

Hesse's<sup>1)</sup> analoge Zusammensetzung zeigen dürfte. Dieselbe kann, in Freiheit gesetzt, allem Anschein nach krystallisirt erhalten werden; über ihre Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften bedarf es jedoch unsererseits noch weiterer Untersuchungen.

Fabbrica Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, den 9. Juli 1882.

### 333. C. Forst und Chr. Böhrringer: Ueber Chitenidin.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich des Studiums des Verhaltens von übermangansaurem Kali gegen Chinidin<sup>2)</sup> haben wir neben einem neuen, von uns Hydrochinidin genannten Alkaloïd, als Hauptprodukt der Einwirkung des genannten Reagens ausser Ameisensäure einen dem Chitenin entsprechenden Körper erhalten, aber damals das eingehendere Studium dieses letzteren unterlassen, da Skraup sich dieses vorbehalten hatte. Erst in letzterer Zeit sind wir wieder darauf zurückgekommen, da der genannte Forscher uns in freundlichster Weise den Gegenstand zur weiteren Bearbeitung bereitwilligst überlassen hat, wofür wir demselben besten Dank sagen.

Wir erhielten diese neue Verbindung bei der Oxydation des Chinidins mit Kaliumpermanganat in letzterer Zeit auch in grösserer Menge unter den schon früher von uns angegebenen Bedingungen. Das Oxydationsprodukt fand sich hauptsächlich in dem Filtrat des Manganniederschlags. Nach Ausfällung des darin enthaltenen Hydrochinidins mit überschüssig zugesetzter Natronlauge und dessen Beseitigung durch Filtration, wurde die alkalische Lauge genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und rasch eingedampft. Bei einer gewissen Concentration zeigten sich drusig angeordnete, weisse Krystallaggregate, die fast immer durch eine geringe Menge einer harzartigen Substanz verunreinigt sind. Es ist zweckmässig, die Hauptmenge des Oxydationsproduktes schon auf diese Weise zu sammeln; zur Gewinnung des Restes verdampfte man fast zur Trockne und kochte die feuchte Salzmasse einige Male mit Alkohol aus. Der weingeistige Auszug wird vom Alkohol befreit und der harzige Rückstand, welcher in der Regel nach einigen Tagen noch reichlich Krystalle ausscheidet, in geeigneter Weise aufgearbeitet. Die Reindarstellung der

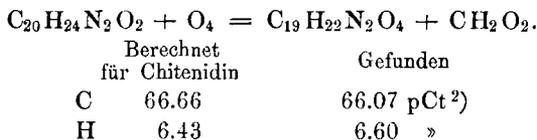
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 326.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1954.

Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser geschehen; besser ist es indessen, eine Mischung aus drei Theilen Wasser mit einem Theil Weingeist anzuwenden.

Die reine Verbindung stellt dünne, zerbrechliche Blättchen dar; grössere prismatische Krystalle erhält man durch Verdunstung einer Lösung derselben in verdünntem Ammoniak. Im Capillarröhrchen erhitzt, tritt bei 240° unter zunehmender Bräunung Erweichung ein, bis bei 246° Schmelzung unter stürmischer Gasentwicklung erfolgt, wobei gleichzeitig vollständige Zersetzung stattfindet. In heissem Wasser ist der Körper ziemlich löslich, schwerer in kaltem, noch schwerer in kaltem Weingeist. Leicht löslich ist derselbe in Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, jedoch wird die Fluorescenz durch Zusatz von Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht.

Die bereits von Skraup<sup>1)</sup> angegebene Isomerie dieses Oxydationsproduktes mit Chitenin, können wir auf Grund der Analysen der Platinverbindung, sowie der Resultate einer Elementaranalyse bestätigen. Hiernach hat der neue Körper die Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$ , und schlagen wir für denselben den Namen Chitenidin vor, um den nahen Zusammenhang mit dem aus Chinin hervorgehenden Chitenin anzudeuten, da er aus Chinidin offenbar nach folgender Gleichung entsteht:



Die bei 120° ausgeführte Bestimmung des Krystallwassers ergab 2 Moleküle (berechnet 9.52 pCt.; gefunden 9.56 pCt. und 9.59 pCt.)

Chitenidinchloroplatinat,  $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot H_2Cl_6Pt + 3H_2O$ . Die Verbindung wurde leicht erhalten durch Vermischen einer Lösung des Chitenidins in sehr verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung; beim Erkalten scheiden sich ziemlich grosse, orangerothe, tafelförmige Nadeln aus. (Für drei Moleküle Krystallwasser berechnet 6.68 pCt., gefunden 6.60 pCt. und 6.62 pCt.; Platin berechnet 24.42 pCt., gefunden 24.19 pCt. und 24.13 pCt.)

Eine wässrige Lösung, bereitet aus 1 Theil Chitenidin in 150 Theilen Wasser, zeigte gegen Reagentien das folgende Verhalten:

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte für Chem. 1881, S. 587.

<sup>2)</sup> Die Substanz verbrennt schwer; jedoch dürfte das geringe Kohlenstoffdeficit von einer Spur einer Verunreinigung herrühren, da die bei 120° getrocknete Substanz, wie sich später zeigte, beim Auflösen in Wasser einige Flöckchen abschied.

Zusatz von wenig Chlorwasser und einem Tropfen Ammoniaklösung bewirkte eine smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung in schwarzviolett überging. Silbernitratlösung bewirkt einen weissen, gallertartigen Niederschlag, leicht löslich sowohl in Ammoniak als in Salpetersäure. Ammoniakalische Kupfersulfatlösung erzeugt einen weissblau gefärbten Niederschlag, ebenso Gerbsäure einen weissen, welcher in Essigsäure leicht löslich ist. Hellgefärbte Niederschläge bewirken noch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, welche beide in Ammoniak leicht löslich sind.

Die Substanz zeigt neben den Eigenschaften eines Phenols auch noch immer die einer Base, und geht mit Säuren gut krystallisirende, scharf charakterisirte Verbindungen ein.

Chitenidinsulfat<sup>1)</sup>,  $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot SO_4H_2 + 3H_2O$ . Chitenidin wurde in Schwefelsäure im Verhältniss von 1 Molekül auf 1 Molekül unter Zusatz von etwas verdünntem Weingeist warm gelöst; beim Erkalten erhielt man schöne, weisse Prismen von obiger Zusammensetzung. ( $SO_4H_2$  berechnet 19.83 pCt.; gefunden 19.93 pCt.; Krystallwasser berechnet 10.93 pCt.; gefunden 11.08 pCt.) Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als man auf drei Moleküle Chitenidin nur zwei Moleküle Schwefelsäure angewandt hatte ( $SO_4H_2$  gefunden 19.43 pCt. und 19.87 pCt.; Krystallwasser gefunden 10.71 pCt. und 10.74 pCt.)

Wir sind damit beschäftigt, noch andere Verbindungen des Chitenidins darzustellen, und werden versuchen, auch das letztere in Chininsäure überzuführen, und ferner durch Einführung von Säureresten die Zahl der Hydroxylgruppen zu bestimmen.

### 334. L. Marquardt: Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Brantwein.

(Schluss.).

(Eingegangen am 14. Juli.)

Zu meiner der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Methode der quantitativen Bestimmung des Fuselöls im Brantwein (diese Berichte XV, 1370<sup>2)</sup>) erlaube ich mir einen Nachtrag zu liefern, welcher für die Beurtheilung und Ausführung des Verfahrens von Wichtigkeit ist.

<sup>1)</sup> Nach Analogie mit der für die Chininsalze üblichen Bezeichnungsweise wäre diese Verbindung als Bisulfat zu benennen.

<sup>2)</sup> In obiger Abhandlung befindet sich ein Druckfehler; auf pag. 1372, Zeile 19 von oben ist statt »nun erhalten werden« zu lesen »nur erhalten werden«.