

Über die Oxydation von α -*i*-Cinchonin

von

Zd. H. Skraup und R. Zwerger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns mitgetheilt,¹ dass das β -*i*-Cinchonin, mit Chromsäure oxydiert, zwar ebenso wie das Cinchonin in Cinchoninsäure übergeht, aber statt dem Merochinen, das nach Königs aus dem Cinchonin entsteht, eine diesem isomere Verbindung liefert, welche β -*i*-Merochinen genannt wurde.

Ferner ist für das β -*i*-Cinchonin festgestellt worden, dass es ebenso zweifach tertiär wie das Cinchonin ist, da es zwei isomere quaternäre Methyljodidverbindungen gibt, von denen die eine gegen Alkali recht beständig, die andere so wenig beständig ist, dass ihre Isolierung nicht gelang.

Es war für die Beziehungen zwischen Cinchonin, α - und β -*i*-Cinchonin von Wichtigkeit, auch die Oxydationsproducte des α -*i*-Cinchonins festzustellen und zu untersuchen, ob seine zwei Stickstoffatome gleichfalls tertiär gebunden sind.

Letzteres konnte zwar nicht mit derselben Sicherheit festgestellt, wie es beim Cinchonin möglich war, aber immerhin sehr wahrscheinlich gemacht werden.

Das α -*i*-Cinchonin liefert gleichfalls zwei isomere quaternäre Jodmethylverbindungen, von denen die eine durch directe Vereinigung der Componenten, die andere als jodwasserstoffsaures Salz dann entsteht, wenn Jodmethyl mit dem Monojodhydrat des α -*i*-Cinchonins erhitzt wird.

¹ Monatshefte, 21, 532 (1900).

Es gelang nicht, aus der so entstehenden Verbindung die Jodwasserstoffsäure abzuspalten, ohne gleichzeitig die als Ammoniakbase vorhandene quaternäre Verbindung zu zersetzen, doch war nachzuweisen, und das ist jedenfalls die Hauptsache, dass die in dem Salze enthaltene Base jodhaltig ist, demnach ein quaternäres Jodid sein muss. Da aber dieses schon bei gelindem Erwärmen mit Alkalien total zerstört wird, unter welchen das in gewöhnlicher Weise durch Vereinigung von Jodmethyl und freiem α -*i*-Cinchonin entstehende nicht zersetzt wird, muss Isomerie vorliegen.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte, die wiederholt und mit relativ großen Mengen des kostbaren Materials in Angriff kam, hat trotz ziemlich vieler Mühe die erhoffte Entscheidung nicht gebracht. Zwar war es leicht festzustellen, dass bei der Oxydation Cinchoninsäure entsteht, dass also der Chinolinkern im α -*i*-Cinchonin ganz so gebunden ist wie im α -*i*- und im gewöhnlichen Cinchonin, es gelang aber nicht, eine dem Merochinen analoge Verbindung zu fassen. Dieser Misserfolg dürfte zum Theile darin seinen Grund haben, dass α -*i*-Cinchonin von Chromsäure schwieriger angegriffen, dann aber tiefergreifend zersetzt wird, was auch erklären wird, dass als Oxydationsproduct in recht erheblicher Menge Essigsäure entsteht.

In jenen Fractionen der Oxydationsproducte, in welchen wir fruchtlos auf eine dem Merochinen isomere Verbindung gesucht haben, wurden in Form der Platindoppelsalze zwei Substanzen isoliert, die äußerst schwierig zu trennen sind, und die kleinen Mengen, die wir rein darzustellen vermochten, verdankten wir Zufälligkeiten. Die eine hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_5$ und ist vielleicht eine Dioxypiperidinbuttersäure, die andere ist nach der Formel $C_6H_{16}NO_5Cl$ zusammengesetzt und könnte eine Verbindung von 3 Mol. Krystallwasser mit einer gechlorten Piperidincarbonsäure sein. Wir müssen, da eine genauere Untersuchung infolge der Materialschwierigkeiten unmöglich war, diese Meinung mit allem Vorbehalt abgeben. Sollte sie zutreffen, dann wäre für das α -*i*-Cinchonin festgestellt, dass auch dessen zweite Hälfte den Piperidinring enthält.

Einwirkung von Jodmethyl auf α -Isocinchonin.

Jodmethyl- α -*i*-Cinchonin. 4.4 g Base wurden mit 0.9 cm^3 Jodmethyl und 20 cm^3 Äther im geschlossenen Rohre durch eine Stunde im kochenden Wasserbade erhalten. Die anfänglich klare Flüssigkeit war nach dem Erkalten zu einer schwach gelblichen Masse erstarrt. Nach dem Absaugen erhielt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol ziemlich derbe, kurze, anscheinend dreiseitige Prismen. Der Schmelzpunkt lag bei 252 bis 253°. Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen Krystalle erhalten, die bei 250 bis 251° schmolzen. Jungfleisch und Léger erwähnen die Verbindung gleichfalls,¹ in den sonst angeführten Eigenschaften stimmen die Körper überein, nur erscheint von den beiden Forschern als Schmelzpunkt 235° angegeben. Andererseits haben Jungfleisch und Léger den Schmelzpunkt für die isomere β -*i*-Cinchoninverbindung mit 253° angegeben, während der eine von uns ihn bei 232.5° fand, es liegt also bei den genannten zwei Chemikern zweifellos eine Verwechslung der zwei Präparate vor.

α -*i*-Cinchoninmethyljodid. Neben dem vorbeschriebenen Anlagerungsproduct aus Jodmethyl und α -*i*-Cinchonin existiert noch ein zweites Isomeres, das in reinem Zustande zwar nicht erhalten werden konnte, nichtsdestoweniger aber in Form seines jodwasserstoffsauren Salzes gut charakterisiert ist.

Letzteres erhält man leicht aus dem sogenannten neutralen α -*i*-Cinchoninjodhydrat. Dieses Salz lässt sich bequem darstellen, wenn man die heiße Lösung des leicht zugänglichen sauren Jodhydrates von α -*i*-Cinchonin mit der berechneten Menge etwa normaler Natronlauge vermischt. Beim Erkalten krystallisiert das schwerlösliche farblose Salz in Form glänzender ungefärbter Prismen aus. Jungfleisch und Léger geben an,² dass es leicht löslich ist, wir fanden es in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem mäßig leicht löslich. Es scheint schwerer löslich zu sein wie das gelbe Bijodhydrat.

¹ Compt. rend., 106, 657 (1888).

² Compt. rend., 106, 659 (1888).

12·7 g des am Wasserbade getrockneten Salzes wurden mit 12 cm^3 Methylalkohol, 8 cm^3 Chloroform und 1·8 cm^3 Jodmethyl durch eine Stunde im geschlossenen Rohre im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohre pomeranzengelbe, deutlich ausgebildete sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkte 247 bis 248°, der sich auch nach dem Umkrystallisieren der Substanz aus verdünntem Methylalkohol nicht änderte.

0·2225 g Substanz, die beim Trocknen im Vacuum nichts an Gewicht verloren hatte, gab 0·1848 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_2J, HJ$	Gefunden
J.....	44·98	44·88

Bei Behandlung des Salzes mit Alkalicarbonaten oder -Hydroxyden blieb es entweder ganz unverändert oder es wurde unter Dunkelfärbung in amorphe Verbindungen tiefer zersetzt. Es gelang aber dann doch, nachzuweisen, dass es als Base eine quaternäre Jodmethylverbindung enthält.

0·5 g des Salzes wurden mit wenig Alkohol angerieben, hierauf Chloroform und so viel Sodalösung zugefügt, dass stark alkalische Reaction eintrat. Das Chloroform zeigt jetzt nach dem Durchschütteln intensiv gelbe Farbe. Die chloroformische Lösung wurde mehrfach mit kleinen Mengen Wassers gewaschen, bis in diesem die Jodreaction nicht mehr merklich abnahm. Jetzt wurde das Chloroform abgedunstet und der amorphe Rückstand im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet, was fast einen Monat dauerte, und dann die Jodbestimmung ausgeführt.

0·3605 g vacuumtrockener Rückstand gab 0·1196 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$	Gefunden
J.....	29·08	17·92

Dieser Unterschied von 11⁰/₀ an Jodgehalt ist zwar absolut recht groß; wenn man aber bedenkt, dass, wie Skraup¹ beschrieb, auch bei β -*i*-Cinchonin ähnliche Verhältnisse obwalten, so kann darin, dass die aus dem jodwasserstoffsauren Salz abgeschiedene und von Chloroform aufgenommene Base immerhin eine so reichliche Menge Jod enthielt, der Beweis erblickt werden, dass auch hier ein quaternäres Jodid vorliegt. Damit ist aber festgestellt, dass das α -*i*-Cinchonin ebenso wie das Cinchonin und β -*i*-Cinchonin eine zweifach tertiäre Base ist, demnach bei Verwandlung von Cinchonin in α -*i*-Cinchonin die N-Bindungen nicht alteriert werden.

Oxydation von α -*i*-Cinchonin.

Die Oxydation wurde in derselben Weise, wie sie Skraup² für das Cinchonin beschrieben hat, mit Chromsäure vorgenommen und im allgemeinen auch das dort angegebene Mengenverhältnis von Base, Schwefelsäure und Chromsäure beibehalten.

Bei der ersten Oxydation zeigte es sich, dass nur 60⁰/₀ der Base angegriffen wird. Infolge dessen wurde bei einem späteren Versuche die den 40⁰/₀ unveränderter Base entsprechende Chromsäuremenge mehr verwendet. Die Ausbeute an Oxydationsproducten, welche der »zweiten Hälfte« entstammten, war aber eher geringer denn größer, und darum wurde bei den weiteren Versuchen wieder das alte Verhältnis genommen.

Im ganzen kamen 375 g der kostbaren Base zur Verwendung. Es wurde hiebei auf krystallisierte Substanz verzichtet und begnügten wir uns, gewogene Mengen mehrfach umkrystallisierten Bijodhydrates, in heißem Wasser gelöst, mit überschüssiger Kalilauge zu fällen und die ölig abgeschiedene Base so lange unter Wasser umzuschmelzen, bis das abgossene Wasser kein Jod mehr enthielt. Es wurde sodann in den berechneten Mengen von Wasser und Schwefelsäure gelöst und kochend Chromsäure zugelassen.

¹ Monatshefte, XXI, 522.

² Liebig, Ann., 201, 294.

Während der Dauer des Erhitzens ist fortwährend ziemlich lebhaft Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar. Bei dem ersten Versuche wurde auch ein Theil der Flüssigkeit abdestilliert, um zu sehen, ob sich im Destillate Ameisensäure finden werde. In demselben wurde auch das Auftreten der nadelförmigen Kryställchen wahrgenommen, die Geruch nach frischen Tannenzapfen zeigten, wie dies gelegentlich der Oxydation von Cinchonin und β -*i*-Cinchonin und endlich bei Alloxinchonin, worüber erst später berichtet werden soll, beobachtet wurde.

Ein Theil des Destillates gab mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen sich rasch schwärzte. Der größte Theil wurde mit Barytwasser neutralisiert; nach dem Einengen von etwas Bariumcarbonat abfiltriert, krystallisierte bei ruhigem Stehen ein Barytsalz in langen derben Nadeln.

- I. 0·1413 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben geglüht 0·1094 g BaCO₃.
 II. 0·1823 g » » » » » » » » 0·1406 g »
 III. 0·1559 g Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0110 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Ba (CH ₃ COO) ₂	Gefunden	
		I	II
BaO	60·05	60·14	59·90

In 100 Theilen:

	Berechnet für Ba (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ +H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	6·60	7·06

Demnach ist von flüchtigen Säuren neben Ameisensäure auch Essigsäure entstanden.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde durch Reduction mit schwefeliger Säure, Ausfällen mit Kaliumhydroxyd etc. genau so verarbeitet, wie es beim Cinchonin und β -*i*-Cinchonin seinerzeit beschrieben worden ist, und ein schmutziggiolettes Kupfersalz erhalten, aus welchem ein Chlorhydrat von den Eigenschaften der salzsauren Cinchoninsäure und diese selber erhalten wurde.

Ihr Schmelzpunkt wurde mit 256° (corrigiert) bestimmt.

0·3011 *g* lufttrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0525 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7NO_3 + 2H_2O$	Gefunden
2H ₂ O	17·23	17·44

Ferner wurde das charakteristische Kupfersalz der Säure dargestellt, und die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1514 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, hinterlassen nach dem Glühen 0·0291 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $Cu(C_9H_6NO_2)_2$	Gefunden
CuO	19·52	19·22

Demnach entsteht bei der Oxydation von α -*i*-Cinchonin ebenso wie bei der von Cinchonin und β -*i*-Cinchonin die Cinchoninsäure, und der chemische Unterschied der Basen erstreckt sich auf den Chinolinkern nicht.

Behufs weiterer Untersuchung der Oxydationsproducte wurde das Filtrat vom cinchoninsäuren Kupfer mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Kali als Kaliumsulfat durch Alkohol ausgefällt und das Filtrat von diesem in die Barytsalze übergeführt. Durch Alkohol wurde diese in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Theil zerlegt, ähnlich wie es für die Oxydationsproducte von Cinchonin und β -*i*-Cinchonin beschrieben worden ist.

A. Untersuchung des alkohollöslichen Theiles.

Der alkohollösliche Theil wurde mit Quecksilberchlorid im Überschusse versetzt. Es fiel ein in der Hitze öliges Quecksilbersalz aus, welches systematisch mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgekocht wurde. Durch eine sehr um-

ständige Fractionierung gelang es, drei Hauptfractionen zu erhalten, von denen die eine schon in Wasser, die andere in verdünnter Salzsäure löslich, die dritte auch in Salzsäure unlöslich ist. Das in verdünnter Salzsäure lösliche Quecksilberdoppelsalz ist im wesentlichen das der Cinchoninsäure.

Die in Salzsäure unlösliche Fraction ist das Quecksilberdoppelsalz des α -*i*-Cinchonindichlorhydrates. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft, krystallisierte letzteres ohne Schwierigkeit, während uns seinerzeit dessen Reindarstellung aus den Componenten große Schwierigkeiten bereitet hat.

Dieser Umstand, wie der weitere, dass das Salz beim Trocknen leicht Salzsäure verliert, hat die Identificierung einige Zeit verzögert. Die sonstigen Eigenschaften wurden mit den schon von uns beschriebenen übereinstimmend gefunden.

- I. 0·2858 g Substanz verloren, bei 100° $\frac{3}{4}$ Stunden getrocknet, 0·0446 g an Gewicht.
 II. 0·1451 g Substanz verloren, bei 100° $\frac{3}{4}$ Stunden getrocknet, 0·0235 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2 + 4H_2O$	I	II
4 H ₂ O . . .	16·41	15·60	16·20

- I. 0·2412 g Trockensubstanz gaben 0·1853 g AgCl.
 II. 0·1187 g Trockensubstanz gaben 0·2756 g CO₂ und 0·0718 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2$	
Cl	19·31	19·00
C	62·09	63·32
H	6·58	6·77

Das Chlorhydrat gab mit Jodkalium das charakteristische Dijodhydrat des α -*i*-Cinchonins und ein Platindoppelsalz in orangegelben Krystallen mit 1 Mol. H₂O, wie es Jungfleisch

und Léger angeben, und die freie Base aus ersterem krystallisierte aus Äther in den charakteristischen dicken Prismen mit dem Schmelzpunkte 127 bis 128°.

Die in Wasser leicht löslichen Doppelsalze, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gaben einen nicht krystallisierenden Syrup, bei welchem verschiedene Versuche, krystallisierende Verbindungen herzustellen, versagten; nur mit Platinchlorid war man glücklicher.

Der Syrup mit etwa seinem gleichen Gewichte krystallisierter Chloroplatinwasserstoffsäure vermischt, lässt bald ein pulveriges gelbes Salz ausfallen, das im wesentlichen Kaliumplatinchlorid ist. Späterhin fallen orangegelbe Prismen (*A*) aus, die sich durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit Ätheralkohol von der Mutterlauge trennen lassen. Letztere gibt keine weitere Krystallisation mehr; mit Schwefelwasserstoff von Platin befreit, gibt sie mit Goldchlorid ölige, nicht krystallisierende, mit Zinkjodid, Cadmiumjodid, ebenso mit anderen Alkaloidreagentien, wie Phosphormolybdänsäure, keine oder sehr geringe Fällungen, dagegen mit Phosphorwolframsäure einen reichlichen Niederschlag. Es wurde daher mit diesem Reagens völlig ausgefällt, und aus dem Niederschlag sowohl, als auch aus der Mutterlauge durch Barythydrat die Phosphorwolframsäure wieder abgeschieden, der Barytüberschuss mit Schwefelsäure vollständig ausgefällt und sodann wieder eingedampft. Während der Syrup aus dem Niederschlag durch Phosphorwolframsäure auch jetzt keinerlei krystallisierende Verbindungen geben wollte, konnte man aus dem Syrup, erhalten aus dem Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag, jetzt mit Platinchlorid Krystallisationen (*B*) erhalten.

Die Platinsalze *A* und *B* sind sowohl im Ansehen, als auch sonst wenig verschieden. Sie bilden orangegelbe Nadeln, die in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heißem sehr leicht, in absolutem Alkohol schwierig löslich sind. Der Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen wechselt sehr und ebenso auch die Zusammensetzung. Es liegen in beiden Fractionen Gemische vor, die äußerst schwierig zu trennen sind und deren Zusammensetzung überdies auch noch von der Menge der Chromsäure, die bei der Oxydation in Anwendung kam, abhängig ist.

Versuche, die Trennung in anderer Weise, etwa durch die Golddoppelsalze, vorzunehmen, mussten aufgegeben werden, da entweder keine Krystallisation zu erzielen war oder wie bei den Golddoppelsalzen starke Reduction eintrat. Trotz einer recht umständlichen Fractionierung und zahlreicher Analysen waren die Ergebnisse recht dürftig.

Vor allem sei erwähnt, dass unter den Platindoppelsalzen keines vorhanden war, dessen Analyse auf eine dem Merochinen isomere Verbindung deuten würde.

Nur zwei Doppelsalze von constanter Zusammensetzung und leider infolge der verlustreichen Fractionierung in sehr kleinen Mengen waren zu constatieren.

Das eine findet sich vorwiegend (als Platinsalz A), wenn mit derselben Chromsäuremenge wie beim Cinchonin oxydiert worden war, in den direct nach dem Zusatze von Platinchlorid ausgefällten Fractionen. Es schmilzt höher wie das andere später zu erwähnende, und zwar immer oberhalb 220°. Den höchsten Schmelzpunkt fanden wir hiebei bei 227°.

Die drei angeführten Analysen wurden mit einem Präparat, nach jedesmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, beziehlich verdünntem Weingeist vorgenommen, wobei sich die Zusammensetzung im wesentlichen nicht änderte.

Es krystallisiert wasserfrei und wurde bei 110° getrocknet.

- I. 0·3067 g gaben 0·1360 g CO₂, 0·0727 g H₂O und 0·1029 g Pt.
 II. 0·2892 g > 0·1293 g > 0·0707 g > > 0·0980 g >
 III. 0·2466 g > 0·1112 g > 0·0576 g > > 0·0831 g >

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	12·09	12·18	12·29
H	2·63	2·71	2·60
Pt	33·55	33·88	33·69

Aus diesen Analysen berechnet sich anscheinend als einfachste Formel C₆H₁₁NO₄·H₂PtCl₆, nach welchen das Chloroplatinat einer Dioxypiperidincarbonsäure vorliegen könnte;

In 100 Theilen:

C	12·61
H	2·31
Pt	34·13

Die weitere Untersuchung zeigte aber, dass diese Annahme nicht zutrifft.

Das Chloroplatinat wurde in heißem Wasser gelöst, sehr vorsichtig mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Länger als nothwendiges Einleiten muss hiebei vermieden werden, da sonst intensive Röthung der Flüssigkeit eintritt, die bei vorsichtigem Arbeiten ganz farblos bleibt. Das vom Schwefelwasserstoffniederschlag getrennte Filtrat hinterließ eingedunstet einen nahezu farblosen Syrup, der, mit etwas Alkohol übergossen, in ziemlich große tafelförmige Krystalle übergieng, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind und sich deshalb leicht von der Mutterlauge trennen und umkrystallisieren ließen.

Sie schmelzen bei 123°.

Die Substanz verliert im Vacuum nicht an Gewicht.

0·1338 *g* gaben 0·1418 *g* CO₂ und 0·0720 *g* H₂O.

0·1397 *g* gaben 0·1579 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₆H₁₇O₅NCl₂</u>	Gefunden
C	28·35	28·90
H	6·69	5·75
Cl	27·95	27·95

Die Lösung des Chlorhydrates gibt mit Goldchlorid ein gut krystallisierendes Goldsalz, aber unter sehr starker Reduction.

Die Analysen des Platindoppelsalzes und des aus ihm erhaltenen chlorwasserstoffsäuren Salzes sind schwierig zu deuten.

Das Salz enthält sicherlich beide Chloratome sehr locker gebunden; denn mit Silbernitrat fällt Chlorsilber schon in der Kälte vollständig aus, da bei längerem Erwärmen eine Zunahme der Fällung nicht zu beobachten ist. Man kann aber deshalb doch nicht ohneweiters annehmen, dass in dem Chlorhydrat auf 1 Atom N 2 Molecüle HCl vorhanden wären; eines der Chloratome wird deshalb an Kohlenstoff gebunden anzunehmen

sein. Ist das im Chlorhydrat der Fall, dann muss solches auch vom Chloroplatinat gelten, und unter dieser Annahme berechnet sich dann als einfachste Formel $C_{10}H_{12}NO_2PtCl_7$, d. i. die eines Doppelsalzes von Chloroplatinwasserstoffsäure mit $C_6H_{10}NO_2Cl$, d. i. eine gechlorte Piperidincarbonsäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}NO_2PtCl_7$	Gefunden im Mittel
C	12·50	12·19
H	2·12	2·65
Pt	33·82	33·77

Für das Chlorhydrat müsste man die Formel $C_6H_{17}Cl_2NO_5$ annehmen, das wäre ein 3 Molecüle Krystallwasser enthaltendes Chlorhydrat der gechlorten Piperidincarbonsäure $C_6H_{10}ClNO_2(HCl) + 3H_2O$.

Wir verhehlen uns nicht, dass gegen diese Annahme mancherlei einzuwenden ist.

Nur ein Umstand kann als Stütze angeführt werden; die Piperidincarbonsäuren und ihnen verwandte Verbindungen liefern, soweit wir uns orientieren konnten, Platindoppelsalze durchwegs dadurch, dass auf 1 Molecül Chloroplatinsäure 2 Molecüle stickstoffhaltiger Verbindung kommen. Unsere Salze enthalten auf 1 Molecül Chloroplatinsäure 1 Molecül des stickstoffhaltigen Complexes, und speciell von uns ausgeführte Versuche, durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser diese »sauren« Chloroplatinate in die normalen »neutralen« zu zerlegen, misslingen. Enthalten die vorliegenden Piperidinabkömmlinge aber Chlor und ist ihr elektropositiver Charakter dadurch vermindert, dann erklärt sich die beobachtete Anomalie.

Materialmangel verhinderte, diese Schlussfolgerung durch Bestimmung des Chlorgehaltes im Chloroplatinat weiter zu stützen.

Ein zweites Chloroplatinat, welches im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen dem schon beschriebenen sehr ähnlich war, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt hatte, der zwar bei den einzelnen Fractionen nie ganz gleich war, aber im allgemeinen 200° sehr nahe lag, erhielten wir gleichfalls

als Platinsalz *A*, wenn bei der Oxydation des α -*i*-Cinchonins die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Chromsäure wie sonst verwendet worden war. Auch dieses verändert seine Zusammensetzung beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht und enthält auf 1 Molecül Platinchlorwasserstoff 1 Molecül des stickstoffhaltigen Complexes.

Es wurde bei 110° getrocknet.

0·3935 g gaben 0·2004 g CO_2 und 0·0975 g H_2O und 0·0898 g Pt.
 0·2426 g » 0·1695 g » » 0·0802 g » » 0·0738 g »

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	18·62	18·96
H	3·67	3·60
Pt	30·59	30·42

Die Menge reichte zu einer weiteren Untersuchung nicht aus. Unter der Annahme, dass der mit der Chloroplatinwasserstoffsäure verbundene Complex nur aus C, H, N und O besteht, berechnet sich als einfachste Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, das wäre etwa eine Dioxypiperidinbuttersäure.

Nimmt man an, dass die Königs'sche Cinchoninformel auch für das α -*i*-Cinchonin in Betracht kommt, dann wäre die Entstehung einer derartigen Verbindung immerhin möglich. Die Platinsalze *B* wurden in umständlicher Weise fractioniert. Es ist uns jedoch nicht gelungen, bestimmt einheitliche Fractionen zu erhalten. Die zahlreichen Analysen deuten darauf hin, dass kaum auflösbare Gemische der beiden beschriebenen Platindoppelverbindungen vorliegen.

B. Untersuchung des alkoholunlöslichen Theiles.

Der in Alkohol unlösliche Theil der Barytsalze wurde noch mehrfach durch Lösen in wenig Wasser und Vermischen mit Alkohol möglichst von allen löslichen Antheilen befreit. Hierauf wurde das alkoholunlösliche Barytsalz in Wasser gelöst und heiß durch Schwefelsäure von Baryum befreit, dann in eine heiße Aufschlammung von Bleicarbonat in Wasser gegossen und so lange am kochenden Wasserbade digeriert,

bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte. Nachdem das ungelöste Bleicarbonat durch heißes Wasser von allen löslichen Antheilen befreit war, wurde das Filtrat eingedampft und das Bleisalz durch Umfällen aus Wasser mit Alkohol gereinigt, wobei es schließlich gelang, dasselbe, wenn auch amorph, so doch in fester Form zu erhalten, was verhältnismäßig leicht durch Trocknen im Vacuum bei Wasserbadtemperatur gelang. Es wurden mehrere Bleibestimmungen verschiedener Fractionen gemacht, die wenig übereinstimmende Zahlen lieferten, im allgemeinen stets mehr, als sich für cincholoiponsaures Blei berechnet.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_8H_{12}NO_4)_2Pb$									
Pb	35·73								
C	33·16								
H	4·14								
		Gefunden							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Pb		40·21	35·45	37·07	38·56	38·60	38·98	39·51	40·43
C			28·98						
H			4·11						

Die eine Fraction, deren Bleigehalt gleich dem ist, welcher dem cincholoiponsauren Salz zukommt, weicht im Kohlenstoffgehalt wesentlich ab. Es lässt sich also nur so viel muthmaßen, dass die Säure weniger Kohlenstoff haben dürfte wie die Cincholoiponsäure.

Aus dem Rest des Barytsalzes versuchten wir eine Nitrososäure zu gewinnen, wie der eine von uns sie aus dem rohen Barytsalz der Cincholoiponsäure dargestellt hat. Sie entstand, blieb aber amorph und ebenso alle Derivate, die wir darzustellen versuchten.