Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinehonidin

von

G. Neumann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Wie Herr Prof. Dr. Skraup schon seinerzeit¹ mitgetheilt hat, habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin studirt.

Das verwendete Cinchonidin wurde aus dem käuflichen Sulfat dargestellt. Es erwies sich durch die Weinsäurereaction als reines Cinchonidin. Der Schmelzpunkt der Base lag bei 206°.

Darstellung von Trihydrojodcinchonidin.

Wurde getrocknetes Cinchonidin $2^{1}/_{2}$ Stunden lang mit dem fünffachen Gewicht Jodwasserstoffsäure (S. G. 1·7), welche mit Phosphor entfärbt war, erhitzt, so entstand ein hellgelber fester Körper in einer bernsteingelben Flüssigkeit.

Nachdem die Jodwasserstoffsäure im Vacuum vertrieben worden war, blieb ein gelber, bisweilen orangefarbener Kuchen im Destillationsgefäss. Dieser wurde entweder vorher mit absolutem Alkohol herausgeschwemmt und abgesaugt oder direct durch Kochen mit 50% igem Alkohol aufgelöst und filtrirt. In der erkalteten Lösung fanden sich reichlich Krystalle, welche, nochmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, bei 138 bis 140° glasig durchsichtig wurden und bei 216° schmolzen und sich gleich darauf zersetzten.

Das so entstandene Product bildet, wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, gelblich weisse Nadeln,

¹ Monatshefte für Chemie, XII, 431.

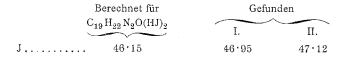
welche ziemlich lichtempfindlich sind, dieses aber umso weniger, je reiner sie sind. Bei höherer Temperatur im Trockenkasten wird die Verbindung ebenfalls leicht zersetzt, indem sich das Präparat braun färbt. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation fallen nach einigem Stehen neben der festen krystallisirten Verbindung braunrothe harzige Producte aus, die sich nicht reinigen liessen. Auch beim Eindampfen der verdünnten alkoholischen Mutterlaugen entstehen ähnliche harzige Ausscheidungen.

- I. $0.2345\,g$ des über Schwefelsäure getrockneten Productes gaben $0.2443\,g$ Ag J.
- II. 0.2045 g lieferten 0.2144 g Ag J.
- III. 0·1653 g trockene Verbindung gaben 0·2057 g CO2 und 0·0563 g H2O.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$		Gefunden		
		I.	III.	
C	33.69		_	$33 \cdot 94$
Н	3.68			$3 \cdot 79$
J	56.16	$56 \cdot 29$	56.65	_

Also war die Verbindung ein Trihydrojodeinehonidin. Bei Anwendung von weniger Jodwasserstoff oder kürzerem Erhitzen (½—1stündigem) ist die Umwandlung des Cinchonidins nicht vollständig. Bei längerem Erhitzen (7stündigem) entsteht im Wesentlichen dasselbe Additionsproduct, aber neben diesem viel harzige Producte. In einem Falle, wo acht Stunden mit Jodwasserstoffsäure von geringerer Concentration (1·6) erhitzt wurde, schied sich beim Erkalten ein rothes Öl ab, welches über Nacht erstarrte und nach dem Waschen mit absolutem Alkohol eine orangegelbe Masse bildete. Wurde dieser Körper aus 50% igem Alkohol umkrystallisirt, so entstanden Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats. Sie schmolzen bei 220° unter Schwärzung und Gasentwicklung.

- I. 0.3330 g Substanz gaben 0.2894 g AgJ.
- II. 0.1590 g lieferten 0.1385 Ag J.



Also scheint die erhaltene Verbindung Dihydrojodcinchonidin zu sein. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Beim 2½ stündigen Erwärmen von Cinchonidin mit der 11 fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·96 blieb nach dem Erkalten die Flüssigkeit klar. Nach dem Abdestilliren der Jodwasserstoffsäure im Vacuum hinterblieben Krystalle, die sich identisch mit den früher beschriebenen mit Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·7 erhaltenen erwiesen.

- I. 0.2895 g Verbindung lieferten 0.2868 g Ag J.
- II. 0.4163 Substanz gaben 0.4098 g Ag J.
- III. 0.2849 Verbindung derselben Provenienz entwickelten 0.3341 g $\rm CO_2$ und 0.1045 g $\rm H_2O.$

Berechnet für	Gefunden		
$\mathrm{C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3}$	I	II.	III.
	1.	11.	
C 33 · 69		_	$35 \cdot 49$
H 3.68			• 4.08
J 56·16	53.53	$53 \cdot 20$	

Dieses Product gibt mit Ammoniak zerlegt auch dieselben Umsetzungsproducte wie das mit Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·7 dargestellte.

Zersetzung von Trihydrojodcinchonidin durch Ammoniak.

Wird die Additionsverbindung mit wenig Alkohol angerührt und ein Molekül alkoholisches Ammoniak hinzugefügt, so löst sich beim Schütteln alles auf und die nahezu entfärbte Lösung scheidet bei längerem Stehen ein feines Krystallpulver ab. Werden zwei Moleküle Ammoniak verwendet, so tritt Krystallisation nahezu augenblicklich ein.

Die auf die erste Art erhaltenen Fällungen sind in vielem heissen Wasser löslich, fallen beim Abkühlen lichtgelb harzig aus und werden beim Reiben mit einem Glasstabe fest und nahezu weiss. Die Substanz schmilzt bei 184° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 221°. Am Lichte färbt sie sich besonders im feuchten Zustande bald dunkelgelb.

 $0\cdot2852\,g$ Verbindung lieferten $0\cdot2045\,g$ Ag J oder $38\cdot74^0\!/_0$ $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ enthält $46\cdot15^0\!/_0$ J. Also war die Fällung nicht reines Dihydrojodcinchonidin.

Die durch Anwendung von zwei Molekülen Ammoniak ausgefällte Verbindung ist in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich und zersetzt sich beim längeren Erwärmen. Direct ausgefällt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet, schmilzt sie bei 166°. In warmen Alkohol rasch gelöst und mit Wasser ausgefällt, verflüssigte sie sich bei derselben Temperatur; ebenso auch wenn sie in 50% igem Weingeist unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wurde.

- I. $0.1639\,g$ verbrannten zu $0.3215\,g$ CO $_2$ und $0.0837\,g$ H $_2$ O. II. 0.2340 Substanz von der zweiten Darstellung lieferten $0.1310\,g$ AgJ.
- III. 0.2269 derselben Substanz gaben 0.4206 g CO2 und 0.1128 g H2O.

· B	Berechnet für	(Gefunden	<u>.</u>
C_1	$\underbrace{{}^{9}\mathrm{H}_{22}\mathrm{N}_{2}\mathrm{O}\left(\mathrm{HJ}\right)}$	I.	II.	III.
C	54.03	53.80	-	51.31
Н	$5 \cdot 45$	5.69	_	5.55
J	30.09	_	30.24	· . —

Das direct erhaltene Additionsproduct aus Cinchonidin und Jodwasserstoffsäure ist demnach das zweifach jodwasserstoffsaure Salz eines Hydrojodcinchonidins, aus welchem beim vorsichtigen Zerlegen mit Ammoniak das einfach jodwasserstoffsaure Salz abgeschieden wird.

Bei einigen Versuchen war der Verlauf indess etwas anders. Nach Zusatz von zwei Molekülen Ammoniak war dann auch nach längerem Stehen wenig ausgefallen und aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach Zusatz von Wasser harzige Fällungen aus, die allmälig erstarrten.

- I. $0.2845\,g$ im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss getrocknete Substanz gaben $0.2371\,g$ Ag J.
- II. 0.2216 g verbrannten zu 0.3340 g CO₂ und 0.0923 g H₂O.

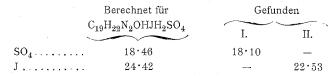
1	Berechnet für		Gefunden	
C_1	$\underbrace{{\rm H}_{22}{\rm N}_2{\rm O}({\rm HJ})_2}_{9{\rm H}_{22}{\rm N}_2{\rm O}({\rm HJ})_2$	I.	II.	
C	41.47	41 · 11		
Н	.4.36		4.63	
J	46.15	_	$44 \cdot 98$	

Es ist also trotz des Überschusses von Ammoniak bloss ein Molekül JH abgespalten worden und es entstand Dihydrojodcinchonidin.

Hydrojodcinchonidinsulfat: Wurden 3g Hydrojodcinchonidin mit der für ein normales Salz berechneten Menge, d. h. 6·3 cm³ 1·1 fach normal Schwefelsäure behandelt, so wurde anfangs die Mischung klar, bald aber breiähnlich Die abgesaugte und mit absolutem Alkohol gewaschene Menge löste sich nur schwierig in 96⁰/0 igem Alkohol und schied beim Verdunsten auch im Vacuum über Schwefelsäure ein Harz aus.

Zur Darstellung des Hydrosulfats wurden 3g Base mit $12\cdot 6\,cm^3$ $1\cdot 1$ fach normal Schwefelsäure gemischt. Es schied sich nach kurzer Einwirkung ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen, Waschen mit absolutem Alkohol und Lösen in $25^0/_0$ igem Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure in weissen Blättchen krystallisirte.

I. 0.3302 g Salz lieferten 0.1454 g BaSO₄.
II. 0.2583 Salz gaben 0.1079 g AgJ.



Also war das Salz Hydrojodcinchonidinhydrosulfat.

Auch aus dem Hydrojodcinchonidinjodhydrat bildete sich beim Vermischen mit der 1 Mol. entsprechenden Menge von dreifach normal Schwefelsäure, eine weisse krystallinische Verbindung. Sie wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus $25^{\circ}/_{\circ}$ igem Alkohol umkrystallisirt. Die anfänglich weissen Krystallnadeln zersetzten sich leicht im Exsiccator, auch bei Lichtabschluss. Von der analytischen Untersuchung wurde daher Abstand genommen.

Zersetzung von Hydrojodcinchonidin durch alkoholisches Kali.

11 g Hydrojodcinchonidin wurden vier Stunden lang mit 22 g Kaliumhydroxyd im 200 g 97% igem Alkohol im Kolben am Rückflusskühler gekocht. Eine Probe, mit Wasser gefällt,

gab dann feine Flocken, welche sich als jodfrei erwiesen. Nunmehr wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rest in viel Wasser gegossen. Das nach einigem Stehen Ausgeschiedene wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Äther extrahirte aus dem trockenen Körper nur minimale Mengen einer lange Zeit harzig bleibenden Substanz.

Der in Äther nicht lösliche Theil wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Substanz in 50% igem Alkohol fast unlöslich, in absolutem aber leicht löslich war, wurde 90% iger zum Umkrystallisiren gewählt. Der Schmelzpunkt der Substanz war anfänglich 238° und stieg nach und nach bis 244°. Erst kurz vor dem Schmelzen tritt schwache Färbung ein, die geschmolzene Substanz ist im Capillarrohre durchsichtig.

Unter dem Mikroskop zeigten sich breite Tafeln, welche andere Formen haben als unter denselben Umständen umkrystallisirtes Cinchonidin.

Das neutrale Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat konnte weder aus Wasser noch aus Alkohol krystallisirt erhaltenwerden. Die Auflösung der Base in $90^{\rm 0}/_{\rm 0}$ igem Alkohol wurde aber durch concentrirte alkoholische Pikrinsäure gefällt. Das ausgeschiedene Pikrat sah unter dem Mikroskop wie sternförmig gruppirte Federn aus.

Um festzustellen, ob die Base mit dem Schmelzpunkt 244° einheitlich ist, wurde das Pikrat in grösserer Menge dargestellt und durch Alkohol in zahlreiche Fractionen gespalten und aus diesen die Basen durch Kochen mit Natronlauge wiedergewonnen. Die gereinigten Pikrate wurden durchwegs bei 181° glasig und schmolzen vollständig bei 204°, die Basen zwischen 241—244°. Die Pikrate waren unter dem Mikroskop alle gleich; aber unähnlich dem Cinchonidinpikrat, welches feine von einem Punkt ausgehende Nadeln bildet, die bei 193° schmelzen. Demnach liegt eine neue Base vor, welche ich zum Unterschied von dem bisher bekannten isomeren Cinchonidin β-Cinchonidin nenne.

I. $0.3014\,g$ über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.8500 g Kohlensäure und $0.2020\,g$ Wasser.

II. $0.3107\,g$ Base einer anderen Darstellung lieferten $0.8850\,g$ CO₂ und $0.2175\,g$ H₂O.

В	erechnet für	Gefunden	
•	$\underbrace{\mathrm{C_{19}H_{22}N_2O}}$	I.	II.
C	77.51	77-24	77.68
Н	7.50	7.46	7.77

Nachdem auch der in Äther lösliche Theil von der Darstellung des β -Cinchonidins durch Überführung in das Pikrat und Wiederausscheiden der Base gereinigt worden war, erwies sich dasselbe gleichfalls als β -Cinchonidin.

β-Cinchonidinoxalat: Wurde β-Cinchonidin mit so viel absolutem Alkohol erhitzt, dass noch ein kleiner Theil der Base ungelöst blieb, und dann die dem neutralen Salz entsprechende Menge Oxalsäure hinzugefügt, so löste sich das entstandene Oxalat vollkommen auf, schied aber beim Erkalten Krystalle aus. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt, an der Luft und dann im Exsiccator getrocknet.

Die Verbindung zeigte sich unter dem Mikroskop als farblose Nadeln, welche an dem einen Ende spitz zulaufen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 118°, der Zersetzungspunkt bei 151°.

0.2105 g Salz gaben 0.5340 g CO2 und 0.1100 g H2O.

Berechnet für
$$(C_{19} H_{22} N_2 O)_2 H_2 C_2 O_4$$
 Gefunden $C = 70.79$ 69.19 6.79 5.82

β-Cinchonidintartrat: Die Base wurde mit so viel verdünnter Schwefelsäure verrieben, dass nach 24stündigem Stehen ein Theil ungelöst blieb und die Lösung neutral reagirte. Die filtrirte Flüssigkeit, mit einer concentrirten Natriumtartratlösung versetzt, schied weisse ölige Massen aus. Diese wurden fest, sobald sie mit Wasser angerührt wurden. In kochendem Wasser, das nur wenig aufnimmt, löste sich die Verbindung grösstentheils auf und aus dem Filtrat fielen beim Erkalten glänzende Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Der Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt der Verbindung lag bei 218°.

0.2530 g Salz gaben 0.5808 g CO2 und 0.1525 g H2O.

	Berechnet für	
. C ₁	$_{19} H_{22} N_2 O C_4 H_6 O_6$	Gefunden
\		$\sim\sim$
C	62 16	62.61
Н	6:31	6.71

Die Analysen stimmen also für das saure Salz, während nach der Darstellung das neutrale zu erwarten war.

β-Cinchonidinchloroplatinat: Fällt man die salzsaure Lösung des β-Cinchonidins mit Platinchlorid, so scheidet sich ein hellgelbrothes Krystallpulver aus, das in heisser Salzsäure sich löst und dann wieder ausfällt. In zwei unter gleichen Verhältnissen vorgenommenen Darstellungen zeigte die Substanz bei sonst gleichen Eigenschaften verschiedene Zusammensetzung, nämlich einmal die der neutralen, das anderemal der sauren Doppelverbindung.

- I. 0.4806 g Salz gaben 0.1304 g Platin oder 27.15%. $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27.60%. Metall.
- II. 0 3796g Salz hinterliessen 0 0758g Platin oder 19 97%. $(C_{19}H_{22}N_2OHCl)_2$ Pt Cl_1 enthält 19 46% Pt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf β-Cinchonidin.

Aus β-Cinchonidin wurde genau so, wie es zu Anfang dieser Arbeit beschrieben ist, das Trijodadditionsproduct mit Jodwasserstoffsäure (S. G. 1·7) dargestellt. Das erhaltene Product sieht vollständig dem gleich, das aus dem Cinchonidin entstanden war; beide schmelzen und zersetzen sich bei 216°.

Je 2g der Additionsproducte aus Cinchonidin und β-Cinchonidin wurden $40~cm^3~50^0/_0$ igem Alkohol durch Erwärmen gelöst und sich selbst überlassen, indem von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde. Nach vierzig Stunden wurden beide Lösungen bei 10° durch kleine trockene Faltenfilter gegossen und je $30~cm^3$ des Filtrats untersucht.

Bei α -Cinchonidin wurden durch Silbernitrat $0.6011\,g$ Silberjodid ausgeschieden, bei β -Cinchonidin $0.6199\,g$, also waren bei 10° in $30\,cm^s$ $50^0/_0$ igem Alkohol gelöst $0.5862\,g$ Trihydrojodverbindung aus α -Cinchonidin und $0.5914\,g$ aus β -Cinchonidin.

Das Additionsproduct aus 3-Cinchonidin gab, mit zwei Molekülen alkoholischem Ammoniak zersetzt, eine jodhaltige Base, die den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften mit dem schon beschriebenen Hydrojodcinchonidin gemein hat. Obzwar diese Thatsachen für die Identität der aus Cinchonidin und β -Cinchonidin entstehenden Additionsproducte sprechen, kann nach den Erfahrungen, die Pum beim Cinchonin gemacht hat, diese nicht sicher behauptet werden, solange nicht festgestellt wird, ob das des β -Cinchonins dieselben jodfreien Basen liefert, wie das des Cinchonidins.

Zersetzung des Trihydrojodcinchonidins mit Silbernitrat.

Es wurden $38\,g$ Trihydrojodcinchonidin in $50^0/_0$ igem Alkohol nach und nach mit einer concentrirten Auflösung von etwas mehr Silbernitrat versetzt, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig sind, nämlich mit $30\,g$ in gleichviel heissem Wasser gelöst, und solange erwärmt, bis etwas von der abfiltrirten alkoholischen Lösung nicht mehr mit Silbernitrat und Salpetersäure eine Jodreaction gab. Der Überschuss des Silbers wurde aus der warmen Lösung mit concentrirter Kochsalzlösung ausgefällt. Alsdann wurde filtrirt, das Silbersalz mit $50^0/_0$ igem Alkohol gewaschen und die grösste Menge des Alkohols abdestillirt.

Aus dieser Lösung fiel mit Natriumcarbonat anfänglich eine gelblich schleimige, später weisse flockige Base, welche beim Anreiben mit Wasser vollständig fest wurde. Sie wurde solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr Chlorreaction zeigte und dann aus $97^{0}/_{0}$ igem Alkohol umkrystallisirt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte die Base den nicht weiter veränderlichen Schmelzpunkt 238°. Aus den concentrirten Mutterlaugen schieden sich spurenweise gefärbte Krystallisationen aus, deren Schmelzpunkt niedriger, aber höher als der des Cinchonidins lag.

0.2223g Base lieferte 0.6287g Kohlensäure und 0.1566 Wasser.

В	erechnet für	
	$C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
		\sim
C	77.52	77 13
Н	7.48	7.82

Der Schmelzpunkt liegt nur um 6° niedriger, als der des β -Cinchonidins und es war um so mehr denkbar, dass bloss

unreines β-Cinchonidin vorlag, als auch die mit Silbernitrat gewonnene Base kein krystallisirtes neutrales Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat bildete. Die Löslichkeitsbestimmung zeigte jedoch einen nennenswerthen Unterschied, denn 20 cm³ einer bei 14° gesättigten Auflösung von β-Cinchonidin in absolutem Alkohol hinterliessen 0·0338 g Trockenrückstand (115°), 20 cm³ einer bei 14° gesättigten Auflösung der mit Silbernitrat erhaltenen Verbindung hinterliessen 0·0446 g.

Das aus alkoholischer Lösung mit Pikrinsäurelösung gefällte Pikrat der neuen Base blieb beim Erwärmen häufig längere Zeit ölig, wurde aber leicht durch Reiben mit dem Glasstab fest. Nach dem Umkrystallisiren bildete es kleine sehr feine Nädelchen und schmolz bei 203—204°, also auch so wie das β-Cinchonidinpikrat. Wurde dieses neue Pikratmit Ammoniak erwärmt, mit Wasser bis zur Entfärbung gewaschen und aus 97% igem Alkohol umkrystallisirt, so schmolz die Base wieder bei 238°.

Bei der vergleichenden Löslichkeitsbestimmung der Pikrate dieser Base mit denen von α - und β -Cinchonidin, welche in gleicher Weise dargestellt wurden, ergab sich, dass in $100\,cm^3$ absolutem Alkohol von $15\cdot 5^\circ$ löslich waren: $0\cdot 0642\,g\,\alpha$ -Cinchonidinpikrat $0\cdot 1741\,g\,\beta$ -Cinchonidinpikrat und $0\cdot 2210\,g\,$ Pikrat der neuen Base. Ich habe auch das Drehungsvermögen der Basen in einer $1/2\,^0/_0$ igen alkoholischen Lösung (Alkohol vom S. G. $0\cdot 79435$) verglichen. Die S. G. der beiden Lösungen waren bei 20° vom β -Cinchonidin $0\cdot 7963$ und von der neuen Base $0\cdot 7967$. Beide Basen sind linksdrehend, zwar dreht im $2\,de$ -Rohr im Lippichschen Apparat β -Cinchonidin um $1^\circ\, 21\cdot 96', (\alpha)_D = 171\cdot 5$ und die neue Base um $1^\circ\, 18\cdot 75', (\alpha)_D = 164\cdot 6$.

Die neue Base unterscheidet sich vom β-Cinchonidin noch durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit analog zusammengesetzter Salze. β-Cinchonidin bildet mit Oxalsäure und mit Weinsäure krystallisirte Oxalate, Tartrate und Hydrotartrate, die durch Mischen gewogener Mengen Base und Säure in alkoholischer Lösung entstanden und beim allmäligen Verdunsten krystallinisch ausfallen. Der Hydrooxalat krystallisirt nicht. Die neue Base bildet unter denselben Bedingungen nur ein krystallisirtes Hydrotartrat. Dieses gab aber nur annähernd stimmende Resultate.

 $0.2107\,g$ Base gaben $0.4614\,g$ CO_2 und $0.1260\,g$ $\mathrm{H}_2\mathrm{O}.$

Von einer neuen Darstellung des Hydrotartrats wurden die zuerst ausfallenden Krystalle, dann diejenigen, welche sich beim Eindampfen der Laugen auf die Hälfte bilden und schliesslich die letzten Mutterlaugen mit Natronlauge zersetzt. Die drei ausgeschiedenen Basen, mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 238°. Sie wurden beim Erwärmen auf circa 220° braun und in der Nähe des Schmelzpunktes fast schwarz, eine Erscheinung, die β-Cinchonidin nicht zeigt.

Nachdem die angeführten Beobachtungen dafür sprechen, dass die mit Silbernitrat entstandene Base einheitlich ist und constante Unterschiede zwischen ihr, dem gewöhnlichen Cinchonidin und der β -Base bestehen, scheint es mir sicher, dass ein eigenthümliches Umwandlungsproduct des Cinchonidins vorliegt, das γ -Cinchonidin heissen soll.

γ-Cinchonidinchloroplatinat: Es gibt zwei Chloroplatinate, nämlich ein neutrales und ein saures Salz. Beide entstehen beim Fällen der in Salzsäure gelösten Basen mit Platinchlorid. Sie lassen sich beide aus salzsäurehaltigem Wasserumkrystallisiren. Das saure Salz scheidet sich warzenförmig aus, das neutrale pulverig.

Das saure Salz hinterliess beim Glühen $27\cdot17^0/_0$ Platin. $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ enthält $27\cdot60^0/_0$ Platin. Das neutrale Salz gab beim Verbrennen $20\cdot23^0/_0$ Platin. $(C_{19}H_{22}N_2O\,HCl)_2Pt\,Cl_4$ enthält $19\cdot46^0/_0$ Pt.

Zersetzung des Trihydrojodcinchonidins mit Wasser.

Wurden circa 5 g Trihydrojodcinchonidin mit ungefähr 100 cm³ Wasser destillirt, so zeigten die Destillate mit ammoniakalischer Silberlösung Aldehydreaction. Diese Reaction war in den letzten Destillaten bei weitem stärker als im Vorlauf. Aus der im Kolben bleibenden Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus.

In kurzer Zusammenfassung ergibt sich das Resultat, dass das Cinchonidin ein Molekül Jodwasserstoffsäure additionell aufnimmt. Wird dieses wiederum abgespalten, so entsteht eigenthümlicherweise nicht wieder Cinchonidin, sondern eine mit demselben isomere Base. Und je nachdem Ätzkali oder Silbernitrat einwirkt, ist das Abspaltungsproduct wiederum verschieden. Die letztangeführte Thatsache steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die im hiesigen Institute Herr Pum beim Cinchonin gemacht hat.