

Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure

von

Guido Goldschmiedt und **Alfred Kirpal**.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Vor drei Jahren hat Schranzhofer¹ eine von dem Einen von uns veranlasste Untersuchung unter dem gleichen Titel veröffentlicht, in welcher er als Einwirkungsproducte von Jodmethyl auf Papaverinsäure ($C_{16}H_{13}NO_7$) bei Gegenwart von Methylalkohol, bei einer Temperatur von 100° , drei Substanzen beschrieb, welche in seiner Abhandlung mit *A*, *B* und *C* bezeichnet worden sind.

A, eine in schönen citronengelben Täfelchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt $192\text{--}194^\circ$, welche bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf die Formel $C_{17}H_{15}NO_7$ stimmten und welche sich als einbasische Säure erwies, wurde mit Rücksicht auf die Erfahrungen Roser's,² der bei gleicher Behandlung der Cinchomeronsäure Apophyllensäure erhalten hatte, als Methylbetaïn der Papaverinsäure oder α -Veratroyl-apophyllensäure bezeichnet.

B stellte schöne weisse, glänzende Nadeln dar, die bei $195\text{--}197^\circ$ schmelzen und deren Zusammensetzung dieselbe ist wie jene der Substanz *A*. Über die Structur dieser Substanz war nichts Näheres ermittelt worden, doch wurde aus der Zusammensetzung eines durch Kochen der wässerigen

¹ Monatshefte 14, 521.

² Liebig's Ann. 234, 116.

Lösung des Körpers mit Chlorbaryum dargestellten Baryumsalzes der, wie im Nachstehenden nachgewiesen, irrtümliche Schluss gezogen, dass sie eine zweibasische Säure wäre.

C, dieser Körper schmilzt bei 122—124°; er ist unlöslich in Soda, also neutral, und wurde als Methylester des Papaverinsäuremethylbetaïns bezeichnet, denn seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{17}NO_7$.

Als Herzig und Meyer¹ ihre schöne und so werthvolle Methode der Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls publicirt hatten, übersandte der Eine von uns, um eine Controlle für die von Schranzhofer angenommene Constitution des Körpers C zu haben, Herrn Dr. Herzig eine Probe der Substanz mit der Bitte, dieselbe nach der neuen Methode zu untersuchen. Die beiden Herren hatten die grosse Freundlichkeit, diesem Wunsche nachzukommen und haben ihren Befund in ihrer darauf folgenden Publication² auch bereits mitgetheilt. Es geht daraus hervor, dass die Substanz durchaus nicht der Methylester des Methylbetaïns der Papaverinsäure ist, da in ihr vier Methyle an Sauerstoff, keines an Stickstoff gebunden ist.

Die Bestimmung von Herzig und Meyer ergab nämlich:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4(OCH_3)_4$
(O)—CH ₃	16·14	16·71

Es ergab sich daher die Nothwendigkeit, die in Rede stehenden Substanzen nochmals zu untersuchen, um deren Beziehung zur Papaverinsäure festzustellen. Wir wollen vorgehend erwähnen, dass uns dies bezüglich der Substanzen B und C vollständig gelungen ist, während bei der gelben Substanz A, dem vermeintlichen Betaïn, sich so merkwürdige und schwierige Verhältnisse ergaben, dass wir über diese auch jetzt noch nicht in der Lage sind, ein vollkommen sicheres und

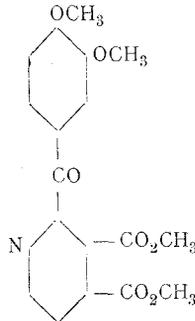
¹ Monatshefte, 15, 613.

² Monatshefte, 16, 599.

abschliessendes Urtheil abzugeben. Die Untersuchung wird daher bezüglich letzterer Substanz noch fortgesetzt werden.

Die Darstellung der Substanzen und deren Trennung von einander wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es seinerzeit Schranzhofer mitgetheilt hat, so dass wir hierüber nichts weiter zu sagen haben.

Die von Herzig und Meyer constatirte Thatsache, dass die bei 122—124° schmelzende Substanz vier Methoxygruppen enthalte, aber kein Methyl am Stickstoff gebunden sei, legte die Vermuthung nahe, dass sie der neutrale Methylester der Papaverinsäure wäre, der isomer mit dem Methylester der Methylbetainpapaverinsäure ist und welchem nachstehende Formel zukommt:



Die Richtigkeit dieser Vermuthung konnte am besten dadurch geprüft werden, dass der neutrale Ester direct dargestellt wurde. Zu diesem Zwecke haben wir den von Goldschmiedt und Schranzhofer¹ durch mehrstündiges Kochen von Papaverinsäureanhydrid mit Methylalkohol dargestellten, bei 152° ohne Gasentwicklung schmelzenden Papaverinsäuremonomethylester (1·5 g) in Methylalkohol (10 g) gelöst, concentrirte Schwefelsäure (10 Tropfen) zugesetzt und die Lösung 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf die krystallinische Ausscheidung mit Wasser verdünnt, Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, um die Schwefelsäure abzustumpfen und etwa noch vorhandenen sauren Ester in Lösung zu bringen,

¹ Monatshefte, 13, 697.

dann wurde filtrirt. Der gewaschene und getrocknete unlösliche Rückstand betrug 60% des angewandten Monomethylesters und hatte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 121—122°; der Körper glich in jeder Beziehung unserer besprochenen Substanz. Es ist somit kein Zweifel darüber, dass die von Schranzhofer als Methylester des Papaverinsäuremethylbetaïns bezeichnete Substanz der neutrale Methylester der Papaverinsäure ist. Damit steht wohl eine Angabe Schranzhofer's in Widerspruch, welche sagt, dass die Substanz mit Wasser gekocht, zweckmässig unter Zusatz von Salzsäure mit gelber Farbe in Lösung geht und dass die Lösung beim Abkühlen gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt des »Methylbetaïns« abscheidet. Diese Beobachtung beruht aber, wie wir uns überzeugt haben, auf einem Irrthum; wenn man nämlich so verfährt, wie Schranzhofer angibt, färbt sich die Lösung allerdings gelb, und beim Erkalten scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag ab; dieser wurde jedoch nach Schmelzpunkt- und Methoxylbestimmung, sowie durch die Bildung des charakteristischen Kupfersalzes, als Papaverinsäure erkannt.

0·1504 g Substanz gaben 0·2157 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7NO_5(OCH_3)_2$
(O)—CH ₃	9·15	9·06

Schranzhofer hat ferner bei der Verseifung mit Alkali eine schwach gelblich gefärbte Substanz erhalten, die bei 221—222° schmolz, die er aber wegen zu geringer Menge nicht analysiren konnte. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch diese Substanz Papaverinsäure gewesen ist. Der Umstand, dass ein erheblich niedrigerer Schmelzpunkt beobachtet worden ist, erklärt sich dadurch, dass die Papaverinsäure geradeso wie die Phtalsäure, Hemipinsäure und andere sich beim Schmelzen zersetzende Substanzen eigentlich keinen Schmelzpunkt, sondern einen Zersetzungspunkt haben, der von äusseren Einflüssen, namentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens, in

hohem Grade beeinflusst wird. Trotzdem wurde der Versuch wiederholt, wobei sich die Voraussetzung bestätigte; die bei der Verseifung erhaltene Säure ist ganz sicher Papaverinsäure.

Der Schmelzpunkt derselben, unter den von uns auch sonst eingehaltenen Bedingungen, lag bei 232° .

Von der Substanz, welche Schranzhofer mit *B* bezeichnet, wurde zunächst eine Methoxylbestimmung gemacht.

0·1268 g Substanz gaben 0·2560 g O-Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6NO_4(OCH_3)_3$
(O)—CH ₃	12·84	13·04

Also 3(O)—CH₃ in $C_{17}H_{15}NO_7$. Hiernach schien diese Substanz der zweite Monomethylester der Papaverinsäure zu sein. Dies fand seine Bestätigung darin, dass wir diesen Ester leicht aus der Papaverinsäure darstellen konnten.

1·5 g Papaverinsäure wurden mit 15 cm³ Methylalkohol und 7 Tropfen concentrirter Schwefelsäure $3\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt; in dieser Zeit war Alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten schied sich eine weisse Krystallmasse ab, die abfiltrirt den Schmelzpunkt von 194° (unter Gasentwicklung), nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser von 196° zeigte. Die Ausbeute betrug über 50% der angewandten Papaverinsäure. Der in Lösung befindliche Rest ergab den Schmelzpunkt der Papaverinsäure. Die Übereinstimmung des Schmelzpunktes, das Aussehen der Substanz, sowie nachstehende Methoxylzahl zeigen, dass die Substanz identisch ist mit der Substanz *B* Schranzhofer's, welche daher als Monomethylester der Papaverinsäure erkannt ist.

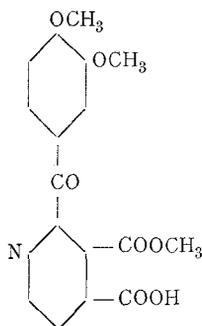
0·2096 g Substanz gaben 0·4264 g O-Jodsilber.

In 100 Theilen:

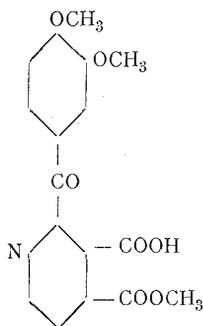
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_4(OCH_3)_3$
(O)—CH ₃	12·98	13·04

Es sind demnach beide möglichen Monomethylester der Papaverinsäure bekannt; der eine entsteht aus Papaverinsäureanhydrid beim Kochen mit Methylalkohol, er schmilzt bei 153° ohne Gasentwicklung, der andere entsteht bei der Esterificirung mit Säure und als Nebenproduct bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure in methylalkoholischer Lösung bei 100° ; dieser letztere schmilzt bei 196° unter stürmischer Gasentwicklung.

Es ist nun auf Grund des V. Meyer'schen Esterificirungsgesetzes ein Leichtes, die Structur beider Ester anzugeben. Es entsprechen ihnen nachstehende Formeln:



Papaverinsäure- β -Methylester
(Schmelzpunkt 153°)



Papaverinsäure- γ -Methylester
(Schmelzpunkt 196° unter
Aufbrausen)

Mit diesen Formeln steht, ebenfalls mit Rücksicht auf das Esterificirungsgesetz, die bereits mitgetheilte Thatsache in befriedigendster Übereinstimmung, dass der bei 153° schmelzende Monoester beim Kochen mit Holzgeist und Schwefelsäure den neutralen Ester in sehr guter Ausbeute (60%) liefert. Dem gegenüber gibt der γ -Methylester bei gleicher Behandlung, mit Alkohol und Säure, nur in Spuren den neutralen Ester, während das Ausgangsmaterial nahezu vollständig (80%) unverändert zurückgewonnen werden kann.

Es schien von Interesse, das Verhalten beider Ester gegen verschiedene Metallsalze in Parallele zu ziehen; es wurden daher je 0.4 g Ester, in wässriger Suspension, mit $\frac{1}{10}$ normal Ammoniak genau neutralisirt und mit den erhaltenen Lösungen nachstehende Reactionen, wie sie seinerzeit der Eine von

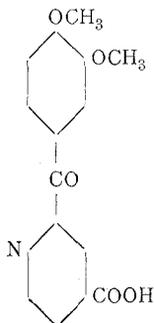
uns¹ mit dem neutralen Ammoniaksalze der Papaverinsäure vorgenommen hatte, ausgeführt:

	Papaverinsäure- β -Methylester	Papaverinsäure- γ -Methylester
Chlorcalcium:	Keine Fällung, auch nicht beim Erwärmen	Ebenso wie beim β -Ester
Chlorbaryum:	Keine Fällung, schwache Trübung beim Erwärmen	Keine Fällung, auch nicht beim Erwärmen
Eisensulfat:	Keine Fällung, bei längerem Stehen Trübung	Ebenso wie beim β -Ester
Eisenchlorid:	Lichtfleischfarbene Fällung	Ebenso wie beim β -Ester
Kupfersulfat:	Grüne Färbung, keine Fällung, auch nicht beim Kochen	Ebenso wie beim β -Ester
Kupferacetat:	Grüne Färbung, keine Fällung, auch nicht beim Kochen	Keine Fällung, beim Kochen hellblauer Niederschlag
Bleizucker:	Flockig gelatinöse Fällung beim Kochen, Lösung, dann krystalinische Ausscheidung	Ebenso wie beim β -Ester
Silbernitrat:	Ganz schwache Trübung	Gelblicher gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystalinisch abscheidet

Die Thatsache, dass der β -Ester ohne Gasentwicklung schmilzt, während der höher schmelzende γ -Ester hiebei stürmisch aufbraust, deutet darauf hin, dass in ersterem jene Carboxylgruppe esterificirt ist, welche sich beim Schmelzen der

¹ Monatshefte, 6, 372.

Papaverinsäure selbst (hiebei bildet sich Pyropapaverinsäure) abspaltet. Somit müsste der Pyropapaverinsäure die Formel



zugesprochen werden, welche von dem Einen¹ von uns auch aus anderen Gründen als in hohem Grade wahrscheinlich hingestellt wurde.

Der Versuch, durch Schmelzen des γ -Esters den Ester der Pyropapaverinsäure darzustellen, gelang jedoch nicht. Die Substanz färbt sich, selbst wenn sie bei möglichst niedriger Temperatur und im Vacuum geschmolzen wird, stets sehr dunkel und wird schmierig; es gelingt auch dann nicht, den gesuchten Ester zu isolieren, wenn man nur kurze Zeit erhitzt, ohne das Aufhören der Kohlensäureentwicklung abzuwarten; in letzterem Falle lässt sich aus der Schmelze nur etwas unzeretzter γ -Monomethylester zurückgewinnen.

Wir haben jedoch den Pyropapaverinsäuremethylester, da derselbe bisher nicht dargestellt worden war, durch Kochen von Pyropapaverinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure bereitet.

Derselbe krystallisiert aus Methylalkohol in prachtvollen, seidenglänzenden, langen weissen Nadeln und schmilzt bei 108°.

Eine von Schranzhofer mitgetheilte Beobachtung steht in scheinbarem Widerspruche mit der nun feststehenden Thatsache, dass die weisse, bei 196° schmelzende Substanz Papaverinsäure-Monomethylester sei; es betrifft dies die bereits erwähnte Bildung eines Baryumsalzes beim Kochen mit Wasser

¹ Monatshefte 9, 349.

und Baryumcarbonat. Schranzhofer fand den Baryumgehalt des entstandenen Salzes etwas zu hoch für die supponirte Zusammensetzung desselben, entsprechend der Formel $C_{17}H_{13}NO_7Ba$, wonach die Substanz eine zweibasische Säure wäre.

Aus folgender Zusammenstellung ist zu ersehen, dass der von ihm gefundene Baryumgehalt dem des papaverinsauren Baryums $C_{16}H_{11}NO_7Ba$ entspricht.

In 100 Theilen:

$C_{16}H_{11}NO_7Ba$	Gefunden (Schranzhofer)	$C_{17}H_{13}NO_7Ba$
29·4	29·9	28·5

Beim Kochen des Esters mit Wasser und Baryumcarbonat ist derselbe offenbar verseift und die entstandene Papaverinsäure durch das Carbonat abgesättigt worden. Dass der Ester bei anhaltendem Kochen mit Wasser allein schon vollkommen verseift wird, davon haben wir uns durch einen Versuch überzeugt. Es sei gleichzeitig erwähnt, dass der β -Methylester noch rascher durch Kochen mit Wasser verseift wird als der ihm entsprechende γ -Ester.

Schranzhofer sagt auch, dass beim Zersetzen dieses besprochenen Baryumsalzes eine bei 222—225° schmelzende Säure erhalten wurde, welche selbstverständlich nichts Anderes gewesen sein konnte als Papaverinsäure und die er selbst identisch hält mit jener Säure, die durch Verseifung seines Methylbetaïnpapaverinsäureesters erhalten wurde.

Nachdem durch Vorstehendes die Structur der beiden Substanzen *B* und *C* eine einfache und befriedigende Deutung erfahren hatte, musste noch geprüft werden, ob die der Substanz *A* von Schranzhofer zugesprochene Constitution als Methylbetaïnpapaverinsäure zutrifft oder nicht.

Die Bestimmung von (O)CH₃ nach Zeisel und von (N)CH₃ nach Herzig und Meyer schien uns in erster Linie geeignet, hierüber Auskunft zu verschaffen und wurden zunächst, zur Orientirung, nur Methoxylbestimmungen nach Zeisel ausgeführt, dann das combinirte Verfahren angewendet, wonach

beide Bestimmungen mit derselben Substanzmenge durchgeführt werden können; das auffallende Resultat veranlasste uns, das, übrigens sehr schön krystallisirte, vollkommen homogen aussehende und bei 192—194° schmelzende Präparat zwischen den einzelnen Bestimmungen noch umzukrystallisiren, welcher Umstand jedoch weder im Aussehen der Substanz, noch im Schmelzpunkte, noch in den Analysenresultaten eine Änderung bewirkte.

Die Substanz wurde stets zur Gewichtsconstanz getrocknet gewogen.

- I. 0·1616 g Substanz gaben 0·2617 g (O)-Jodsilber.
 II. 0·1847 » » 0·3038 »
 III. 0·1209 » » 0·1999 »
 IV. 0·1695 g Substanz gaben 0·2949 g (O)-Jodsilber und
 0·0768 g (N)-Jodsilber.
 V. 0·5455 g Substanz gaben 0·9635 g (O)-Jodsilber.
 VI. 0·2751 g Substanz gaben 0·4836 g (O)-Jodsilber und
 0·0990 g (N)-Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
(O)CH ₃	10·33	10·49	10·55	11·09	11·22	11·22
(N)CH ₃	—	—	—	2·88	—	2·29
	Berechnet für					
	$C_{14}H_6N(CH_3)_5(OCH_3)_4$					
(O)CH ₃				8·69		
(N)CH ₃				4·35		

Diese Bestimmungen sind entscheidend; die Substanz hat gewiss nicht jene Structur, die ihr zugesprochen wurde. In dem Methylbetaïn der Papaverinsäure ist das Verhältniss von (O)—CH₃ : (N)—CH₃ = 2 : 1 in der vorliegenden Substanz wie 5 : 1, oder auf das Moleculargewicht C₁₇H₁₆NO₇ bezogen, ergibt die Untersuchung einen Gehalt von 2¹/₂(O)—CH₃ und ¹/₂(N)—CH₃. Dies kann selbstverständlich nur dadurch erklärt

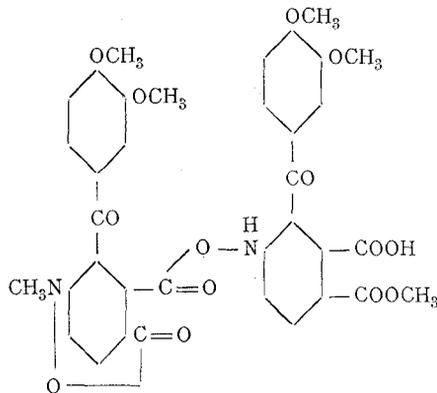
werden, dass die Substanz das doppelte Moleculargewicht besitzt und ihr daher die empirische Formel $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ zukommt.

Stellt man die Mittelwerthe der Analysen den aus dieser Molecularformel berechneten Zahlen gegenüber, so ergibt sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

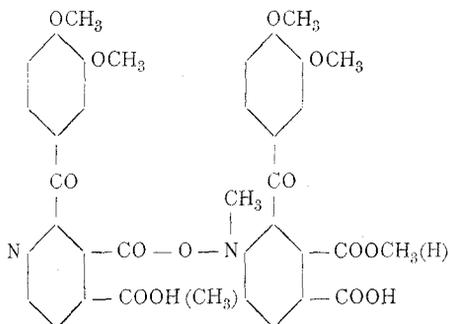
In 100 Theilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{28}H_{12}N_2(CH_3)_9(OCH_3)_5$
(O)—CH ₃	10·81	10·85
(N)—CH ₃	2·58	2·17

Es käme sonach diesem Körper ein doppelt so grosses Moleculargewicht, als es Schranzhofer annahm, zu. Ein Stickstoffatom wäre an CH₃ gebunden, das andere nicht, während von den vorhandenen Carboxylgruppen eine esterificirt sein müsste; wenn demnach hier auch nicht das vermuthete Betaïn vorliegt, so wäre es doch möglich, dass dem Körper eine betaïnartige Structur in Bezug auf ein Stickstoffatom zukommt. Man könnte vielleicht annehmen, dass ein Molekül des noch unbekanntes Betaïns und ein Molekül des sauren Esters zu einer salzartigen Verbindung zusammengetreten sind,



oder dass sich ein Ammoniumsalz von nachstehender oder ähnlicher Structur gebildet habe:



Diese Formeln wären in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass in $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ eine CH_3 -Gruppe an Stickstoff und fünf CH_3 -Gruppen an Sauerstoff gebunden sind.

Wiewohl wir mit nicht genug Nachdruck betonen können, dass solche Erwägungen vorläufig noch rein hypothetischer Natur sind, so wollen wir doch discutiren, wie weit die tatsächlichen Beobachtungen Schranzhofer's mit derselben verträglich sind.

Zunächst wurde von dem Genannten constatirt, dass die wässrige Lösung der Substanz beim Kochen Carbonate unter Salzbildung zersetzt; die Analyse des Silbers und des Baryumsalzes führten zu den Formeln $C_{17}H_{14}NO_7Ag$ und $C_{34}H_{28}N_2O_{14}Ba$. Die erste der oben angegebenen hypothetischen Structurformeln könnte Salze von solcher Zusammensetzung, da sie nur eine Carboxylgruppe enthält, nur unter vorausgegangener Spaltung des Moleküls liefern, und zwar zu gleichen Theilen zwei isomere Salze. Schranzhofer's Präparate wären in diesem Falle Gemische gewesen, was besonders bei dem schön krystallisirten Baryumsalze nicht wahrscheinlich zu sein scheint. Die zweite Formel stellt eine zweibasische Säure dar, sie könnte also homogene Salze von der beobachteten Zusammensetzung liefern.

Das bei 100° getrocknete Chlorhydrat Schranzhofer's führte zu der Formel $C_{17}H_{15}NO_7 \cdot HCl$, es liefert nach dessen Angabe, mit Wasser gekocht, wieder Krystalle der ursprünglichen Substanz. Auch hier wäre die Bildung eines homogenen Chlorhydrates von der gefundenen Zusammensetzung unter Zugrundelegung einer der obigen Formeln wohl nicht denkbar,

es müsste eine Spaltung des Moleküls erfolgen, und höchst unwahrscheinlich ist es, dass sich das organische Salz unter Umständen wieder bildet, unter welchen das salzsaure zersetzt wird; diese Verhältnisse werden noch eingehender untersucht werden.

Das Platindoppelsalz, welches Schranzhofer bei der Analyse ganz unverständliche Resultate geliefert hatte, wurde von Neuem bereitet und untersucht. Bei der Darstellung haben wir es vermieden, allzu concentrirte Salzsäure zu verwenden, um der Gefahr einer Abspaltung von Methyl zu begegnen. Die Angabe Schranzhofer's, dass das Platindoppelsalz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure unter dem Mikroskop vollkommen homogen erscheint, können wir durchaus bestätigen.

Zur Analyse haben wir die lufttrockene Substanz bei 100° im Dampfschranke, in welchem sich auch ein Schälchen mit Kalk befand, getrocknet; der hiebei beobachtete Gewichtsverlust war geringer als ihn Schranzhofer beobachtet hat und betrug im Maximum circa 0·5%.

Unsere Zahlen stellen wir zum Vergleiche jene Schranzhofer's zur Seite.

I.	0·1995 g	Substanz	gaben	0·2970 g	Kohlensäure	und	
				0·0802 g	Wasser.		
II.	0·2302 g	Substanz	gaben	0·0220 g	Platin.		
III.	0·2648	»	»	0·0253	»		
IV.	0·2591	»	»	0·1459	Chlorsilber.		
V.	0·2473	»	»	0·1470	»		

In 100 Theilen:

	Gefunden (Goldschmiedt und Kirpal)					Gefunden (Schranzhofer)		
	I	II	III	IV	V	I	II	III
C . . .	40·60	—	—	—	—	40·10	—	—
H . . .	4·45	—	—	—	—	4·13	—	—
Cl . . .	—	—	—	13·93	14·70	—	—	—
N . . .	—	—	—	—	—	—	—	3·14
Pt . . .	—	9·55	9·55	—	—	10·06	10·15	10·43

An der Hand dieser Zahlen und mit Zugrundelegung der jetzt festgestellten Thatsache, dass der Substanz das doppelte Moleculargewicht, als ursprünglich vermuthet werden musste, zukommt, lässt sich nun eine Deutung dieses Salzes geben. Berechnet man nämlich das Atomenverhältniss aus denselben, so gelangt man zu der einfachsten Formel $C_{68}H_{30}N_4O_{36}Cl_8Pt$, das einem Salze $(C_{34}H_{30}N_2O_{14} \cdot 2HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$ entsprechen würde.

In 100 Theilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet
C.....	40·60	40·67
H	4·45	3·98
Cl	14·31	14·15
Pt	9·55	9·65
N ¹	3·14	2·79

Zur weiteren Controlle der Richtigkeit der berechneten Formel musste der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Salzes ermittelt werden. Wir haben daher dasselbe in einem Platinschiffchen im Kohlensäurestrom, im Ölbade, auf 120 bis 125° erhitzt und den Gewichtsverlust bestimmt. Es sei bemerkt, dass hiebei die Substanz ihrem Aussehen nach etwas flockiger wurde, sonst aber völlig unverändert blieb; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt die Zersetzung der Substanz bei 160°. Das beim Erhitzen des Salzes auf 125° fortgegangene Wasser gab mit Silbernitrat eine ganz beträchtliche Fällung.

0·2833 g Substanz verloren 0·0316 g an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet für $2HCl + 8H_2O$ in $(C_{34}H_{30}N_2O_{14} \cdot 2HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$
HCl + H ₂ O	11·01	10·80

Wir haben ferner noch die Quantität des weggegangenen Chlorwasserstoffes durch eine Chlorbestimmung des bei 120

¹ Schranzhofer's Bestimmung.

bis 125° getrockneten Salzes kontrollirt. Die Analyse ergab nun für das Salz die Formel $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}HCl)_2PtCl_4$.

0·2521 g Substanz gaben 0·1215 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}HCl)_2PtCl_4$
Cl	11·89	11·91

Es liegt uns nun ob, mit Sicherheit festzustellen, in welcher Art die Bindung der beiden Componenten in der merkwürdigen Verbindung $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ stattfindet. Da wir der Meinung sind, dass dies keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen würde, sobald es gelungen sein wird, das bisher vergeblich gesuchte Methylbetaïn der Papaverinsäure (α -Veratroylapophyllensäure) darzustellen, werden wir zunächst diese Aufgabe zu lösen versuchen.
