

# Über das Chitenin

von

Rudolf v. Bucher.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1893.)

Nachstehend beschriebene Versuche bezweckten, die Kenntnisse über die Constitution des Chitenins, das von Skraup<sup>1</sup> isolirte Oxydationsproduct des Chinins, zu erweitern.

Vor ihrer Beschreibung sei eine Abänderung der Darstellung des immerhin mühsam zu erhaltenden Ausgangsproductes angegeben, durch welche diese Operation wesentlich verkürzt wird. Chinin wird in Schwefelsäure gelöst und, wie es Skraup angegeben hat, unter  $+10^{\circ}$  abgekühlt, mit Permanganatlösung versetzt. Nach beendigter Oxydation aber wird das Reaktionsgemisch sofort mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und am Rückflusskühler durch circa 15 Minuten gekocht. Hiebei geht das Chitenin in Lösung und ist vom Braunstein durch Filtration leicht zu trennen. Nun destillirt man die Hälfte des Filtrates kochend ab, worauf das Chitenin beim Erkalten vollständig herausfällt. Dem Producte haftet eine geringe Menge einer braunen, harzigen Substanz an, welche sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 50% Alkohol entfernen lässt. Die Ausbeute an Rohmaterial ist 60—70% der berechneten.

## Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chitenin.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chitenin versuchte ich zuerst nach der Baumann'schen Methode mit Benzoylchlorid und Ätznatron, doch war hiebei ein Benzoylderivat nicht

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 199, 344.

zu erhalten. Es tritt zwar kurz nach dem Eingiessen des Chlorides in die kalische Lösung die Abscheidung eines weissen, harzartigen Körpers ein, doch ist derselbe derart unbeständig, dass er bei weiterem Schütteln sich sofort wieder löst, wahrscheinlich verseift durch den bei dieser Methode nöthigen Überschuss an Natronlauge.

Besser war der Erfolg, als Chitenin mit Benzoylchlorid erhitzt wurde. 2 g wasserfreies Chitenin mit 5 g Benzoylchlorid wurden durch zwei Stunden im Wasserbad erhitzt; hierbei erfolgt ein Zusammenballen des Chitenins zu gelatinösen Klumpen; Salzsäureentwicklung ist keine bemerkbar. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wird das Reactionproduct mit Äther mehrmals durchgeknetet und gewaschen. Der Körper ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und fällt daraus mit Äther als weisses, fein krystallinisches Pulver, das reichlich Chlor enthält.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates, mit Soda vermischt, liefert eine weisse, amorphe Fällung, die leicht in Äther aufzunehmen ist. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verblieb ein schwach gelbgefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte  $85^{\circ}$ , welches aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Der Körper ist in Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich, er fällt aus Alkohol durch Wasser, aus Benzol durch Ligroin als feines Pulver aus, welches dem durch Verdampfen des Äthers erhaltenen Producte völlig gleicht. Der Schmelzpunkt änderte sich bei dem Umfällen aus den genannten Lösungsmitteln nicht. Die Substanz exsiccator trocken verbrannt, gab Zahlen, welche auf ein Monobenzoylproduct stimmen:

- I. 0·2192 g gaben 0·5611 g  $\text{CO}_2$  und 0·1218 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·2035 g gaben 0·5217 g  $\text{CO}_2$  und 0·1113 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$
C .....	69·79	69·91	69·95
H .....	6·17	6·04	5·82

Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Es fällt aus salzsaurer Lösung als fein

krystallinisches, hellgelbes Pulver, welches in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich ist.

0·2003 g gaben exsiccator trocken verbrannt 0·2738 g CO<sub>2</sub>, 0·0682 g H<sub>2</sub>O und 0·0440 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO, H <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
C .....	37·27	36·53
H .....	3·78	3·16
Pt .....	21·96	22·71

Obwohl die Zahlen nicht sehr scharf stimmen, ist doch auch hier zu ersehen, dass eine Benzoylgruppe in das Chitenin eingetreten ist.

Die freie Base des Benzoylderivates mit Natronlauge im Wasserbade verseift, scheidet sich rasch in Benzoësäure und Chitenin, welches durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit in Kalilauge und Abscheidung daraus durch CO<sub>2</sub> erkannt wurde.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chitenin.

Getrocknetes Chitenin wird in Partien zu 3 g mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid im Wasserbad erwärmt; nach einiger Zeit tritt Lösung ein und mit Soda ist beim Neutralisiren Chitenin nicht mehr abscheidbar. Das Erhitzen wird noch eine Zeit lang fortgesetzt, so dass die Gesamtdauer 1½ Stunden beträgt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Anhydrides hinterbleibt eine hellgelbe, gummiartige Masse, welche aus ihren Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Äther, stets in gleicher Weise beim Verdunsten erhalten wurde. Da auch Alkalien nichts abschieden, wurde zur Analyse das Platindoppelsalz verwendet, das als feinkrystallinischer, gelber Niederschlag ausfällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Das directe Reactionsproduct mit Natronlange verseift, bildet Chitenin zurück, charakterisirt durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit und seine Fällbarkeit aus kalischer Lösung mit Kohlensäure.

Die Analyse des lufttrockenen Chloroplatinates ergab:

- I. 0·2272 g gaben 0·2697 g CO<sub>2</sub>, 0·0839 g H<sub>2</sub>O, 0·0482 g Pt.  
 II. 0·2645 g gaben 0·3154 g CO<sub>2</sub>, 0·0916 g H<sub>2</sub>O, 0·0560 g Pt.  
 III. 0·0237 g gaben 0·2159 g AgCl.

Daraus berechnet sich auf Grund der procentualen Zusammensetzung ein Körper, welcher auf 1 Platin 25 Kohlenstoff und 6 Chlor enthält. Eine Wasserbestimmung bei 100° ergab für 0·3055 g eine Gewichtsabnahme von 0·0208 g, das sind 6·80%, entsprechend 3 Molekülen Wasser. Der Körper müsste demnach 3 Acetylgruppen enthalten und etwa die Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>+3H<sub>2</sub>O haben.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C .....	32·37	32·51	—	32·22
H .....	4·10	3·84	—	3·86
Pt .....	21·21	21·17	—	20·83
Cl .....	—	—	22·44	22·87

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid verläuft demnach ganz anders, wie die von Acetylchlorid, durch welche Skraup<sup>1</sup> ein Monacetylderivat erhalten hat.

### Äthyläther des Chitenin.

Zur Darstellung desselben wurde getrocknetes Chitenin in absolutem Alkohol suspendirt und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, sodann ohne den Gasstrom zu unterbrechen der Alkohol eine Stunde lang zum Kochen erhitzt und schliesslich unter Eiskühlung wieder gesättigt. Das Reactionsproduct auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeeengt, gibt im Exsiccator eine reichliche Krystallisation in feinen, weissen Nadeln.

Zur Trennung von der röthlichen Mutterlauge wurde der Körper theils auf Thonplatten gestrichen, theils aus Alkohol mit Äther gefällt unter Trennung der erst ausfallenden, gefärbten Partie, und liefert letzteres Verfahren das reinere

<sup>1</sup> Monatshefte, 1889. 41.

Product. Der fein krystallinische, weisse Körper zeigte sich salzsäurehaltig. Bei der Analyse gab er Zahlen, welche zwischen ein salzsaures Monoäthylderivat und salzsaures Chitenin fielen. Die Versuche, das letztere durch Krystallisation oder fractionirtes Fällen zu trennen, waren vergeblich, weshalb zur Analyse die freie Base verwendet wurde. Man fällt dieselbe aus wässriger Lösung mit überschüssiger Natronlauge aus und nimmt die amorphe Fällung in Äther auf. Beim Trocknen der Ausschüttelung mit Chlorcalcium zeigte sich, dass dieses neue Chiteninderivat nur in feuchtem Äther leicht löslich ist, denn die Hauptmasse schied sich beim Trocknen aus Calciumchlorid in derben, weissen Nadeln ab. Diese sind in Wasser nicht löslich und daher leicht vom Chlorcalcium zu trennen. Aus Alkohol mit Wasser umgefällt, zeigte sich der Körper rein weiss, aschefrei und krystallinisch; er schmilzt glatt bei  $198^{\circ}$  uncorr.

Die Analyse der exsiccatorgetrockneten Substanz charakterisirt den Körper als ein Monoäthylchitenin:

- I.  $0\cdot2569\text{ g}$  gaben  $0\cdot6792\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot1591\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0\cdot2385\text{ g}$  gaben  $0\cdot5938\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot1452\text{ g H}_2\text{O}$ .

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4 (\text{C}_9\text{H}_5)$
C .....	67·92	67·90	68·10
H .....	6·87	6·76	7·02

Auch aus diesem Derivat ist durch Verseifen mit NaOH Chitenin glatt rückbildbar.

Um festzustellen, ob es nicht Hydroxyle in verschiedener Stellung sind, welche bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkohol mit Salzsäure reagiren, liess ich auf das Äthylderivat Benzoylchlorid in gleicher Weise einwirken, wie bei der Darstellung des Benzoylderivates aus Chitenin. Der Äthyläther löst sich mit dem Chlorid übergossen beim Schütteln unter Erwärmung in demselben mit gelblicher Farbe auf. Wird sodann die Lösung im Wasserbade erwärmt, so tritt nach ganz kurzer Zeit reichliche Krystallabscheidung ein. Wie früher wurde das Reactionsproduct erst mit Äther gewaschen, dann mit Soda

zerlegt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein weisses Pulver, welches den Schmelzpunkt des Benzoylderivates,  $85^{\circ}$  C., zeigt. Die Verseifung mit Natronlauge wie bei der früheren Beschreibung dieses Derivates gibt Chitenin und Benzoësäure. Der Benzoylrest ist somit an Stelle des Äthylrestes getreten.

### Einwirkung von Äthyljodid auf den Chiteninäthyläther.

Der Chiteninäther mit überschüssigem Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, liefert eine in Alkohol leicht lösliche jodhaltige Verbindung, die nicht zum Krystallisiren gebracht wurde. Eine krystallisirte Doppelverbindung entstand, als 2.5 g Substanz mit 10 g Alkohol und 1 g Jodäthyl am Rückflusskühler durch etwa 2 Stunden gekocht wurden. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Doppelverbindung abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, weissen Prismen erhalten, die bei  $210^{\circ}$  schmolzen und krystallwasserfrei sind.

Zur Analyse wurde bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

0.2744 g gaben 0.5282 g  $\text{CO}_2$  und 0.1339 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2805 g gaben 0.1256 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$
C . . . . .	52.49	52.47
H . . . . .	5.32	5.89
J . . . . .	24.35	24.14

Die in verdünntem Alkohol gelöste Verbindung scheidet mit der äquivalenten Menge Sodalösung vermischt, beim Stehen jodhaltige Krystalle ab, die unveränderte Substanz sind. Es liegt also gewiss ein quaternäres Jodid vor.

Die Einwirkung von Kaliumnitrit und Salzsäure auf den Chininäther verlief resultatlos.

Das stimmt dahin, dass das Chitenin zweifach tertiär ist, dass also jenes Kohlenstoffatom des Chinins, welches beim Übergang in Chitenin abgespalten wird, nicht an Stickstoff gebunden war.

### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chitenin.

Analog dem von Skraup für Chinin angegebenen Verfahren erwärmte ich Chitenin mit der zehnfachen Menge durch gelben Phosphor entfärbter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 durch drei Stunden in einem Kolben auf dem Wasserbade. Das Chitenin löst sich leicht in der Säure und ist während des Erwärmens weder eine Änderung im Aussehen der Lösung, noch eine Abscheidung wahrnehmbar. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde der Kolben erkalten gelassen und als auch nun die Flüssigkeit klar blieb, die Jodwasserstoffsäure im Vacuum bei Wasserbadtemperatur abgetrieben. Es hinterbleibt eine hellgelb gefärbte, amorphe Masse. Diese ist in Wasser leicht löslich und gibt die Lösung mit Soda neutralisirt eine reichliche Fällung.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser und Alkohol gibt diese keine Jodreaction. Die Waschwässer wurden abgedampft und enthielten nur sehr wenig organische Substanz. Das Chitenin ist somit nicht fähig, in gleicher Weise wie Chinin Jod zu addiren. Der mit Soda gefällte Körper gleicht in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel ganz dem Chitenin, doch enthält er einen sehr geringen Procentsatz eines in 50% Alkohol äusserst schwer löslichen Körpers, welcher vermuthlich durch Abspaltung der Methoxylgruppe gebildet wird, und wahrscheinlich mit dem bei energischer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Spaltungskörpers identisch ist. Zur Orientirung wurde eine Methoxylbestimmung ausgeführt. Hiebei erhielt ich aus 0·2390 g Chitenin, 0·1470 g AgJ, was auf Methoxyl umgerechnet 7·87% gegen theoretische 7·48 beträgt.

Zur Darstellung des durch Jodwasserstoffsäure entstehenden Spaltungskörpers ist folgendes Verfahren geeignet: 5 g Chitenin wurden mit der zehnfachen Menge JH vom spec. Gew. 1·7 in einem Kölbchen mit Rückflusskühler im Glycerinbade zu gelindem Sieden erhitzt. Der Kühler wird mit Wasser von circa 50° C. gespeist und durch den Apparat ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet. Nach circa dreistündigem Erhitzen wird eine vorgelegte Probe von alkoholischer Silbernitratlösung nicht mehr getrübt, es ist somit die Entwicklung von Jodmethyl

beendet. Bei Anwendung von weniger HJ unter Zusatz von Phosphor und freiem Jod verlief der Process langsamer und unvollständig. Hiezu kommt noch die schwierige Trennung von Phosphor, so dass der zuerst angegebene Weg zu empfehlen ist, zumal der grösste Theil der HJ durch Abdestilliren im Vacuum zurückgewonnen wird. Nach dem Abtreiben der Säure hinterbleibt eine zähe, amorphe, durch abgeschiedenes Jod dunkelbraun gefärbte Masse. Diese wird mit heissem Wasser verrührt und mit saurem schwefligsauren Natron entfärbt. Beim Erkalten fallen gelbe Schüppchen in reichlicher Menge aus, welche sich als das Sulfat des Spaltungskörpers herausstellten.

Zur Abscheidung der freien Base wurde das Sulfat aus siedendem Wasser — es löst 1 l ungefähr 3 g — zweimal umkrystallisirt, neuerdings gelöst und mit Soda neutralisirt. Die Base fällt sofort und nahezu vollständig in gut ausgebildeten Prismen aus. Diese Art der Fällung wurde gewählt, weil der Körper aus concentrirten sauren Lösungen durch Alkali stets als amorphe Gallerte abgeschieden wird und erst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade oder nach tagelangem Stehen in die krystallinische Form übergeht. Im Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, da es siedend im Liter kaum 1 g aufnimmt. Nur für die Analyse wurde aus Wasser umkrystallirt und die Base hiebei in feinen, weissen Nadeln erhalten. Diese sind in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und deren Mischungen so gut wie nicht löslich, dagegen leicht in Säuren und Alkalien, aus letzteren durch  $\text{CO}_2$  wieder abzuscheiden. Der Körper ist luftbeständig, über  $270^\circ \text{C}$ . erhitzt, zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Das salzsaure Salz gibt in Wasser gelöst mit wenig Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Die Chininreaction mit Cl-Wasser und überschüssigem Ammoniak tritt auch hier ein.

Die Verbrennung der lufttrockenen Substanz ergab:

- I. 0·2016 g lieferten 0·4572 g  $\text{CO}_2$  und 0·1179 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0·2009 g lieferten 0·4561 g  $\text{CO}_2$  und 0·1186 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0·2987 g lieferten  $22\cdot2 \text{ cm}^3 \text{ N}$  bei  $21^\circ$  und 726 mm B.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{18}H_{20}N_2O_4 + H_2O$
C .....	61·92	61·84	—	62·42
H .....	6·55	6·49	—	6·36
N .....	—	—	8·11	8·09

Eine Trocknung der Base bei  $120^\circ$  ergab  $4\cdot65\%$  gegen theoretische  $5\cdot20\%$  Wasser.

Zur weiteren Charakterisirung des Körpers, den ich Chitenol nenne, wurden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Das Sulfat. Dasselbe krystallisirt aus den schwefelsauren Lösungen des Spaltungskörpers in feinen, hellgelb gefärbten Blättchen aus. Es ist wie erwähnt, in siedendem Wasser ungefähr dreimal so leicht löslich als die freie Base, in kaltem sehr wenig. Die Krystalle sind recht luftbeständig, verlieren jedoch im Vacuum sehr langsam an Krystallwasser. Bei der Bestimmung desselben wurde erst nach mehrstündigem Erhitzen bei  $120^\circ$  constantes Gewicht erhalten.

Zur Analyse wurde lufttrockene Substanz verwendet.

I.  $0\cdot2620\text{ g}$  gaben  $0\cdot4655\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot1311\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0\cdot3564\text{ g}$  gaben  $0\cdot1876\text{ g BaSO}_4$ .

III.  $0\cdot9704\text{ g}$  gaben  $0\cdot0316\text{ g H}_2\text{O}$  bei  $120^\circ$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{18}H_{20}N_2O_4, H_2O, H_2SO_4$
C .....	48·43	48·64
H .....	5·53	5·40
$H_2SO_4$ .....	22·13	22·07
$H_2O$ .....	3·26	4·05

Das Chlorhydrat des Chitenols ist in Wasser sehr leicht löslich und am besten derart zur Krystallisation zu bringen, dass man die concentrirte salzsaure Lösung der Base in Wasser mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure versetzt und die Verdunstung der Säure möglichst verzögert. Nach längerem Stehen erscheinen hübsche kleine Tafeln, welche sich zu Drusen aneinanderlagern. Es wird von der Mutterlauge durch

Glaswolle abgegossen, mit concentrirter Salzsäure nachgewaschen, gut abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Einmal trocken, sind die Krystalle recht gut luftbeständig und wurden auch derart zur Analyse verwendet.

- I. 0·1923 g gaben 0·3601 g CO<sub>2</sub> und 0·1011 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2825 g gaben 0·5308 g CO<sub>2</sub> und 0·1589 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2536 g gaben 0·1707 g AgCl.  
 IV. 0·1813 g gaben 0·1263 g AgCl.  
 V. 0·1797 g gaben 0·1241 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2 HCl+H <sub>2</sub> O
C .....	51·06	51·22	—	—	—	51·55
H .....	5·82	6·22	—	—	—	5·72
Cl .....	—	—	16·68	17·26	17·19	16·94

Das Chloroplatinat wurde erhalten beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Die Menge des letzteren war so berechnet, dass auf ein Molekül Base etwas mehr als 1 Molekül Platinchlorid entfiel. Der Zusatz des Platinchlorides geschah zur warmen Lösung der Base und krystallisirte das Doppelsalz beim Erkalten in hübschen, gelben Prismen aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Hierbei wurde bald constantes Gewicht erhalten und zeigte eine Probe durch 2 Stunden bei 100° im Trockenschrank keine Gewichtsabnahme. Da die Analyse etwas hohe Zahlen für Platin ergab, wurde auch das Product einer zweiten Darstellung analysirt, jedoch dieselben Resultate gefunden. Danach ist das Chloroplatinat nach der empirischen Formel (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2 HCl·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zusammengesetzt.

- I. 0·2082 g gaben 0·2863 g CO<sub>2</sub>, 0·0682 g H<sub>2</sub>O und 0·0371 g Pt.  
 II. 0·2538 g gaben 0·3480 g CO<sub>2</sub>, 0·0864 g H<sub>2</sub>O und 0·0455 g Pt.  
 III. 0·2609 g gaben 0·3590 g CO<sub>2</sub>, 0·0938 g H<sub>2</sub>O und 0·0464 g Pt.  
 IV. 0·1329 g gaben 0·1390 g AgCl.  
 V. 0·2363 g gaben 0·2410 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$(C_{18}H_{20}N_2O_4)_2 \cdot 2 HCl \cdot H_2PtCl_6$
C .....	37·51	37·39	37·52	—	—	37·96
H .....	3·63	3·78	3·99	—	—	3·86
Pt .....	17·82	17·92	17·78	—	—	17·04
Cl .....	—	—	—	25·80	25·22	24·95

Ein einheitlich zusammengesetztes Goldsalz konnte ich nicht erhalten. Die Producte variirten schon ausserordentlich je nachdem *a*) die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt wurde, oder *b*) in die Lösung des Goldchlorides die salzsaure Lösung der Base eingegossen wurde. In beiden Fällen wurden kleine, gelbgefärbte Prismen erhalten, welche abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Die Analyse der lufttrockenen Substanzen ergab Zahlen, welche zwischen Salze mit einem oder zwei Atomen Gold pro Molekül fielen.

*a*) 0·2506 g gaben 0·2206 g CO<sub>2</sub>, 0·0701 g H<sub>2</sub>O und 0·0852 g Au.

*b*) 0·1914 g gaben 0·1429 g CO<sub>2</sub>, 0·0487 g H<sub>2</sub>O und 0·0722 g Au.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	<i>a</i>	<i>b</i>	$C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot 2 HCl \cdot AuCl_3$	$C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot (HAuCl_4)_2$
C .....	24·01	20·34	30·96	21·47
H .....	3·10	2·82	3·15	2·18
Au .....	34·00	37·72	28·10	38·96

### Oxydation des Spaltungskörpers.

Das Chitenin ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Mit derselben Menge Kaliumpermanganat, behandelt die bei seiner Darstellung verbraucht wird, bleibt es grösstentheils unverändert. Es war wahrscheinlich, dass das oben be-

schriebene Chitenol, das im Chinolinring anstatt der Methoxylgruppe die Hydroxylgruppe enthält, leichter oxydabel ist und dass als Oxydationsproduct eine Säure entsteht, die zum Chitenol in analogen Beziehungen steht, wie die Chinolinsäure ( $\alpha\beta$ -Dicarbonsäure des Pyridins) zum Chinolin.

5 g Base mit 16  $cm^3$  10% Kalilauge und unter Köhlen unter 10° mit Chamäleon vermischt, entfärbten 4procentige Kaliumpermanganatlösung energisch. Als 300  $cm^3$  zugefügt waren (entsprechend 8 Atomen Sauerstoff), wurde die Entfärbung auffallend träge, es schien also, dass die gemachte Vermuthung eingetreten wäre.

Der abgeschiedene Braunstein enthält, wie durch Lösen in schwefliger Säure und entsprechend weitere Untersuchung sich herausstellte, so gut wie keine organische Substanz. Die Oxydationsproducte befinden sich demnach in dem dunkelrothgelben Filtrate.

Da aus diesem weder durch Äther, noch durch Wasserdampf aus saurer, wie alkalischer Lösung irgend eine nennenswerthe Abscheidung zu erzielen und alle Versuche, krystallisirte Producte abzuscheiden, ebenfalls erfolglos waren, habe ich aus ihm Kalksalze in folgender Weise dargestellt.

Die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung wurde mit Bleiacetat ausgefällt und der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das gelbrothe Filtrat dann anhaltend mit Calciumcarbonat gekocht. Der geringe Rückstand bestand vorzugsweise aus Calciumcarbonat, dem eine Spur einer Pyridincarbonsäure beigemischt sein dürfte, wie der beim Erhitzen auftretende Geruch vermuthen lässt. Das in Wasser leicht lösliche Kalksalz wurde mit Alkohol als amorphe, lichtbräunliche Fällung erhalten, die durch systematisches Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol in einen in Wasser unlöslichen Antheil (untergeordnet) und einen leicht löslichen (Hauptmenge) zerfiel.

Bei einer anderen Oxydation habe ich die oxydirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, ungefähr die berechnete Menge Calciumacetat zugefügt, mit Alkohol gefällt und beim Wiederauflösen des Niederschlages, Fällen mit Alkohol etc. ganz dieselben Erscheinungen wahrgenommen.

Da es ebenso wenig gelungen ist, die in den zwei Kalksalzen auftretende Säure in krystallisirte Form zu bringen, noch besser charakterisirte Salze darzustellen, musste ich mich mit der Analyse des Kalksalzes begnügen. Zu diesem Zwecke ist das in Wasser leicht lösliche Salz durch systematisches Fällen mit Alkohol in verschiedenen Fractionen zerlegt worden.

Das in Wasser unlösliche Salz enthielt bei 100° getrocknet:

C .....	35·69
H .....	2·36
Ca .....	16·59

Das in Wasser leicht lösliche Salz gab in einer Versuchsreihe durch umständliche systematische Trennung in vier Antheile getrennt und bei 100° getrocknet:

C .....	40·04	40·54	40·26	42·25
H .....	3·45	2·65	3·02	4·10
Ca .....	13·75	13·83	13·46	12·36
N .....	5·43	—	—	—

Ähnliche Zahlen erhielt ich in anderen Analysenreihen.

Es lässt sich aber trotzdem keine irgendwie wahrscheinliche Formel rechnen; nur soviel kann mit Sicherheit behauptet werden, dass bei der Entstehung des Oxydationsproductes noch andere Veränderungen als die Sprengung des Benzolringes des Chinolinrestes vor sich gegangen sein müssen, wenn eine solche überhaupt eingetreten ist; denn am aller-nächsten kommen die Zahlen jenen, die sich für  $C_{17}H_{18}Ca_2N_2O_{13}$  rechnen. Versuche, aus den Kalksalzen durch andere Prozesse, so durch Reduction mit Natriumamalgam, fassbare Umwandlungsproducte zu erhalten, verliefen auch negativ.

Als positive Resultate der beschriebenen Untersuchungen lässt sich hervorheben, dass das Chitenin sich mit Alkohol und Salzsäure esterificiren lässt, als wäre es eine Säure.

Mit Benzoylchlorid lässt sich ebenso wie mit Acetylchlorid bloss ein Wasserstoffatom ersetzen, was sehr auffallend ist; denn da schon das Chinin, dem Phenolcharakter abgeht, ein Acetyl aufzunehmen vermag, sollte man erwarten, dass in das Chitenin, das Phenolcharakter gewonnen hat, mehr als ein

Acetyl eintreten könnte. Dieser auffallenden Thatsache steht parallel, dass der Chiteninäther mit Benzoylchlorid behandelt, kein Benzoyläthylchitenin gibt, sondern in das Benzoylchitenin übergeht.

Wieso sich dagegen erklären lässt, dass Essigsäureanhydrid ein Derivat gibt, von dem schon die leichte Löslichkeit in Wasser bemerkenswerth ist und das nach der Analyse mehr als ein Acetyl enthält, vermag ich nicht aufzuklären. Charakteristisch für das Chitenin ist ferner, dass es ein Jodwasserstoffadditionsproduct nicht zu liefern vermag, das aus Chinin und anderen Chinaalkaloiden so leicht entsteht.

---