

Über die Einwirkung von Brom auf die isomeren Cinchoninbasen

von

Dr. R. Zwerger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1902.)

Durch die von Skraup¹ durchgeführte Untersuchung über »Isomeren in der Cinchoningruppe« ist die Zahl der durch Isomerisierung entstehenden Basen der Cinchoninreihe zunächst auf sieben reduziert worden; später wurden durch die Untersuchung² Langer's noch drei weitere gestrichen, so dass schließlich mit Sicherheit nur vier übrig bleiben, nämlich das Cinchonin als solches, das Allocinchonin, das α - und β -*i*-Cinchonin.

Nachdem das Cinchonin schon ausreichend untersucht vorlag, sind in jüngster Zeit namentlich die isomeren Basen zum Gegenstande eingehenderen Studiums gemacht worden.³

Hiebei hat sich nun zwischen Cinchonin und Allocinchonin einerseits, zwischen α - und β -*i*-Cinchonin andererseits eine gewisse engere Zusammengehörigkeit ergeben, auf welche schon gelegentlich hingewiesen worden ist. Letztere beiden Basen zeigen z. B. gegen Reagentien, die gewöhnlich zum Nachweise von Hydroxylgruppen benützt werden, ein durchaus negatives Verhalten, während Cinchonin und Allocinchonin glatt jene

¹ Monatshefte für Chemie, 20 (1899), 571.

² Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 157.

³ Z. B. α - und β -*i*-Cinchonin: Monatshefte für Chemie, 21 (1900), 512 und 535; 22 (1901), 1083 und 1097; Allocinchonin: Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 191; 23 (1902), 443 und 455.

charakteristischen Derivate bilden, die auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe schließen lassen.

Nach der heutzutage angenommenen Cinchoninformel, wie sie vor etwa zwei Jahren in einer zusammenfassenderen Publication von Königs¹ gebraucht wurde, sind im Cinchonin, wie aus früheren Arbeiten dieses Forschers² und auch Skraup's³ und Hesse's⁴ hervorgeht, eine Hydroxylgruppe und, wie Skraup⁵ seinerzeit nachwies, eine Vinylgruppe als sichergestellt zu betrachten.

Von den isomeren Basen ist für das Allocinchonin von Hlavnička⁶ und v. Pecsics⁷ der Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in unzweideutiger Weise erbracht worden und ist in ihm auch eine ungesättigte Gruppe wie im Cinchonin anzunehmen.

Denn Hlavnička⁸ hat durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure eine Hydrojodverbindung erhalten, und bei der Oxydation entsteht, wie Skraup und ich jüngst⁹ berichteten, ein dem Merochinen isomeres Allomerochinen.

Anders verlief die Untersuchung der sogenannten Isobasen. Sie theilen unter einander in vielen Stücken Ähnlichkeit, beide aber gegen Cinchonin und Allocinchonin eine auffällige Verschiedenheit. So gelang bei α - und β -*i*-Cinchonin¹⁰ der Nachweis einer Hydroxylgruppe trotz wechselnder Versuchsbedingungen in keiner Weise.

Das Vorhandensein einer ungesättigten Gruppe in den beiden Isobasen ist durch die Additionsfähigkeit von Halogenwasserstoffsäuren allerdings wahrscheinlich. Es hat sich aber gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der dieselbe erfolgt, außerordentlich viel geringer ist als bei Cinchonin, und in

¹ Journal für prakt. Chemie. N. F., 61 (1900), 1.

² Berl. Ber., 13 (1880), I, 286.

³ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 163.

⁴ Ann., 205, 321.

⁵ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 159.

⁶ Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 191.

⁷ Monatshefte für Chemie, 23 (1902), 443.

⁸ Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 198.

⁹ Monatshefte für Chemie, 23 (1902), 455.

¹⁰ Monatshefte für Chemie, 21 (1900), 535.

dieser Hinsicht ist auch die Art des Halogens von Einfluss. Während Jodwasserstoff in allen Fällen am leichtesten addiert wird, ist Chlorwasserstoff am schwierigsten anzulagern; und für die entstehende Verbindung ist es auch sonst vom Einflusse, welche Halogenwasserstoffsäure addiert wird. So liefern Cinchonin, α - und β -*i*-Cinchonin, sowie endlich Allocinchonin ein und dieselbe Hydrojodbase, während z. B. Hydrochlor- α -*i*-Cinchonin sicher verschieden ist von der aus Cinchonin analog entstehenden Verbindung. Die directe Addition von Halogenen ist bisher nur beim Cinchonin versucht worden, nicht aber bei den in Rede stehenden isomeren Basen.

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Einwirkung des Broms auf α -, β -*i*-Cinchonin und Allocinchonin. Zunächst hatte ich nur im Sinne, das α - und β -*i*-Cinchonin, welche bei Abbau-reactionen widerstandsfähiger wie das Cinchonin sind, durch die Einwirkung von Brom etwa gefügiger zu machen. Als dies misslang, unterwarf ich auch Allocinchonin derselben Reaction. Und in dieser Hinsicht verhielt sich auch die Base anders als ihre Muttersubstanz; denn es gelang auch hier nicht, eine dem Cinchonindibromid analoge Verbindung darzustellen.

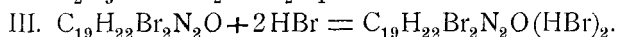
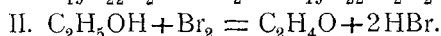
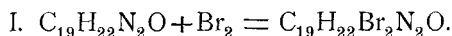
Wie im experimentellen Theile gezeigt wird, entstehen bei α - und β -*i*-Cinchonin bei der Einwirkung von Brom auf die freien Basen verschiedene Reactionsproducte, je nach dem Lösungsmittel, in welchem die Substanzen vertheilt werden. So entsteht bei Anwendung von Kohlenstofftetrachlorid je ein Perbromid; nimmt man aber nach Königs Alkohol-Chloroformmischung als Lösungsmittel, so resultieren die bromwasserstoffsauren Salze der ursprünglich angewendeten Basen; in keinen der beiden Fälle wird jedoch bei den beiden Isobasen Halogen an die vermuthlich auch hier vorhandene Vinylgruppe angelagert.

Beim Allocinchonin entsteht gleichfalls wie bei den Isobasen in Tetrachlorkohlenstofflösung nur ein Perbromid. In Alkohol-Chloroformmischung entsteht jedoch Trihydrobromcinchonin, das mit jenem identisch ist, welches direct aus Cinchonin mit Bromwasserstoffsäure erhalten werden kann.

Für diese etwas auffallenden Erscheinungen bei den Isobasen und Allocinchonin mag in Analogie mit ihrem Verhalten

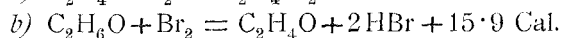
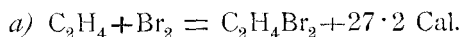
zu den Halogenwasserstoffsäuren in folgendem eine theilweise Erklärung gegeben werden.

Für Cinchonin, bei welchem in Alkohol-Chloroformmischung mit Brom das zweifach bromwasserstoffsäure Salz des Cinchonindibromides entsteht, kann folgendes Reactionsschema zugrunde gelegt werden:



In erster Phase entsteht also vermuthlich die gebromte Base, und erst dann wirkt das überschüssige Brom auf den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol. Die hiebei sich bildende Bromwasserstoffsäure tritt dann an die Bibrombase und bildet das saure Salz derselben.

Damit stehen auch die thermischen Effecte in Übereinstimmung, welche sich für die obigen Reactionsgleichungen I und II berechnen, sofern man nämlich annimmt, dass die im Cinchonin vorhandene äthylenartige Bindung bei der Addition von Brom eine der Anlagerung von Brom an Äthylen vergleichbare Wärmetönung hervorruft. Es ist übrigens derselbe Analogieschluss auch von Skraup für die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an das Cinchonin gemacht worden.¹ Es berechnen sich nämlich nach Berthelot Thermochemie nachfolgende Wärmetönungen, wobei für alle Verbindungen der Gaszustand angenommen ist:



Beim Cinchonin stimmt also der Reactionsverlauf, wie er sich aus den thermochemischen Daten ableiten lässt, mit dem thatsächlichen Ergebnisse überein.

Bei den beiden Isobasen, wo nur die bromwasserstoffsäuren Salze derselben erhalten werden, muss man nun annehmen, dass die Anlagerung von Halogen an die Vinylgruppe erheblich schwieriger erfolgt als beim Cinchonin, und man hat in der

¹ Monatshefte für Chemie, 20 (1899), 592.

Einwirkung des Broms auf den Alkohol in gewisser Beziehung ein Maß für diese Reactionsfähigkeit. Nach dem vorher gegebenen Reactionsschema verläuft demnach bei Cinchonin die Reaction I leichter als die Reaction II; bei den isomeren Basen ist das Verhältniß gerade umgekehrt.

Was das Allocinchonin anlangt, so gilt zunächst auch für dieses, was eben für die beiden Isocinchonine dargelegt wurde, nämlich auch hier muss die Oxydation des Alkohols durch das Brom leichter erfolgen als die Addition des Halogens an die Base. Jedoch geht hier die Reaction in einem anderen Sinne noch weiter. Da nämlich schließlich Trihydrobromcinchonin erhalten wird, so muss man natürlich annehmen, dass die entstehende Bromwasserstoffsäure beim Allocinchonin nicht allein salzbildend wie bei den Isocinchoninen wirkt, sondern auch additionell in das Molecül — in statu nascendi vermuthlich umso leichter — aufgenommen wird. Dieser letztere Umstand steht jedenfalls mit der Additions geschwindigkeit der Halogenwasserstoffsäuren an die Basen selbst in Zusammenhang. Messende Versuche in dieser Beziehung sind bisher nur beim Cinchonin und α -*i*-Cinchonin und theilweise beim β -*i*-Cinchonin durchgeführt worden, während bei Allocinchonin nur ein Versuch mit Jodwasserstoffsäure vorliegt. Immerhin aber lässt sich das Folgende für die in Rede stehende Frage ableiten. α - und β -*i*-Cinchonin addieren Halogenwasserstoffsäuren bei gewöhnlicher Temperatur ungemein langsam. Es ist demnach erklärlich, dass die Reaction bei der Bildung der bromwasserstoffsäuren Salze bereits stehen bleibt und die Addition der Bromwasserstoffsäure ins Molecül hier nicht mehr erfolgt.

Viel rascher als die beiden Isobasen addiert nun das Cinchonin selbst Halogenwasserstoff. Nach den sonstigen zahlreichen Analogien zwischen Cinchonin und Allocinchonin wird man nun wohl auch für diese letztere Base eine leichtere Additionsfähigkeit supponieren dürfen als bei den Isocinchoninen; damit würde sich aber dann auch das Entstehen des Trihydrobromcinchonins aus Allocinchonin erklären lassen.

Anschließend habe ich auch noch den Brechungsindex äquimolecularer Lösungen der sauren Chlorhydrate der vier in

Rede stehenden Basen bestimmt. Es hat sich hiebei gezeigt, dass bei allen fast dieselben Werte für den Brechungsindex erhalten wurden. Während also von Miller und Rhode für Cinchonin und Cinchotin infolge Verschiedenheit des Brechungsvermögens auch eine Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen erschlossen werden konnte, geht aus dem von mir gemachten Vergleiche hervor, dass zwischen den von mir untersuchten vier Basen eine wesentliche constitutive Verschiedenheit sich hieraus nicht ableiten lasse.

Experimenteller Theil.

α -*i*-Cinchonin und Brom.

10 g Base wurden, wie Comstock und Königs¹ angeben, mit 80 g Sprit und 160 g Chloroform gelöst und allmählich mit einer Lösung von 3·5 cm³ Brom in 40 g Chloroform unter Kühlung vermischt, wobei sich allmählich eine harzartige Masse abschied, die beim gelinden Erwärmen wieder in Lösung gieng. Nähere Angaben über die Zeit und Temperatur der Einwirkung sind von den genannten Forschern nicht gemacht. Ich ließ dann über Nacht stehen, ohne dass hiebei eine Veränderung der Flüssigkeit zu bemerken war. Nach theilweisem Abdestillieren des Chloroforms und Alkohols erhielt ich eine Krystallisation (11 g).

Ein Theil wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle stellen große, derbe, farblose Prismen dar. Sie sind leicht löslich in Wasser, ebenso in heißem Weingeist, schwieriger in kaltem. Bei 195° sintert das Salz und zersetzt sich bei 200 bis 201° unter Aufschäumen.

Ein Theil des Salzes, in Wasser gelöst und mit Jodkaliumlösung vermischt, schied Krystalle von der Form des α -*i*-Cinchonindijodhydrates ab.

Außerdem wurde aus einem Theile des bromwasserstoffsauren Salzes durch Ammoniak eine Base abgeschieden, die aus Äther krystallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 127°. Mit

¹ Berl. Ber., 17 (1884), II, 1995.

Kalk geglüht, ließ sich in ihr keine Halogenreaction mit Silbernitrat erhalten.

Daraus geht hervor, dass α -*i*-Cinchonin unter den Bedingungen, bei welchen Comstock und Königs an das Cinchonin Brom anlagern konnten, mit diesem Halogen nicht reagiert, sondern dass es nur durch secundäre Reactionen, die durch die Einwirkung von Brom auf den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol ausgelöst werden, in sein bromwasserstoffsaures Salz übergeht.

Es war deswegen interessant, α -*i*-Cinchonin mit Brom unter Bedingungen zusammenzubringen, wobei jedwede secundäre Reaction als ausgeschlossen zu betrachten war. Hiezu eignet sich Tetrachlorkohlenstoff.

5 g α -*i*-Cinchonin wurde in 50 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 0·9 cm^3 Brom, in 10 g desselben Lösungsmittels vertheilt, unter Kühlung allmählich vermischt. Anfangs fällt ein braunes Harz aus, das sich beim kräftigen Schütteln in ein gelbes Pulver verwandelt. Dasselbe zeigt unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Formen. Es riecht deutlich nach Brom und gibt, in verdünntem Alkohol kalt suspendiert, mit Jodkalistärkekleister sofort Blaufärbung. Es wurde auch eine Brombestimmung des direct erhaltenen Pulvers ausgeführt. Sie ergab Zahlen, die niedriger als für zwei Atome Brom liegen.

0·1601 g Substanz, die im Vacuum nur 0·0005 g an Gewicht verloren hatte, gab, mit Silbernitrat erwärmt, 0·1094 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot Br_2$	Gefunden
Br ₂	35·21	29·08

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Krystalle erhalten, die ganz jenen gleichen, welche bei der erst-erwähnten Einwirkung von Brom auf α -*i*-Cinchonin in alkoholchloroformischer Lösung erhalten worden war. Ebenso war der Schmelzpunkt nur etwa 1° tiefer; diese schmolzen nämlich bei 199 bis 200°, während jene 200 bis 201° als Zersetzungspunkt zeigten. Zum Überflusse wurde auch noch durch

Ammoniak und Äther die Base isoliert, die sich als unverändertes α -*i*-Cinchonin durch Schmelzpunkt (125 bis 126°) und saures Jodhydrat identificieren ließ.

Diese überaus große Zersetzlichkeit, schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, wie auch die directe Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters zeigen, dass Brom und α -*i*-Cinchonin nur in sehr lockerer Beziehung aneinander gebunden sind. Es scheint deshalb wahrscheinlicher, das Reactionsproduct als Perbromid, denn als addiertes Bromproduct anzusprechen, umsomehr als der ganze Charakter desselben sehr an die Verhältnisse erinnert, die Skraup und Vortmann¹ seinerzeit beim Phenanthrolin beschrieben haben.

β -*i*-Cinchonin und Brom.

Die beiden Körper wurden genau so, wie soeben für α -*i*-Cinchonin beschrieben, in Tetrachlorkohlenstofflösung aufeinander einwirken gelassen. Die äußeren Erscheinungen verliefen hier ganz ähnlich. Als Reactionsproduct wurde auch hier ein hellgelbes Pulver erhalten, das unter dem Mikroskope neben meist undeutlichen Formen einzelne kurze Prismen zu erkennen gab. Mit Jodkalistärkelösung trat auch hier starke Blaufärbung ein. Es wurde auch hier eine Brombestimmung des direct erhaltenen Productes ausgeführt.

0·2552 g exsiccatorrockene Substanz gab 0·1976 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot Br_2$	Gefunden
Br ₂	35·21	32·95

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man farblose Krystalle, die unter dem Mikroskope schlanke Prismen darstellten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 217 bis 218°.

0·2408 g Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0094 g an Gewicht.

0·2314 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·1928 g Ag Br.

¹ Monatshefte für Chemie, 3 (1882), 570.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HBr)_2 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	3·79	3·90
	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HBr)_2$	Gefunden
2 HBr	35·05	35·46

Mit Ammoniak und Äther aus dem Salz die Base isoliert, schmolz glatt bei 124 bis 125° und zeigte nach dem Glühen mit Kalk keine Halogenreaction. Mit Salzsäure neutralisiert, gab die Base ein schwer lösliches Chlorhydrat, das in den charakteristischen langen Nadeln des β -*i*-Cinchoninchlorhydrates krystallisierte.

Durch die qualitative Reaction mit JodkalistärkeLösung und die leichte Zersetzlichkeit mit Alkohol ist man auch hier anzunehmen genöthigt, dass das entstandene Reactionsproduct ein Perbromid darstellt, das schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das bromwasserstoffsäure Salz umgewandelt wird.

Allocinchonin und Brom.

5 g Base wurden in 80 g Chloroform und 40 g Sprit gelöst und allmählich mit einer Lösung von 5 g Brom in 20 *cm*³ Chloroform vermischt. Auf Zusatz der Bromlösung fiel ein Niederschlag aus, der aber beim Umschwenken sofort verschwand. Nach dem Stehen über Nacht wurde abdestilliert und ein krystallinischer Salzurückstand I erhalten.

Ein Theil des Salzurückstandes wurde genau so, wie dies für Cinchonin von Königs und Comstock beschrieben wurde, in der nöthigen Menge heißen Wassers gelöst und mit demselben Volum concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert ein Salz in großen farblosen Prismen.

0·1714 g, bei 105° getrocknet, gaben, mit Kalk geglüht, 0·1877 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HBr)_3$	Gefunden
3 Br	44·65	45·64

Die Base, aus dem Salze abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 185°.

0·1590 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben, mit Kalk geglüht, 0·0844 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr$	Gefunden
Br	21·31	22·6

Daraus geht hervor, dass unter diesen Umständen aus Allocinchonin Hydrobromcinchonin erhalten wird.

Da diesmal beim Umkrystallisieren Bromwasserstoffsäure zugesetzt worden war und das Auskrystallisieren des Salzes mehrtägiges Stehen beanspruchte, war damit nicht erwiesen, ob schon direct bei der Einwirkung des Broms auf das Allocinchonin die Bildung von Trihydrobromcinchonin erfolgt war oder erst secundär unter dem Einflusse der zugefügten Bromwasserstoffsäure.

Es wurde deswegen bei einem zweiten Versuche der genau so, wie vorher beschrieben, erhaltene Salzurückstand I statt aus Wasser und Bromwasserstoffsäure, aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Wasser. Unter dem Mikroskop stellte er sechsseitige Platten dar. Er schmilzt bei 242 bis 243°.

0·1147 g, bei 108° getrocknet, gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1246 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HBr)_3$	Gefunden
3 Br	44·67	46·23

Es liegt demnach Trihydrobromcinchonin vor.

In der Kälte nach Vollhard titriert, spaltet die Substanz glatt die zwei Atome Brom ab, die in Form von bromwasserstoffsauerm Salz vorliegen.

0·5703 g bei 108° getrocknet, brauchen, nach Vollhard titriert, 20·9 cm^3
 $\frac{1}{10}$ normale Ag-Lösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr(HBr)_2$	Gefunden
2 Br	29·78	29·30

Aus einem Theil des Salzes wurde mit Ammoniak die Base abgeschieden, die erst ölig ausfiel, aber bald in krystallinische Structur übergieng. Aus 50% Alkohol umkrystallisiert, erhielt man Nadeln vom Schmelzpunkt 184 bis 185°, die mit Hydrobromcinchonin identisch sind.

Daraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Brom auf Allocinchonin in Alkoholchloroformmischung sich direct Trihydrobromcinchonin bildet.

Bei einem anderen Versuch, wo Allocinchonin in feinst gepulvertem Zustande in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt, mit Brom unter öfterem Umschütteln stehen gelassen wurde, war nur die Bildung eines Perbromides zu constatieren. Es waren orange gelbe Prismen erhalten worden, die deutlich nach Brom riechen und Jodkalipapier intensiv bläuen. Schon beim Kochen mit Wasser entweicht alles Brom, indem die Flüssigkeit unter Entfärbung ein weißes, etwas schmieriges Pulver abschied, das nur noch eine Spur von Bromreaction zeigte und im wesentlichen Allocinchonin darstellen dürfte.

Cinchonin und Brom.

Um die Reactionsbedingungen auch hier im Vergleiche mit den übrigen Basen besser verfolgen zu können, habe ich, den Angaben von Königs und Comstock entsprechend, Brom auf Cinchonin in Alkohol-Chloroformmischung einwirken lassen und die Eigenschaften der entstandenen Verbindung in guter Übereinstimmung mit jenen gefunden.

Was die Analyse des sauren bromwasserstoffsäuren Cinchonindibromids anlangt, möchte ich bemerken, dass die Halogenbestimmung bei der Einwirkung von concentrirter

Salpetersäure auf die Substanz bei Wasserbadtemperatur im offenen Gefäße trotz mehrstündiger Einwirkung zu niedrige Zahlen gab. Erst Glühen mit Kalk führte zu stimmenden Zahlen.

- I. 0·2150 g, im Vacuum getrocknet, gaben nach Behandeln mit Salpetersäure 0·2200 g Ag Br.
 II. 0·1940 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben nach Glühen mit Kalk 0·2338 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OBr_2(HBr)_2$	Gefunden	
		I	II
4Br	51·96	43·55	51·29

Die zwei salzartig gebundenen Bromatome lassen sich auch glatt nach Vollhard titrieren.

0·4281 g Substanz, bei 100° getrocknet, brauchen 14·05 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Ag-Lösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OBr_2(HBr)_2$	Gefunden
2Br	25·96	26·24

Refractometrischer Vergleich der wässrigen Lösungen der sauren Chlorhydrate der vier isomeren Cinchoninbasen.

Es wurde je 1·5 g Base mit Hilfe der für das saure Chlorhydrat berechneten Menge titrierter Salzsäure gelöst und genau auf 10 cm^3 gebracht. Von diesen Lösungen wurde der Brechungsindex im Pulfrich'schen Refractometer bestimmt und für Natriumlicht bei 27° Zimmertemperatur folgende Zahlen erhalten.

	Abgelesener Winkel	n_D
Cinchonin	58° 43'	1·3782
Allocinchonin	58° 40'	1·3785
α - <i>i</i> -Cinchonin	58° 48·5'	1·3777
β - <i>i</i> -Cinchonin	54° 48'	1·3777

Nach den von Miller und Rhode für Cinchonin und Cinchotinsalzlösungen durchgeführten Bestimmungen schwankt bei äquimolecularen Lösungen beider Basen bei den Brechungs-exponenten schon die dritte Decimalstelle um etwa drei Einheiten. Bei den von mir untersuchten Basen ist der größte Unterschied fünf Einheiten der vierten Decimalstelle, so dass sich also daraus ergibt, dass aus der Bestimmung der Molecularrefraction auf Unterschiede in der Constitution der vier Basen nicht geschlossen werden kann.
