

Zur Kenntniss des Papaverolins

von

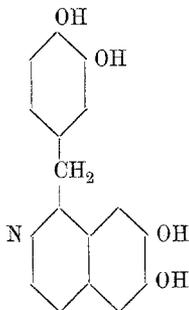
stud. chem. **Karl Krauss.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

In der dritten Abhandlung der Untersuchungen über Papaverin hat Prof. G. Goldschmiedt das jodwasserstoffsäure Salz einer Base beschrieben, welche bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Papaverin entsteht. In der erwähnten Base sind die im Papaverin enthaltenen vier Methoxyle durch Hydroxyle ersetzt.

Es wurde ihr, um gleichzeitig ihren Charakter als Phenol und als Base zu kennzeichnen, der Name Papaverolin gegeben. Ihre Structur ergibt sich aus der des Papaverins und findet in nachstehender Formel Ausdruck:



Goldschmiedt hat diese Base, welche sehr leicht zersetzlich zu sein scheint, aus kalter verdünnter Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes, durch Natriumbicarbonat unter Ausschluss der Luft, in Gestalt weisser Kryställchen abgetrennt, dieselbe aber nicht weiter untersucht.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt das eingehendere Studium dieser interessanten Verbindung unternommen und theile die Resultate im Nachstehenden mit.

Zur Darstellung des jodwasserstoffsäuren Papaverolins wurde so verfahren, wie es Goldschmiedt beschrieben, nur wurde der jodwasserstoffsäuren Lösung der Base amorpher Phosphor zugesetzt, um die schädlichen Wirkungen etwa auftretenden freien Jodes zu beseitigen. Um festzustellen, ob alles Methoxyl abgespalten, wurde nach mehrstündigem Kochen eine Probe der Reaktionsmasse aus dem Kolben herausgenommen und im Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparate qualitativ geprüft, ob sie noch Jodmethyl abspalte oder nicht. In der Regel war die Reaction bei Anwendung von 30 g Papaverin und 250 g Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 in 10—11 Stunden vollendet. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der an der Luftpumpe von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreit und hierauf in nicht zu wenig heissem Wasser gelöst wird. Nachdem man die Lösung vom Phosphor abfiltrirt hat, lässt man sie erkalten, worauf sich reichlich vollkommen weisse Krystalle abscheiden. Dieselben werden an der Luftpumpe abgesaugt und mit kaltem Wasser gut gewaschen, um sicher zu sein, dass an den Krystallen keine freie Jodwasserstoffsäure mehr haftet.

Um nun aus dem Salze die freie Base zu erhalten, löst man je 10 g des Jodhydrates in so viel heissem Wasser auf, dass es auch nach dem Erkalten noch in Lösung bleibt. Hierauf setzt man eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat hinzu. Es fällt dann die Base als fast weisses, krystallinisches Pulver aus, das rasch abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst an der Pumpe, dann im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrocknet wird. Ich erhielt auf diese Weise Papaverolin, das sich selbst nach monatelangem Liegen an der Luft nicht veränderte. Bedeutend weniger gut wird die Base erhalten, wenn das angewendete Jodhydrat auch nur eine sehr geringe Menge freier Jodwasserstoffsäure enthält.

Ich habe mich durch häufig wiederholte Versuche überzeugt, dass die Base aus neutraler Lösung nahezu farblos ausfällt,

während bei Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure stets gefärbte Niederschläge erhalten werden. So gibt beispielsweise dasselbe Salz, welches in Wasser gelöst mit doppelkohlenurem Natron einen weissen Niederschlag liefert, einen gefärbten, wenn man der Lösung vor der Fällung auch nur eine minimale Quantität Jodwasserstoffsäure zusetzt.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

- I. 0·1634 *g* des bei 100° im Vacuum getrockneten Papaverolins gaben 0·4052 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1105 *g* Kohlenstoff und 0·0737 *g* Wasser, entsprechend 0·0082 *g* Wasserstoff.
- II. 0·2851 *g* der Substanz, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 12·5 *cm*³ Stickstoff bei 19·0° und 743 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{13}NO_4$
C	67·73	—	67·85
H	5·02	—	4·59
N	—	4·93	4·94.

Papaverolin krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Es verlor die bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknete Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome oder im Vacuum auf 100°:

- I. 0·2347 *g* Substanz 0·0267 *g* Wasser.
 II. 0·2929 *g* Substanz 0·0333 *g* Wasser.
 III. 0·3610 *g* Substanz 0·0415 *g* Wasser.
 IV. 0·3230 *g* Substanz 0·0379 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für 2 H ₂ O
H ₂ O	11·38	11·36	11·48	11·73	11·28.

Die Thatsache ist längst bekannt, dass Papaverin zu den schwachen Basen gehört, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Natriumacetat gefällt werden. Papaverolin, welches vier

Hydroxyle enthält, musste wohl als noch schwächere Base angesehen werden und es erschien möglicherweise vortheilhaft, die Fällung mit Natriumacetat, anstatt mit Natriumbicarbonat auszuführen. Ich erhielt beim Versetzen einer Lösung des Jodhydrates mit Natriumacetat in der Regel Papaverolin, wie bei der Fällung mit Natriumbicarbonat.

- I. 0·2232 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° im Vacuum 0·0243 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für 2H ₂ O
H ₂ O	10·88	11·28.

- II. 0·1988 *g* bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·4913 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1340 *g* Kohlenstoff und 0·0837 *g* Wasser, entsprechend 0·0093 *g* Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ NO ₄
C	67·38	67·85
H	4·66	4·59.

Bei einem Versuche jedoch hatte der gefällte Niederschlag die Zusammensetzung des Ammoniumhydroxydes dieser Base, wie folgende Analysen ergaben:

- I. 0·1868 *g* Substanz bei 100—105° im Wasserstoffstrome getrocknet, gaben 0·4373 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1193 *g* Kohlenstoff und 0·0900 *g* Wasser, entsprechend 0·0100 *g* Wasserstoff.
- II. 0·1825 *g* Substanz, ebenso getrocknet, gaben 0·4255 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1160 *g* Kohlenstoff und 0·0802 *g* Wasser, entsprechend 0·0089 *g* Wasserstoff.
- III. 0·1785 *g* Substanz, auf dieselbe Weise getrocknet, gaben 0·4161 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1135 *g* Kohlenstoff und 0·0868 *g* Wasser, entsprechend 0·0096 *g* Wasserstoff.
- IV. 0·2118 *g* Substanz, aus Alkohol durch Concentration ausgefällt und bei 100—105° getrocknet, gaben 0·4950 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1350 *g* Kohlenstoff und 0·0970 *g* Wasser, entsprechend 0·0108 *g* Wasserstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{13}NO_4HOH$
C.....	63·84	63·59	63·59	63·74	63·79
H	5·35	4·87	5·39	5·09	4·98.

Die Bedingungen, welche für die Fällung des Papaverolins oder dessen Ammoniumhydroxydes massgebend sind, konnte ich nicht ermitteln; bei wiederholten späteren Versuchen wurde immer Papaverolin erhalten; dass aber in dem einen Falle tatsächlich das Ammoniumhydroxyd der Base vorlag und nicht diese selbst mit Einem Krystallwasser, geht aus Folgendem hervor:

Das Papaverolin enthält — wie aus obigen Bestimmungen ersichtlich ist — zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° im Vacuum oder im Wasserstoffstrome abgibt. In diesem Falle aber konnte unter den gleichen Verhältnissen ein Gewichtsverlust nicht constatirt werden, und die bei 100° im Vacuum oder im Wasserstoffstrome getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse die Zahlen des Ammoniumhydroxydes. Auch durch Auflösen in Alkokol und nachheriges Wiedergewinnen durch Concentration wurde an der Zusammensetzung des Hydroxydes nichts geändert (siehe Analyse IV). In ihrem Äusseren unterscheiden sich die beiden Producte dadurch, dass das Papaverolin krystallinisch ist, während das Hydroxyd aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte, sondern stets amorph ausfiel.

Beim Erhitzen im Haarröhrchen zeigt das Papaverolin das nachstehend geschilderte Verhalten:

Bei etwa 150° bemerkt man, dass die Substanz sich etwas dunkler färbt. Bei steigender Temperatur geht rasch Schwärzung vor sich, so dass bei 210° ein scharfes Beobachten kaum mehr möglich ist, jedoch ist selbst bei 300° vollständige Verflüssigung gewiss nicht erfolgt.

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das Hydroxyd, nur begann die Schwärzung schon bei 140°.

Die Base löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, Oxalsäure, insbesondere in Essigsäure und in Glycerin, selbst in ziemlich stark verdünntem. Ziemlich gut ist sie in Alkohol löslich, namentlich beim Erwärmen. Dagegen löst sie sich in

Äther und Chloroform kaum, in Benzol, Petroleumäther und Wasser gar nicht.

Eine stark verdünnte alkoholische Lösung gibt mit wenig Kalilauge eine schöne blaue Färbung. Bei einem Überschuss an Kalilauge entsteht eine dunkelrothviolette Färbung. Auf Zusatz von Salzsäure über den Neutralisationspunkt schlägt die Farbe in braun um und wird auf Zusatz von Kalilauge wieder blau. Diese Reaction zeichnet sich durch ihre ausserordentliche Empfindlichkeit aus.

Soda erzeugt in der wässrigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes einen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe auflöst. Auf Zusatz von Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses tritt wieder Fällung ein. Natriumbicarbonat fällt aus dem Papaverolin Jodhydrat, die freie Base, doch löst sich diese im Überschusse des Fällungsmittels nicht.

Kaliumbichromat gibt mit einer Lösung des salzsauren Salzes eine missfärbige Fällung, die darüberstehende Lösung färbt sich grün.

Silbernitrat, im Überschusse dem Chlorhydrat zugesetzt, gibt beim Erwärmen einen Silberspiegel.

Platinchlorid erzeugt in einer Lösung des salzsauren Papaverolins einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt eine verdünnte alkoholische Lösung des Papaverolins intensiv rothbraun.

Ausser dem Jodhydrate wurden noch folgende Salze des Papaverolins dargestellt:

Chlorhydrat. Dasselbe wird auf zweierlei Art erhalten. Erstens durch Umsetzung des Jodhydrates mit frisch gefälltem Chlorsilber. Aus dem Filtrate des Silberniederschlages scheiden sich nach dem Erkalten der eingeengten Lösung feine, weisse Krystalle in Form von Nadeln ab. Dieselben sind im heissen Wasser leicht, im kalten etwas schwerer löslich.

Ferners erhielt ich dieses Salz durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure.

Beim Trocknen bei 100° verloren:

- I. 0·4142 g des auf die erste Weise dargestellten Chlorhydrates
0·0220 g Wasser.

II. 0·1599 *g* des auf die zweite Weise erhaltenen Salzes 0·0088 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 H ₂ O
	I.	II.	
H ₂ O	5·29	5·50	5·33.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

0·1810 *g* des bei 100° getrockneten Chlorhydrates gaben 0·3997 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ NO ₄ HCl
C	60·22	60·09
H	4·53	4·38.

Das neutrale Sulfat, erhalten durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grossen Überschusses der Säure, ist in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, selbst beim Kochen; leichter dagegen löst es sich in etwas angesäuertem Wasser. Es krystallisirt mit 8½ Molekülen Krystallwasser:

I. 0·5223 *g* des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° im Vacuum 0·0974 *g* Wasser ab.

II. 0·7523 *g* lufttrockenen Salzes gaben bei 100° im Vacuum 0·1390 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 8½ H ₂ O
	I.	II.	
H ₂ O	18·47	18·65	18·72.

0·6133 *g* der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·2116 *g* schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₆ H ₁₃ NO ₄) ₂ H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄	14·51	14·75.

Das neutrale Oxalat, erhalten durch Auflösen der Base in Oxalsäure unter Vermeidung eines Überschusses von Oxalsäure, krystallisirt in Nadeln, die sich radial zu kugeligen Aggregaten gruppiren. Es ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem. Die Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

0·2009 g des lufttrockenen Oxalates verloren bei 100° im Vacuum
0·0271 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 3H ₂ O.
H ₂ O	13·49	14·13.

0·1738 g des bei 100° im Vacuum getrockneten Salzes gaben
0·3942 g Kohlensäure und 0·0704 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₆ H ₁₃ NO ₄) ₂ O
C	61·85	62·19
H	4·48	4·27.

Destillation des Papaverolins über Zinkstaub.

Wenn man Papaverolin über Zinkstaub destillirt, so ist zu erwarten, dass man durch Abspaltung der Hydroxyle jene Base bekommt, welche gleichsam den Kern des Papaverins repräsentirt und welche — wie Prof. Goldschmiedt in seinen Abhandlungen über Papaverin nachgewiesen hat — ein α -Benzylisochinolin sein muss.

Diese Base verdient ein umso grösseres Interesse, als sich von ihr nicht nur Papaverin, sondern alle Alkaloide ableiten, in welchen bisher ein Isochinolinkern mit Sicherheit nachgewiesen ist, also auch Narkotin und Hydrastin.

Leider ist die Reaction durchaus nicht glatt verlaufend; erst nach vielen Versuchen konnte überhaupt ein fassbares Product erhalten werden, offenbar in Folge der leichten Zersetzbarkeit der in Frage kommenden Substanzen bei höherer Temperatur. Es gelingt nur dann, eine geringe Menge eines Reductionsproductes zu erhalten, wenn man dafür sorgt, dass dasselbe so

rasch als möglich dem zersetzenden Einflusse der hohen Temperatur entzogen wird. Zu diesem Zwecke wurde in nachstehend beschriebener Weise verfahren:

Ein 20 mm weites und circa 80 cm langes Verbrennungsrohr wurde mit einer tubulirten Vorlage verbunden, diese selbst dann durch ein Glasleitungsrohr mit einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Absorptionsapparate. In das Verbrennungsrohr wurde zur Schonung und bequemeren Füllung desselben eine eiserne Rinne, welche sich gut an die Rohrwand anlegte, eingesetzt. Am vorderen Ende war diese aufgebogen, damit der Zinkstaub nicht in die Vorlage fallen konnte. Die Rinne wurde mit 5 g Papaverolin, das mit circa 75 g Zinkstaub gut verrieben war, beschickt, und zwar so, dass am vorderen Ende, etwa 4 cm weit, reiner Zinkstaub sich befand, während im übrigen Theile der Rinne die mit Zinkstaub vermischte Substanz gleichmässig vertheilt war. Die so gefüllte Rinne, in das Verbrennungsrohr eingesetzt, füllte ungefähr den halben Querschnitt des Rohres aus. Nachdem die Luft im Rohre durch Wasserstoff verdrängt ist, wird zur schwachen Rothgluth erbitzt. Während der ganzen Zeit des Versuches wird ein ziemlich kräftiger Wasserstoffstrom durch das Rohr geleitet. Auf diese Weise erreicht man ein rasches Hinwegführen der Destillationsproducte.

Im vorderen Theile des Rohres, der durch eine Asbestplatte gegen die Hitze des Ofens geschützt ist, condensiren sich zuerst flüssige, aromatisch (diphenylartig) und gleichzeitig chinolinartig riechende Producte und etwas nicht condensirbarer Dampf, den auch die vorgelegte Salzsäure nicht absorbirt, geht weg. Nach einiger Zeit bemerkt man am vorderen Ende des Rohres orangegelbe, zarte Krystalle, die sich ziemlich rasch vermehren. An der heissesten Stelle des aus dem Ofen hervorragenden Theiles des Rohres setzen sich grünliche Krystalldrusen an. Wenn die Reaction vollendet ist, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten. Soll in demselben Rohre eine zweite Reduction vorgenommen werden, so zieht man die Rinne heraus und beschickt sie mit neuen Mengen der Zinkstaubmischung.

Ausgehend von 50 g Papaverolin erhielt ich etwas über 5 g Destillationsproduct. Die anfangs orangegelben Krystalle werden beim Liegen an der Luft grün.

Zur Trennung der einzelnen Producte von einander wurde die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen digerirt. Ich verwendete hiezu diejenige, welche während des Versuches vorgelegt war. Hierauf wurde filtrirt und mit angesäuertem Wasser gewaschen. Es hatte sich augenscheinlich nur wenig gelöst, denn das krystallinische Destillat war nicht in Lösung gegangen.

Der Rückstand wurde mit Petroleumäther ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und dann das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt. Es fällt ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Der Rückstand wurde noch so oft mit Petroleumäther extrahirt, bis nichts mehr in Lösung ging. Die so erhaltenen einzelnen Partien wurden dann vereinigt, der Petroleumäther abfiltrirt und die Krystalle, nachdem sie mit Petroleumäther gewaschen waren, im Vacuum getrocknet. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 223—224°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 234—235°, der sich bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol constant zeigte. Dieser so erhaltene Körper löst sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Benzol und besonders leicht in Eisessig.

Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1465 *g* Substanz (Schmelzpunkt 223—224°) 0·4703 *g* Kohlensäure und 0·0775 *g* Wasser.
 II. 0·2259 *g* Substanz (Schmelzpunkt 234—235°) gaben 0·7270 *g* Kohlensäure und 0·1090 *g* Wasser.
 III. 0·3014 *g* der Substanz (Schmelzpunkt 234—235°) gaben 17·5 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 748 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₁₆ H ₁₃ N	C ₃₂ H ₂₄ N ₂
C	87·55	87·74	—	87·67	88·07
H	5·87	5·36	—	5·93	5·50
N	—	—	6·56	6·39	6·42.

Neben die durch die Analyse gefundenen Percentzahlen habe ich nicht nur diejenigen des erwarteten Benzylisochinolins gestellt, sondern auch jene, welche die Zusammensetzung des Dibenzylisochinolins ausdrücken, weil die Analysen der neuen

Base namentlich in den Wasserstoffzahlen darauf hinweisen, dass in Folge der hohen Temperatur das primär entstehende Benzylisochinolin sich in ähnlicher Weise condensire, wie das beim Benzol, Pyridin und Chinolin vielfach beobachtet worden ist. Aber auch das Verhalten der Base weist darauf hin, dass eine Substanz von höherem Moleculargewicht vorliege. Es ist vor Allem auffällig, dass sie sich nur in concentrirten Säuren verbindet, während das Papaverolin, welches vier Hydroxylgruppen an demselben Kern gebunden hat, eine verhältnissmässig kräftige Base ist und zum Beispiel — wie ich oben gezeigt habe — mit Oxalsäure ein neutrales Salz liefert.

In concentrirter Salzsäure löst sich diese neue Base beim Erwärmen auf. Aus der Lösung fällt Platinechlorid einen graugelben, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen erst in Lichtgrün, dann in Dunkelblaugrün übergeht.

In concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit smaragdgrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine gelbe, flockige Trübung.

Es ist mir nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, ein gut charakterisirtes, den Eindruck der Reinheit hervorrufendes Salz darzustellen. Die Base scheint auch leicht oxydabel zu sein; wenigstens verändern die Lösungen derselben beim Stehen an der Luft bald ihre Farbe und werden dunkelgrün. Ja, selbst die trockene Substanz zeigt solche Farbenveränderungen, wenn auch nur in schwächerem Maasse.

Es dürfte die Annahme, dass die beschriebene Substanz aus zwei Molekülen Benzylisochinolin unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstanden sei, wohl gerechtfertigt erscheinen. Leider sind die Ausbeuten so schlecht, dass eine nähere Untersuchung mit Rücksicht auf die grossen Kosten unmöglich ist.

Der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil des Destillationsproductes wurde zunächst am Wasserbade eingedampft. Hiebei gingen einige nach Phenol und zugleich nach Theer riechende Körper weg, die offenbar nur spurenweise in der Lösung enthalten waren. Der krystallinische Rückstand wurde hierauf in Wasser

gelöst und mit Kalilauge versetzt. Die so in Freiheit gesetzte Base wurde aus einer Retorte mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es ging ein deutlich nach Isochinolin riechendes Öl über. Um etwa mittübergerissene Kalilauge zu entfernen wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und der Äther abdestillirt. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Es fällt ein orangegelber krystallinischer Niederschlag aus, der, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 229° zeigte.

Die bei $120\text{--}128^{\circ}$ getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.2905 g Substanz gaben 0.3630 g Kohlensäure und 0.0608 g Wasser.
 II. 0.2455 g Substanz gaben 0.0682 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$
C	34.08	34.51
H	2.33	2.87
Pt	27.78	27.94.

Beim Trocknen bei $120\text{--}128^{\circ}$ verloren:

- I. 0.3025 g Substanz 0.0120 g Wasser.
 II. 0.2555 g Substanz 0.0100 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	
H_2O	3.97	3.81	3.74.

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines Methylisochinolins und muss zu Folge ihrer Entstehungsweise als α -Methylisochinolin betrachtet werden.

Ausser dem Chloroplatinat konnte ich aus Mangel an Material nur noch das Pikrat darstellen. Zu diesem Zwecke wurde die Base durch Zersetzung des noch vorhandenen Platindoppelsalzes zurückgewonnen und in alkoholischer Lösung mit

einer gleichen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fällt sofort ein sehr schön krystallinischer hellgelber Niederschlag aus. Das so erhaltene Pikrat zeigt einen Schmelzpunkt von 209—210°, sintert jedoch schon bei etwa 198°. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem das Pikrat ziemlich schwer löslich ist, veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Vom Isochinolin unterscheidet sich das α -Methylisochinolin — wie ich mich durch Parallelversuche überzeigte — durch die bedeutend geringere Löslichkeit des α -Methylisochinolinchlorplatinates in heissem Wasser.

Von dem bereits bekannten γ -Methylisochinolin¹ unterscheidet sich die vorliegende α -Verbindung durch den Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes und des Pikrates.

	α -Methylisochinolin	γ -Methylisochinolin
Chloroplatinat	229°	253·5°
Pikrat	209—210°	194—195°

Zum Schlusse erlaube ich mir an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die vielen guten Rathschläge, die er mir im Laufe der Arbeit ertheilt hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XXI, b, 2300.