100 *cm*³ 12·10 g.

Cinchonidin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} = 294$.

Das freie Alkaloid, welches ich für meine Bestimmungen verwandte, habe ich aus dem Jodhydrat abgeschieden.

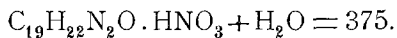
Das Jodhydrat wurde in etwa 40⁰/₀igem Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und dann stark verdünntes Ammoniak zugesetzt. Die Base fiel in Form von feinen Strahlenbüscheln und Flocken aus. Dann wurde die Base abgesaugt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Jodreaction mehr zeigte. Die Base wurde dann sofort aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle waren gross, gut ausgebildet ähnlich den Krystallen des Chlorhydrates. Die Base wurde dann bei 120° getrocknet. Die aus diesem Alkaloid bereitete Lösung zeigte sich aber so trübe, dass sie zu den Bestimmungen nicht zu benützen war.

Bei einer zweiten Darstellung verfuhr ich derart:

Es wurde eine 5⁰/₀ige Lösung des Jodhydrates in 50⁰/₀igem Alkohol mit dem dreifachen Volumen frisch destillirten Äther überschüttet, das Ganze in einen Scheidetrichter gegeben, dann Ammoniak zugefügt bis zur völligen Abscheidung der Base, die wässrige Lösung von NH₄J ablaufen gelassen und mit Wasser so lange ausgeschüttelt, bis das ablaufende Wasser keine Jodreaction mehr zeigte, wobei rasches Hantiren nothwendig ist, da die Base sonst auskrystallisirt. Dann wurde der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, zum Krystallisiren gestellt und die ausgeschiedenen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, was sehr bald erreicht war. Das so abgeschiedene Alkaloid verwandte ich zu meinen Versuchen.

Es löste sich in Alkohol absolut klar.

Neutrales Cinchonidinnitrat



Die aus dem Jodhydrat ausgefällte Base (etwa 30 g) wurde mit etwa 650 g 50⁰/₀igem Alkohol angerieben, dann auf dem Wasserbad in der Wärme mit stark verdünnter Salpetersäure neutralisirt, auf ein Drittel eingedampft, filtrirt, zum Krystallisiren gestellt, abgesaugt und lufttrocknen gelassen (48 Stunden).

Es resultirten etwa 20 g reinste Substanz. Das Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form von soliden, läng-

lichen Prismen, aus Wasser in Form von sehr feinstrahligen Rosetten.

Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

0·112g Salz verloren bei 110° 0·0053g H₂O.

	Berechnet für Ci.HNO ₃ +H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	4·80%	4·73%

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

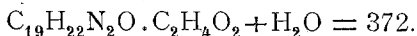
0·5679g Salz verloren bei 110° 0·0273g H₂O.

	Berechnet für Ci.HNO ₃ +H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	4·80%	4·81%

Beiläufige Löslichkeit des Salzes: Nachdem eine genaue Löslichkeitsbestimmung bei diesem und den folgenden Salzen wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben bei höherer Temperatur nicht vorgenommen werden konnte, so habe ich doch, um wenigstens annähernd über ihre Löslichkeit orientirt zu sein, folgendes Verfahren eingeschlagen. Es wurde eine bestimmte Menge Salz in eine Eprouvette aus einem Wägegläschen quantitativ abgewogen und dann unter fortwährendem Umschütteln so viel Lösungsmittel aus einer Bürette zufließen gelassen, bis eben Lösung erfolgte. In dieser Art habe ich die Löslichkeit des Nitrats, Acetats und Sulfats bestimmt. Temperatur 19°.

Alkohol 99·75 Vol. %.	Es lösen sich	0·1733g	in	0·75 cm ³ ,
	»	»	»	23·11
	»	»	»	100
Alkohol 49·55 Vol. %.	»	»	»	0·1067
	»	»	»	1
	»	»	»	10·67
	»	»	»	100

Neutrales Cinchonidinacetat



Es wurde nach Hesse's¹ Angaben die Base in 95%igem Alkohol gelöst, mit stark verdünnter Essigsäure neutralisirt,

¹ Liebig's Annalen, 1865, Band 135.

nahezu bis zur Trockene eingedampft, mit wenig heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, auskrystallisiren gelassen, abgesaugt und lufttrocken gemacht. Da das Salz beim Eindampfen Essigsäure abgibt, so muss von Zeit zu Zeit diese ersetzt werden, weil sich sonst basisches Salz bildet, das in Wasser schwer löslich ist.

Das Salz krystallisirt in äusserst feinstrahligen, schönen, grossen Rosetten und Sternchen und in einander verfilzten Nadeln. Da das Salz bei 100° nicht nur sein Krystallwasser verliert, sondern auch Essigsäure abgibt, so musste der Wassergehalt durch Elementaranalyse ermittelt werden.

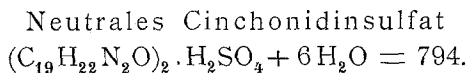
Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·1664g Salz gaben 0·1166g H₂O und 0·4133g CO₂.

	Berechnet für Ci. C ₂ H ₄ O ₂ +H ₂ O	Gefunden
H	7·53 ⁰ / ₀	7·79 ⁰ / ₀
C	67·74	67·74

Löslichkeit bei 19°:

Alkohol 99·75 Vol. %:	Es lösen sich	0·0422g in	0·35 cm ³ .
	» » »	12·06	» 100
Alkohol 49·55 Vol. %:	» » »	0·1182	» 1·25
	» » »	9·46	» 100
Wasser:	» » »	0·13	» 6
	» » »	2·17	» 100



Es wurde die Base mit weniger Wasser, als zur Lösung der resultirenden Menge Salz in der Kälte berechnet ist, aufgeschwemmt und unter Erhitzen neutralisirt, bis zur schwach alkalischen Reaction, dann heiss filtrirt, das Filtrat vollkommen neutralisirt, auskrystallisiren gelassen, abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die grösste Menge der Krystallisation bestand aus äusserst feinen, in einander verfilzten Nadeln, doch waren auch einige grössere glänzende Stäbchen vorhanden.

Analyse des direct nach dem Absaugen zwischen Filtrirpapier gut abgepressten Salzes:

0·5328 g Salz verloren bei 120° 0·07 H₂O.

Berechnet für	Gefunden
Cl ₂ ·H ₂ SO ₄ +H ₂ O 2·54 ⁰ / ₁₀ H ₂ O	—
» + 2H ₂ O . . . 4·99 »	—
» + 3H ₂ O . . . 7·3 »	—
» + 4H ₂ O . . . 9·5 »	—
» + 5H ₂ O . . . 11·6 »	—
» + 6H ₂ O . . . 13·6 »	13·14 ⁰ / ₁₀ H ₂ O.

Um über die Verwitterungsfähigkeit des Salzes Aufschluss zu erhalten, wurde eine gewogene Probe der zuerst zwischen Filtrirpapier gut abgepressten Substanz an der Luft im Wägegöläschen stehen gelassen und jeden Tag gewogen. Bei jeder Wägung zeigte sich eine kleine Abnahme. Nach sechs Tagen trat jedoch Gewichtsconstanz ein. Es hatte die abgewogene Menge, d. i. 0·606 g innerhalb dieser Zeit 0·0629 H₂O, d. i. 10·38 ⁰/₁₀ verloren, also etwa 4 ¹/₂ Moleküle.

Da der abgesaugten Substanz in Folge ihrer lockeren Beschaffenheit noch immer sehr viel Feuchtigkeit anhaftete, liess ich, um diese rasch zu entfernen, die Gesamtmenge des Salzes (etwa 15 g) fünf Tage über Schwefelsäure im Vacuum stehen, füllte sie dann ins Pulverglas und bestimmte hievon den Wassergehalt bei 120°.

I. 0·4702 g Salz verloren 0·0528 g H₂O 11·23 ⁰/₁₀.

II. 0·458 g Salz verloren 0·0515 g H₂O 11·24 ⁰/₁₀.

Beim Bereiten der Lösungen habe ich stets so viel Salz abgewogen, als einem Gehalt von 11·23 H₂O entspricht, rechnete diese Menge aber dann auf 6 H₂O um. So wog ich z. B. thatsächlich 1·1828 g Salz ab; auf 6 H₂O umgerechnet, ist dies 1·2153 g und dieser Werth erscheint in der Tabelle.

Um mich zu überzeugen, ob das Sulfat nicht etwa auch im Pulverglas noch Wasser abgibt, habe ich nach fünf Tagen die Wasserbestimmung wiederholt; 0·523 g Salz verloren bei 120° 0·0589 g H₂O = 11·26 ⁰/₁₀. Das Salz behielt also seinen Wassergehalt. Übrigens habe ich mich hievon auch

durch Controlbestimmung eines Drehungscoefficienten überzeugt.

Cinchonidinsulfat:¹ (Lösung I in Alkohol 49·55 Vol. % $c = 4·8612$, $t = 18·5$) für Salz $[\alpha]D = -132·13$.

Nach sechs Tagen wurde von demselben Salz die Lösung unter denselben Bedingungen bereitet. Nach dem Ablesen ergab sich für Salz $[\alpha]D = -132·12$.

Die spezifische Rotation blieb also die gleiche.

Hätte das Salz innerhalb dieser sechs Tage noch Wasser verloren, so hätte das zweite $[\alpha]D$ grösser sein müssen als das erste; denn in diesem Fall wäre in der gleichen abgewogenen Menge mehr active Substanz gewesen als bei der ersten Bestimmung.

Löslichkeit bei 20°:

Alkohol 99·75 Vol. %:	Es lösen sich	0·19g	in	19cm ³ .
	»	»	»	1·00 » 100
Alkohol 49·55 Vol. %:	»	»	»	0·17 » 4·25cm ³ .
	»	»	»	4·00 » 100cm ³ .

Ausführung der Bestimmungen.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens hielt ich mich im Allgemeinen genau an die Methoden, die Landolt² angibt. Daher will ich hier nur diejenigen Abänderungen beschreiben, zu denen ich genöthigt war.

Ermittlung des Drehungswinkels und Einrichtung des Beobachtungsrohres.

Für meine Bestimmungen benützte ich, wie erwähnt, den Lippich'schen Halbschattenapparat. Ich arbeitete mit Natriumlicht. Ich machte stets zehn Ablesungen und zog daraus das Mittel. Die grösste Differenz zwischen den einzelnen Ablesungen war bei concentrirten Lösungen 0°05, bei verdünnten 0°03. Ich stellte nach jeder Bestimmung den Nullpunkt mit Wasser ein.

Eine constante Temperatur liess sich nach den von Landolt angegebenen Methoden bei meinem Apparat nicht her-

¹ Über die Zeichen siehe S. 15.

² Landolt, »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, 1879.

stellen, da ich ein Glasrohr von 8.5 mm Wandstärke benützte, dessen Temperaturgleichgewicht erst nach längerer Zeit zu erwarten ist. Ich stellte deshalb mein Beobachtungsrohr, das, um der Wärmeabgabe möglichst vorzubeugen, mit dichter wollener Umhüllung versehen war, vor jeder Bestimmung etwa 2 bis 3 Stunden in einen Thermostat bei $18^{\circ}5$, füllte rasch die auf dieselbe Temperatur gebrachte Lösung ein und machte dann schnell die Ablesungen.

Die Länge des Rohres wurde mittelst eines Kathetometers genau bestimmt und betrug 5.0002 dm . Den kleinen Bruchtheil habe ich bei meinen Berechnungen nicht berücksichtigt, da der hiedurch entstehende Fehler minimal ist.

Bestimmung der Concentration und des Procentgehaltes der Lösungen.

Die Ermittlung der Concentration geschah in einem 50 cm^3 -Kölbchen. Leider stand mir nicht so viel Substanz zur Verfügung, dass ich zu jeder Lösung neue Substanz hätte verwenden können. Ich schlug deshalb folgendes Verfahren ein. Ich liess mir eine 25 cm^3 -Pipette herstellen, welche, wenn sie bis zur Marke mit einer Lösung von $18^{\circ}5$ vollgesogen wurde, genau die Hälfte des Messkölbchens fasste.

Die Lösung, mit der ich eben die Bestimmung ausgeführt hatte, wurde mittelst einer lang ausgezogenen Pipette aus dem Rohr herausgehoben und in ein Kölbchen ausfliessen gelassen. Dann brachte ich dieselbe auf $18^{\circ}5$ (ich habe nämlich sämtliche Bestimmungen bei $18^{\circ}5$ vorgenommen), sog die Pipette bis zur Marke voll, liess die Flüssigkeit in das Messkölbchen ausfliessen, bestimmte wieder die Temperatur der Lösung durch Eintauchen eines Thermometers, brachte sie wieder auf $18^{\circ}5$, spülte dann das Thermometer mit Lösungsmittel, das ich eben vorher auch auf $18^{\circ}5$ gebracht hatte, ab und füllte mit demselben Lösungsmittel auf die Marke auf. Auf diese Weise glaube ich den in diesem Verfahren liegenden Fehler auf ein Minimum reducirt zu haben.

Ich habe übrigens Controlbestimmungen vorgenommen, um mir doch Rechenschaft über die Genauigkeit meiner Methode geben zu können. Ich controlirte nämlich vier meiner Bestim-

mungen, die ich mit auf diese Weise erzeugten Lösungen vorgenommen hatte, durch Bestimmungen, welche ich mit durch directes Abwägen bereiteten Lösungen machte und erzielte hiebei genügend übereinstimmende Resultate. Diese Controlbestimmungen (Bromhydrat I, Chlorhydrat Ia und IV in absolutem Alkohol, und Sulfat III in verdünntem Alkohol) sind in meiner Tabelle eingeklammert.

Sämmtliche Lösungen, die durch directes Abwägen der Substanz hergestellt wurden, sind mit einem * in der Tabelle bezeichnet.

Den Procentgehalt der Lösungen an activer Substanz ermittelte ich aus der Dichte und der Concentration nach der

$$\text{Formel } p = \frac{c}{d}.$$

Die Bestimmung der Dichte¹ geschah mittelst eines Sprengel'schen Pknometers, dessen angeschmolzene Kapillaren im vertikalen Theile über 3 *cm* lang waren.

Einrichtung der Tabelle.

In der beigegebenen Tabelle bedeutet:

p die Procente an activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung,

q die Procente an inactiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung.

d das specifische Gewicht der Lösung bei 18°5 bezogen auf Wasser von 4° als Einheit,

c = *dp* die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 *cm*³ Lösung,

l die Länge der Flüssigkeitsröhre in Decimetern,

α der bei der Temperatur 18°5 für den Strahl *D* beobachtete Ablenkungswinkel in Kreisgraden und Decimalen derselben,

$[\alpha] D = \frac{100 \alpha}{l.p.d}$ der specifische Drehungswinkel für den Strahl *D* und bei der Temperatur 18°5.

Das $[\alpha] D$ habe ich sowohl auf das Alkaloid, als auch auf wasserhältiges Salz berechnet, indem ich in der Formel $\frac{100 \alpha}{l.p.d}$ für *c* einmal die Menge der in der abgewogenen Salzmenge enthaltenen Base einsetzte und das andere Mal die Salzmenge selbst.

¹ Über die Berechnung der Dichte siehe Landolt »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, 1879, S. 71.

Die einzelnen Concentrationen sind zur Vereinfachung der Rechnungen gewählt worden.

100 Volum Alkohol absol. lösen bei Zimmertemperatur nicht ganz 4 g Base. Es wurde demnach, um Auskrystallisiren sicher zu vermeiden, als höchste Concentration die von 3·6 g in 100 Vol. absoluten Alkohol genommen; des directen Vergleiches wegen zwischen dem Alkaloid und den Salzen wurden dann die der Menge von 3·6 g Base entsprechenden Concentrationen der abzuwägenden Menge Salz berechnet und aus diesen durch Multiplication, beziehungsweise Division mit 2, 4 etc. die höheren und geringeren Concentrationsgrade erhalten.

Der besseren Übersicht wegen habe ich in der Tabelle äquivalente Concentrationen gleich numerirt.

Von den Salzen wog ich stets die krystallwasserhältige Substanz ab und wo wie beim Jodhydrat und Sulfat ein Theil des Wassers verloren gegangen war, rechnete ich dann auf das volle Krystallwasser um.

Das moleculare Drehungsvermögen¹ $[M]$ habe ich nicht besonders berechnet, weil dasselbe proportional ist dem auf Base berechneten specifischen Drehungsvermögen. Werden nämlich die molecularen Drehungsvermögen der Salze durch 2·94 (durch 100 getheiltes Moleculargewicht der Base) dividirt, so erhält man die entsprechenden, auf Base berechneten specifischen Drehungsvermögen. Es ist z. B. beim Jodhydrat in absolut alkoholischer Lösung bei der Concentration I das auf Salz berechnete $[\alpha]D = -60·36$; hieraus ergibt sich nach der Formel $[M] = \frac{[\alpha] \cdot P}{100}$ (worin P das Moleculargewicht bedeutet),

das moleculare Drehungsvermögen $[M] = -265·584$. Wird diese Zahl durch 2·94 dividirt, so erhält man 90·33, d. i. das auf Alkaloid berechnete $[\alpha]D$.²

Als Lösungsmittel wurden angewandt:

Alkohol von 99·75 Vol. $\%$ (spec. Gew. 0·795 bei 15°5),
Wasser und Alkohol von 49·55 Vol. $\%$ (spec. G. 0·9355 bei 15°5).

¹ Siehe Landolt, »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, 1879, § 41.

² Die ganz geringe Differenz von 0·01 rührt daher, dass ich ja das auf Salz und auch das auf Alkaloid berechnete $[\alpha]D$ nur bis auf 2 Decimalen gerechnet habe.

Nr.	Alkohol 99.75 Volum procentig						Wasser						Alkohol 49.55 Volum procentig					
	I II III IV V	p	q	d ₄ ^{18.5}	α _{t=5}	[α] _D berechnet auf wasser-hält. Satz	Alkaloid	p	q	d ₄ ^{18.5}	α _{t=5}	[α] _D berechnet auf wasser-hält. Satz	Alkaloid	p	q	d ₄ ^{18.5}	α _{t=5}	[α] _D berechnet auf wasser-hält. Satz
I 3-6	# 4-4670	95-5830	0-80591	0-80692	19-216	100-76	# 11-0818	88-9182	0-97237	53-201	127-20	98-74						
I 1-8	2-2511	97-7489	0-78982	0-78989	9-755	108-89	* 11-0818	88-9182	0-97237	53-201	127-20	98-74						
II 0-9	1-1304	98-8886	0-79021	0-79021	4-914	109-6	5-6380	94-3420	0-94524	28-7485	150-72	106-72						
III 0-45	0-5668	99-4384	0-79426	2-465	109-6	109-6	2-8393	97-1407	0-95216	15-069	187-43	111-87						
V 0-225	0-2536	99-7165	0-79361	1-235	109-78	109-78	* 1-3433	98-6567	1-00270	7-7400	172-00	114-93						
I 10-756	# 12-7449	87-2558	0-84563	30-0985	65-73	65-73	0-4869	98-2798	0-93741	3-9370	174-08	116-91						
I 4-3878	# 6-5823	93-4177	0-81858	8-261	90-34	90-34	0-6016	99-3884	0-99968	1-00044	3-111	138-27	118-19					
II 2-0939	3-8462	96-6538	0-80306	8-680	96-44	96-44	# 1-3433	98-6567	1-00270	7-7400	172-00	114-93						
III 1-34935	1-6872	98-8128	0-79834	4-665	108-67	108-67	0-6792	99-3268	1-00044	3-111	138-27	118-19						
IV 0-67348	0-8471	99-1329	0-79804	2-4755	110-02	73-51	0-6792	99-3268	1-00044	3-111	138-27	118-19						
V 0-33674	0-4524	99-5756	0-79344	1-310	116-44	77-80	0-3370	99-6630	0-99929	1-5880	141-16	94-32						
I 19-2488	# 21-9660	78-0340	0-87630	66-994	93-05	69-81	* 10-0922	80-9978	0-96223	56-743	157-02	117-92						
I 9-6244	# 11-5239	88-4761	0-83517	36-167	100-46	75-10	5-0807	94-9193	0-94716	30-0865	187-04	124-96						
I 4-8122	# 5-9193	94-0807	0-81297	19-058	105-88	79-21	2-5606	97-4394	0-93966	15-488	172-50	128-82						
II 2-4061	3-0031	96-9069	0-80122	9-9115	110-13	82-59	# 2-3853	97-6047	1-00451	11-449	127-21	95-17						
III 1-26035	1-5105	98-4395	0-79547	5-114	113-64	85-02	1-2013	98-7887	1-00142	6-0005	133-34	90-75						
IV 0-30033	0-8799	99-2411	0-79395	2-645	117-36	87-88	* 0-6016	99-3884	0-99968	1-00031	138-42	103-54						
V 0-3008	0-7398	99-6207	0-79274	1-8985	123-87	92-65	0-3010	99-6890	0-99909	1-5900	141-33	103-72						
I 17-0696	# 19-8800	80-1200	0-85360	73-608	102-23	86-24	* 8-9404	91-0596	0-95463	57-251	159-03	134-16						
I 4-5348	# 10-3406	89-6594	0-82827	39-38	109-39	92-23	4-5225	95-4775	0-94360	29-994	186-63	140-57						
I 4-2674	# 5-2831	94-7169	0-80794	20-515	113-98	96-15	2-2754	97-7246	0-93774	15-3745	170-83	144-11						
II 2-1337	2-6677	97-3323	0-79884	10-518	119-17	98-59	1-1414	98-8358	0-93473	7-800	173-83	146-22						
III 1-06683	# 1-3408	98-6592	0-79570	5-3655	119-37	100-50	* 8-9404	91-0596	0-95463	57-251	159-03	134-16						
IV 0-53843	0-5722	99-3378	0-79361	2-7390	121-00	102-53	0-5716	99-4284	0-93318	3-9345	174-87	147-52						
V 0-26671	* 0-3365	99-6635	0-79263	1-439	127-90	107-91	* 0-2861	99-7189	0-93239	1-9775	175-78	148-29						
I 9-1104	# 11-0277	88-9723	0-82614	49-4305	137-31	108-51	* 9-5496	90-4504	0-95401	59-601	165-86	130-34						
I 4-552	0-5525	94-3735	0-80160	24-8445	138-03	109-08	4-2858	97-5712	0-93775	15-805	172-58	137-02						
II 2-1588	2-8401	97-1539	0-80258	12-2575	138-19	107-84	1-2181	98-5619	0-93951	3-9125	173-89	137-43						
III 0-5894	0-7174	98-5089	0-79578	6-0175	139-72	105-68	* 1-1379	98-8621	0-99030	5-9515	132-26	104-52						
V 0-2847	0-3361	99-2409	0-79269	2-968	131-37	98-80	0-3009	99-6848	0-93291	1-935	174-13	137-82						
I 18-868	# 21-154	78-846	0-86830	85-810	118-49	92-80	* 9-5957	90-4043	0-95699	58-504	162-51	127-40						
I 9-184	11-0488	88-9512	0-83122	44-769	124-46	97-40	4-8613	95-1387	0-94490	30-325	163-79	132-33						
I 4-290	5-6637	94-3463	0-81221	23-089	130-33	100-61	2-4466	97-5534	0-93843	15-534	172-6	135-31						
II 2-290	2-8613	97-1087	0-80424	11-789	132-00	102-70	* 1-1405	98-8335	1-00127	5-8895	133-1	104-85						
III 1-148	1-4397	98-5003	0-79734	5-976	132-8	104-11	0-6148	99-3854	0-93831	3-9705	174-9	137-12						
IV 0-574	0-7224	99-2766	0-79458	3-0135	133-03	105-00	0-5740	99-428	0-93875	1-584	140-8	110-38						
V 0-287	0-3619	99-6381	0-79303	1-5145	134-62	105-54	* 5-1357	97-8648	0-94655	32-1145	178-41	131-13						
I 4-8612	2-4306	96-1156	0-80110	12-978	135-67	106-18	2-5861	97-4139	0-93957	17-34	131-33	131-33						
II 2-1653	# 1-5232	98-4768	0-79784	7-0455	156-57	115-84	* 1-2196	98-7684	1-00142	5-9465	132-29	101-95						
III 0-6077	0-7881	99-2369	0-79556	3-596	157-45	116-89	0-6077	99-2363	1-00031	3-844	143-06	129-72						
V 0-3038	0-3625	99-6175	0-79416	1-7715	157-47	116-89	0-3040	99-6860	0-99933	1-585	141-29	104-04						

Schlussfolgerungen.

Aus den angestellten Beobachtungen ergibt sich folgendes Resultat:

1. Das Cinchonidin, sowie seine Salze, auch das bisher nicht bekannte jod- und bromwasserstoffsäure Salz drehen das circularpolarisirte Licht nach links.

2. Wie aus der Tabelle und den beigegebenen Curven zu ersehen ist, steigt im Allgemeinen und bei allen drei Lösungsmitteln bei zunehmender Verdünnung das spezifische Drehungsvermögen. Eine Ausnahme macht hievon bloss das Sulfat in 50⁰/₀igem Alkohol, bei welchem die Drehung constant sinkt und das Acetat in absolutem Alkohol, bei welchem die Drehung anfangs steigt, um dann zu sinken. Da das Acetat so leicht Essigsäure abgibt, war es bei diesem möglich, dass das Sinken vielleicht mit einer beim Stehen der Lösung eintretenden allmähigen Zersetzung im Zusammenhang stehe und hieraus dies abweichende Verhalten zu erklären sei.

Ein Versuch mit einer dem fallenden Zweig der Curve angehörigen Concentration zeigte aber, dass wenigstens während 18stündigen Stehens eine Veränderung des Polarisationsvermögens nicht eintritt.

Neutrales Cinchonidinacetat (Lösung IV in Alkohol 99·75 Vol. ⁰/₀, $c = 0·5694$ $t = 18·5$, $l = 5$ *dm*);

direct abgelesenes $\alpha = -2·958$; nach 18stündigem Stehen $\alpha = -2·955$.

3. Mit Ausnahme des Sulfates ist bei allen anderen Salzen bei gleicher Concentration das Drehungsvermögen in absolutem Alkohol am geringsten, in 50⁰/₀igem Alkohol am stärksten, während die Lösungen in Wasser eine mittlere Drehung geben. Beim Sulfat ist wohl die Drehung im 50⁰/₀igen Alkohol auch die stärkste, aber die in Wasser die geringste.

4. In wässriger Lösung ist der Unterschied im Drehungsvermögen verschiedener Cinchonidinsalze ein ausserordentlich geringer. Bei Beurtheilung dieser Differenzen muss aber in Betracht kommen, dass, wie meine Bestimmungen ergeben, mit Hilfe des Polarimeters von Lippich eine sehr grosse Genauigkeit erzielt werden kann.

Ich verweise auf die Bestimmungen I beim Bromhydrat, Ia und IV beim Chlorhydrat in absolut alkoholischer, und III beim Sulfat in verdünnt alkoholischer Lösung, welche bei getrennt bereiteten Lösungen bei α im Mittel der Ablesungen Differenzen von durchschnittlich $0^{\circ}001$ — $0^{\circ}002$ (im Maximum $0^{\circ}006$) zeigten, demnach meine Bestimmungen für α wahrscheinlich bis auf $0^{\circ}005$ sicher, aber für $0^{\circ}01$ genau sein dürften.

Unter diesem Gesichtspunkte betrachtet, gewinnt der Umstand an Interesse, dass bei der grössten Verdünnung V in wässriger Lösung die Werthe für α und demzufolge für $[\alpha] D$ (für Base berechnet) beim Jod-, Brom-, Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat unter einander ausserordentlich wenig, aber weit mehr von jenem für das Acetat abweichen und ähnlich auch bei grösserer Concentration, bei welcher dann aber auch das Sulfat grössere Differenzen erkennen lässt.

Es lässt sich dies auf Grund der Hypothese von Arrhenius, nach welcher die erstgenannten Salze stärker dissociirt sind, als das der Essigsäure, unschwer erklären und würden diese Thatsachen die elektrolytische Dissociationstheorie auch auf einem neuen Gebiete stützen.¹

Auch in verdünnt alkoholischen Lösungen werden die Differenzen für α bezüglich $\alpha [D]$ (auf Alkaloid berechnet) mit zunehmender Verdünnung immer kleiner und stimmen z. B. bei V jene für Jod-, Brom-, Chlorhydrat und Nitrat viel besser untereinander überein, als mit jenen für Acetat und Sulfat. Dies würde gleichfalls für eine mit steigender Verdünnung zunehmende Dissociation stimmen.

5. Nach Landolt kann man bei der Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener fester Körper untereinander nur die absoluten spezifischen Drehungscoefficienten — unter

¹ Während Niederschrift dieser Arbeit ersehe ich aus der von Meyerhoff bearbeiteten neuesten Auflage von van't Hoff's Stereochemie, dass Oudemans diese Regelmässigkeit bei Alkaloiden schon beobachtet und als Gesetz formulirt hat. Demgegenüber sei bemerkt, dass eine grosse Zahl hieher gehöriger älterer Constanten, so die von Hesse und Oudemans in Landolt's »optischem Drehungsvermögen« angeführten Zahlen für Cinchonidinsalze in wässriger Lösung diesem Gesetze geradezu widersprechen.

denen wir die spezifische Rotation einer 100⁰/₀igen Lösung verstehen wollen — benutzen. Es lassen sich nun für das Chlor-Brom-, Jodhydrat und Nitrat in absolut alkoholischer Lösung, in welcher mit Ausnahme der sehr verdünnten Lösungen elektrolytische Dissociation kaum von Einfluss sein wird, die absoluten spezifischen Drehungsvermögen berechnen, oder doch zum mindesten der Intensität nach so weit schätzen, dass ein Vergleich möglich ist.

Der Berechnung dienten die für die concentrirten Lösungen gefundenen spezifischen Drehungscoefficienten zur Grundlage. Es zeigte sich, dass von einprocentigen Lösungen aufwärts die $[\alpha]D$ mit einer für die hier in Betracht kommenden Zwecke hinreichenden Genauigkeit durch eine Function von der Form $[\alpha]D = A - \sqrt{B + Cq}$ dargestellt werden können, während die sonst verwendete Formel $[\alpha]D = A + Bq + Cq^2$ nicht zweckentsprechend gefunden wurde.

Selbstverständlich sind die für $q = 0$ berechneten Werthe (die absoluten spezifischen Drehungen) mit grosser Vorsicht aufzunehmen, da ja zu diesem Behufe von $q = 80$ bis $q = 0$ die $[\alpha]D$ durch Extrapolation berechnet werden mussten und nach Landolt selbst für den Fall, dass $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, mindestens 50⁰/₀ige Lösungen erforderlich sind. Aus diesem Grunde wurde auch von einer Berechnung der übrigen absoluten spezifischen Drehungen $[\alpha_0]D$ abgesehen, weil hier kaum 10⁰/₀ige Lösungen zu erzielen waren.

Für das Jod-, Brom-, Chlorhydrat und Nitrat ergeben sich folgende Gleichungen aus den auf krystallwasserhaltiges Salz berechneten $[\alpha]D$:

$$\text{Jodhydrat: } [\alpha]D = 69\cdot574 - \sqrt{1703\cdot4785 - 17\cdot32620\cdot q}$$

$$\text{hieraus: } [\alpha_0]D = 28\cdot301$$

$$\text{Bromhydrat: } [\alpha]D = 88\cdot521 - \sqrt{1675\cdot212 - 16\cdot88402\cdot q}$$

$$\text{hieraus: } [\alpha_0]D = 47\cdot592$$

$$\text{Chlorhydrat: } [\alpha]D = 110\cdot995 - \sqrt{2766\cdot997 - 26\cdot8842\cdot q}$$

$$\text{hieraus: } [\alpha_0]D = 58\cdot393$$

$$\text{Nitrat: } [\alpha]D = 112 \cdot 422 - \sqrt{1618 \cdot 534 - 15 \cdot 6889 \cdot q}$$

$$\text{hieraus: } [\alpha_0]D = 72 \cdot 191$$

Die berechneten Werthe zeigen mit den gefundenen folgende Übereinstimmung:

	Nr.	q	$[\alpha]D$		Differenz
			gefunden	berechnet	
Jodhydrat	Ia	87·2558	55·73	55·730	0·00
	I	93·4177	60·36	60·360	0·00
	II	96·6538	64·44	64·204	-0·236
	III	98·3128	69·27	69·272	+0·002
Bromhydrat	Ib	78·0340	69·61	69·608	-0·002
	Ia	88·4761	75·16	75·053	-0·107
	I	94·0807	79·21	79·207	-0·003
	II	96·9969	82·39	82·396	+0·006
	III	98·4895	85·02	85·012	-0·008
Chlorhydrat	Ib	80·1200	86·24	86·235	-0·005
	Ia	89·6594	92·28	92·112	-0·168
	I	94·7169	96·15	96·142	-0·008
	II	97·3323	98·59	98·735	+0·145
	III	98·6592	100·30	100·289	-0·011
Nitrat	Ib	78·8460	92·89	92·889	-0·001
	Ia	88·9512	97·49	97·489	-0·001
	I	94·3463	100·61	100·660	+0·05
	II	97·1387	102·70	102·699	-0·001
	III	98·5603	104·11	103·923	-0·187

Berechnet man aus den oben angeführten $[\alpha_0]D$ die absoluten molecularen Drehungscoëfficienten, so ergeben sich folgende Werthe:

$$\text{Jodhydrat } [M]D = 124 \cdot 524$$

$$\text{Bromhydrat } [M]D = 187 \cdot 037$$

$$\text{Chlorhydrat } [M]D = 203 \cdot 499$$

$$\text{Nitrat } [M]D = 270 \cdot 717$$

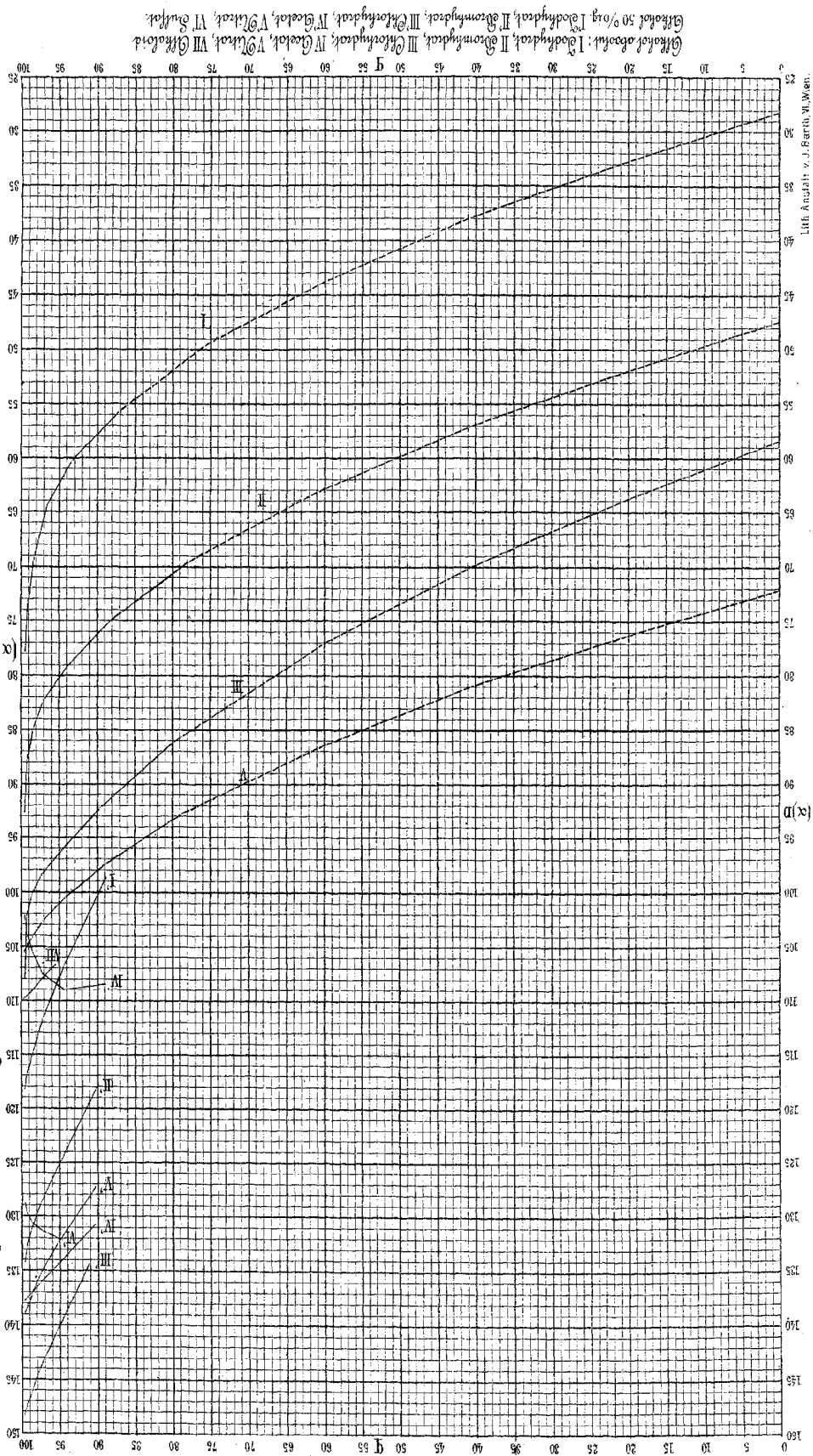
Vergleicht man nun diese Zahlen mit einander, so zeigt sich, dass bei dem Chlor-, Brom- und Jodhydrat die Drehung sinkt, wenn das Moleculargewicht der Säure zunimmt, eine Regelmässigkeit, die dem Gesetze von Guy¹ entsprechen würde. Als Consequenz hievon müsste man annehmen, dass in den halogenwasserstoffsäuren Cinchonidinsalzen die Säure an eine der drei leichteren Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms getreten ist.

Der absolute moleculare Drehungscoefficient des Nitrats, dessen Säure das Moleculargewicht 63 hat, ist grösser als der der drei übrigen Säuren; er fällt also nicht, wie anzunehmen war, zwischen die Drehungscoefficienten des Chlor- und Bromhydrat, deren Säuren das Moleculargewicht 36·37 und 80·76 haben. Da nun die Salpetersäure gewiss denselben Platz im Molekül einnimmt, wie die Halogenwasserstoffsäuren, so kann man mit Guy annehmen, dass ihre interatomistische Distanz eine andere ist, als die der Säuren der Chlorgruppe, ein Ausweg, der bei der so verschiedenen molecularen Zusammensetzung der Salpetersäure bezüglich der anderen drei Säuren wohl gestattet ist.

Am Schlusse meiner Auseinandersetzungen angelangt, spreche ich Herrn Professor Dr. Z. H. Skraup für seine freundliche Anleitung sowohl bei Auswahl des Themas und Materials, als auch bei der Ausführung meiner Bestimmungen meinen wärmsten Dank aus; desgleichen auch Herrn F. Ratz für die Aufstellung und Berechnung der Formeln für die absoluten molecularen Drehungscoefficienten.

¹ Siehe: Stereochemie von Dr. W. Meyerhoffer, 1892.

C. A. Schuster: Spezifische Drehung des Cinchonidin und seiner Salze.



Lith. Anstalt v. J. Bernh. W. Men.