Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft.

13. Beitrag zur Kenntniss des Chinamins;

von A. C. Oudemans jr.

Im Jahre 1872 entdeckte O. Hesse in der Rinde einer zu Darjeeling in Britisch Indien gezogenen *Cinchona succirubra* ein neues Alkaloid, dem er den Namen Chinamin beilegte *). Später hat derselbe **) eine ausführlichere Untersuchung über Chinamin veröffentlicht und kürzlich ***) eine Mittheilung über die bis jetzt bekannten Chinaalkaloide gemacht und darin nochmals des Chinamins Erwähnung gethan, zugleich aber die Entdeckung einer damit isomeren Base, des Conchinamins, angezeigt.

Später wurde das Chinamin von de Vrij †) in einer Succirubrarinde von Rungbee, von Howard ††) in der Rinde einer aus *C. succirubra* und *C. calisaya* gewonnenen Bastardspecies aufgefunden und vor Kurzem von Hesse †††) nicht nur in allen von ihm untersuchten Succirubrarinden aus Java und Britisch-Indien, sondern auch in vielen südamerikanischen, von verschiedenen Cinchonaarten stammenden Rinden angetroffen, so dass man berechtigt scheint, das Chinamin als einen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 265 bis 266.

) Diese Annalen **166, 266.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2157 ff.

†) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 609.

††) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 1.

†††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2157 bis 2158.

zwar in geringer Menge vorkommenden, aber *allgemeinen* Bestandtheil der ächten Chinarinden zu betrachten.

Nachdem ich meine früheren Untersuchungen über das spezifische Drehungsvermögen der vornehmsten Chinaalkaloide beendet hatte, wurde bei mir der Wunsch rege, auch das Verhalten der neu entdeckten Base zum polarisirten Lichte zu erforschen und wenn möglich unsere Kenntniss über die Eigenschaften dieses wichtigen Körpers zu erweitern.

Eher als ich gedacht hatte ging dieser Wunsch in Erfüllung und zwar durch die Freigebigkeit unseres bekannten Chinologen Dr. J. E. de Vrij, der mir eine Menge von ungefähr 600 Grm. zu Darjeeling bereiteten Quinetums zur Verfügung stellte.

Dieses Präparat, ein Gemenge der verschiedenen in der Rinde von *Cinchona succirubra* vorkommenden Alkaloide, stellte sich als ein äußerst feines stäubendes lichtgelbes Pulver dar.

Nach einigen quantitativen Analysen, welche ich mit Mengen von 2 bis 5 Grm. des Quinetums ausführte, hatte dasselbe durchschnittlich folgende Zusammensetzung :

Cinchonin	37,0 pC.
Chinin	6,1 "
Cinchonidin	22,9 "
Chinamin	4,5 "
Amorphe Alkaloide	21,2 "
Natriumcarbonat	2,9 "
Wasser	2,7 "
	<hr/>
	97,2 pC. *)

*) Nachdem die hier erwähnten Untersuchungen in den *Verslagen en Mededeelingen der koninklyke Akademie van Wetenschappen Deel XII* publicirt waren, erhielt ich durch Vermittelung des Herrn Dr. de Vrij von der englischen Regierung eine größere Menge Quinetum von Darjeeling. In diesem Präparate fand ich 0,5 pC. Chinidin (Conchinin von Hesse) und 0,8 pC. Conchin-

Hierzu will ich bemerken, dafs das Chinin und Cinchonidin aus der möglichst neutralen salzsauren Lösung als Tartrate gefällt wurden und die relative Menge der einzelnen Basen in diesem Gemische nach der früher von mir beschriebenen Methode *) bestimmt wurde. Die von den beiden genannten Tartraten abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aetznatron gefällt. Aus dem so erhaltenen getrockneten Gemenge wurden durch Behandlung mit Aether Chinamin und amorphe Alkaloïde nebst wenig Cinchonin und Conchinamin ausgezogen. Durch wiederholte Digestion des durch Verdunsten dieser Flüssigkeit erhaltenen Rückstands mit Aether konnte das Cinchonin fast vollständig abgeschieden werden.

Um das Chinamin wenigstens approximativ zu bestimmen, wurde das Gemenge von in Aether löslichen Basen mit Weingeist von 50 Vol.-pC. gekocht, wobei sich alles löste, das Chinamin sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder abschied und als aus feinen Nadeln bestehende Masse von der Mutterlauge getrennt werden konnte.

Chinidin (Conchinin von Hesse) habe ich bei diesen Analysen beim Gebrauch von Jodkalium als Reagens nicht auffinden können.

Bei der Bereitung des Chinamins aus der Hauptmasse des mir zu Gebote stehenden Rohmaterials bin ich in gleicher Weise, wie oben beschrieben, verfahren. Zur Reinigung des rohen Chinamins wurde es durch Lösen in absolutem Aether von Cinchonin getrennt und nach dem Abdestilliren des

amin, und zwar aus einer Menge von 9 Kgrm. Quinetum, welche ich in Arbeit genommen hatte. Die Menge von reinem Chinamin, welche ich bei Anwendung der grössten Sorgfalt daraus abzuscheiden vermochte, betrug nur 103 Grm., also ungefähr 1,1 pC. Der Gehalt an Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra* scheint also ziemlich wechselnd zu sein.

*) Diese Annalen 182, 62 ff.

Aethers einige Male aus starkem Weingeist umkrystallisirt. Endlich wurde es in leicht krystallisirendes Nitrat verwandelt und daraus dann die Base durch Natron abgeschieden. Nach einer nochmaligen Krystallisation aus Weingeist erhielt ich farblose lange Nadeln von reinem Chinamin.

Der oben beschriebene, zur Bestimmung und Abscheidung des Chinamins befolgte Weg, wie mangelhaft er sein möge, scheint mir, aus später zu erörternden Gründen, den Vorzug zu verdienen vor der von Hesse in seiner ersten Abhandlung gegebenen Methode, welche sich auf die Trennung der amorphen Basen von Chinamin mittelst Platinchlorid gründet.

Immerhin ist die Abscheidung und weitere Reinigung des Chinamins eine langweilige und zeitraubende Arbeit. Aus 600 Grm. Quinetum habe ich nur 20 Grm. reines Chinamin erhalten können. Ein Theil desselben bleibt in den Mutterlaugen, worin sich die amorphen Basen allmählig anhäufen, gelöst und scheidet sich nur unvollständig und langsam beim Verdunsten des Alkohols ab.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Chinamins.

Hesse hat *) diesem Körper die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$ beigelegt und zwar auf Grund der bei der Elementaranalyse des freien Alkaloids und bei der Bestimmung des Jodgehaltes im Jodhydrate erhaltenen Ergebnisse. Am Ende des vergangenen Jahres **) nimmt er jedoch die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ an und stützt sich dabei auf die Thatsache, dafs bei der Umsetzung von Chinamin in Apochinamin (eine neue Basis, welche nach Hesse der Formel $C_{19}H_{23}N_2O$ entspricht) unter dem Einflufs von Bromwasserstoff kein Methylbromid gebildet wird, was wirklich, und sogar zu einem Betrag von 25 pC. der ursprüng-

*) a. a. O.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10, 2158.

lichen Substanz der Fall sein würde, wenn die zuerst vorgeschlagene Formel die richtige wäre ($C_{20}H_{26}N_2O_2 + BrH$ würden nämlich geben $C_{19}H_{23}N_2O + H_2O + CH_3Br$).

Die von mir bei der Analyse des Chinamins erhaltenen Zahlen waren folgende :

1.	0,2246 Grm.	gaben	0,6045	CO ₂	und	0,1702	H ₂ O.
2.	0,2088	"	"	0,5613	"	"	0,1297 "
3.	0,2382	"	"	0,6413	"	"	0,1746 "
4.	0,2206	"	"	0,5913	"	"	0,1607 "
5.	0,2356	"	"	0,6348	"	"	0,1758 "
6.	0,2124	"	"	0,5708	"	"	0,1628 "
7.	0,2166	"	"	0,5840	"	"	0,1518 "

Bei den Analysen 1 bis 4 wurde im vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Schicht Tressensilber, bei den Analysen 5 bis 6 eine Rolle Kupfergaze benutzt und wurde vom Anfang der Analyse an soviel Sauerstoff durchgeleitet als nöthig war, um die Substanz zu verbrennen, ohne das Kupfer zu oxydiren. Die letzte Analyse wurde ausgeführt mit einer Rolle Kupfergaze, welche vorher in reinem Stickstoffgas erhitzt worden war; vor und während der Analyse wurde langsam Stickstoff durchgeleitet, und die Verbrennung im Sauerstoffstrome wurde erst dann unternommen, als nur noch Kohle in dem Platinschiffchen zurückgeblieben war.

Aus den Ergebnissen der Analysen berechnet man für 100 Th. :

	Berechnet für		Gefunden						
	$C_{19}H_{23}N_2O$	$C_{20}H_{26}N_2O_2$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	73,1	73,6	73,6	73,2	73,4	73,1	73,5	73,3	73,5
H	7,7	8,0	8,4	7,4	8,1	8,1	8,3	8,5	7,8.

(Die Stickstoffbestimmung wurde unterlassen, weil mir diese nach der Analyse von Hesse überflüssig vorkam.)

Die Ergebnisse stimmen, wie man sieht, überhaupt besser mit der zuerst von Hesse vorgeschlagenen Formel (C_{20}), als mit der späteren (C_{19}) überein.

Um sie durch die Feststellung der Moleculargröße zu controliren, habe ich einige Bestimmungen des in schön krystallisirtem Jodhydrat enthaltenen Jods ausgeführt. Dabei erhielt ich folgende Ergebnisse :

1. 0,7804 Grm. Jodhydrat gaben 0,4162 Jod.
2. 0,7043 " " " 0,3768 "
3. 1,0473 " " " 0,5553 "
4. 1,0285 " " " 0,5439 "

Hieraus ergibt sich der Jodgehalt in 100 Th. .:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{19}H_{24}N_2O_2$	$C_{20}H_{26}N_2O_4$	1.	2.	3.	4.
C	28,8	28,0	28,8	28,9	28,6	28,3.

Die Bestimmung des Jods nach der Volhard'schen Titrimethode, welche unter den von ihm empfohlenen Cautelen ausgeführt wurde, bot einige Schwierigkeiten, und zwar weil bei einem Ueberschuß von Silber und ziemlich viel Salpetersäure die Flüssigkeit sich nicht schnell klärte. Auch scheint das Jodsilber hartnäckig eine Spur organische Substanz mitzureißen; beim Erhitzen des Jodsilbers wurde wenigstens bisweilen deutlich der Geruch nach den Destillationsproducten der Chininalkaloide bemerkbar. Bei einer Analyse nach der Volhard'schen Methode fand ich, daß zur Fällung von 1,2610 Grm. Jodhydrat 0,3077 Grm. Ag verbraucht waren. Hieraus berechnet man den Jodgehalt des Salzes auf 28,8 pC.

Ich würde geneigt sein, den bei der Jodbestimmung erhaltenen Zahlen, welche mit der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ stimmen, einen größeren Werth als den Ergebnissen der Elementaranalyse beizulegen, wenn nicht der Umstand mich zurückhielte, daß ich bei der *Mehrzahl* meiner Analysen einen Procentgehalt an Kohlenstoff bekam, welcher für die angegebene Formel zu groß wäre, und zwar nach einer Analysirmethode, bei welcher mir solches früher, soweit ich mich erinnere, nicht vorgekommen ist. Es scheint mir deshalb rationell, die Sache unentschieden zu lassen; ich glaube, daß man nur durch

vergleichende Analysen anderer Chinaminsalze hinsichtlich der wahren Formel zur Gewissheit wird gelangen können.

Was nun weiter die Eigenschaften des Chinamins betrifft, so sind diese zum größten Theil von Hesse beschrieben. Ich füge dem von ihm Mitgetheilten nur dasjenige zu, was von ihm nicht erwähnt wird oder von mir nicht bestätigt werden konnte.

Nach Hesse löst sich Chinamin sehr leicht in Aether. Bei einer Löslichkeitsbestimmung erhielt ich Resultate, welche von den seinigen nicht unerheblich abweichen.

10,308 Grm. *reiner* Aether lösten nämlich bei 16° C. nicht mehr als 0,2128 Grm. Chinamin auf, also 100 Th. Aether 2,06 Th. des Alkaloids. Die Abweichung zwischen dem Ergebnisse Hesse's und dem meinigen läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß von ihm unreiner Aether benutzt wurde.

Das specifische Drehungsvermögen des Chinamins ist von Hesse bestimmt worden für Lösungen in starkem Weingeist. Ich habe es bestimmt für Lösungen des Alkaloids in wasserfreiem Alkohol, absolutem Aether, Weingeist von 90 Gewichtsprocenten, Benzol und Chloroform. Die Ergebnisse dieser Untersuchung findet man im Folgenden übersichtlich dargestellt *). Sie beziehen sich immer auf eine Temperatur von 15° C.

Lösungsmittel		Chinamin auf 100 CC. d. Lösung	(α) _D
Absoluter Alkohol		0,5020 Grm.	104,6°
"	"	1,0160 "	103,9°
"	"	1,4940 "	102,8°
"	"	1,7785 "	100,7°
Weingeist von 90 Gewichtsprocenten		1,6475 "	101,5°

*) Die von mir erhaltenen ursprünglichen Zahlenwerthe sind zu finden in *Verslagen en Mededeelingen der koninklyke Akademie van Wetenschappen* und in den *Archives Néerlandaises*.

Lösungsmittel	Chinamin auf 100 CC. d. Lösung	$(\alpha)_D$
Absoluter Aether	0,4583 Grm.	121,4°
" "	1,0239 "	119,9°
Reines Chloroform	0,7220 "	94,9°
" "	1,5120 "	94,0°
" "	2,2350 "	93,3°
Reines Benzol	0,0560 "	99,3°
" "	1,4890 "	100,9°.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schlusse, daß das specifische Drehungsvermögen des Chinamins für Lösungen in verschiedenartigen neutralen Flüssigkeiten nicht dasselbe und für alle untersuchten Lösungen vom Concentrationsgrad abhängig ist.

Mit Hülfe einer graphischen Darstellung können aus obenstehenden Zahlen die folgenden Werthe von $(\alpha)_D$ für Lösungen in absolutem Alkohol und Chloroform abgeleitet werden :

Absoluter Alkohol		Chloroform	
$\frac{P}{100 V}$	$(\alpha)_D$	$\frac{P}{100 V}$	$(\alpha)_D$
0,5	→ 104,6°	0,5	→ 95,2°
1,0	104,0°	1,0	94,6°
1,5	102,2°	1,5	94,0°
2,0	99,1°	2,0	93,4°
		2,5	92,8°.

Größere Concentrationen als die oben angegebenen konnte ich wenigstens bei Aether und absolutem Alkohol nicht erreichen.

Reactionen auf Chinamin.

Hesse hat schon auf die Färbungen aufmerksam gemacht, welche Lösungen von Chinaminsalzen bei Einwirkung von Platinchlorid und Goldchlorid erleiden. In Anbetracht der zersetzlichen Natur des Alkaloïds ist wohl anzunehmen, daß diese Färbungen die Folge von Oxydationserscheinungen sind

Indem ich von dieser Voraussetzung ausging, kam es mir wahrscheinlich vor, daß andere Oxydationsmittel zu ähnlichen Farbenänderungen Veranlassung geben würden. Diefs ist in der That der Fall. So erleiden die Chinaminsalze durch die Dämpfe des Chlorperoxyds eine eigenthümliche Färbung, welche jedoch von verschiedenen Umständen, namentlich von der An- oder Abwesenheit von freier Schwefelsäure und von der Concentration der Lösungen abhängig ist.

Im Folgenden beschreibe ich einige derartige Reactionen, durch welche sehr kleine Mengen Chinamin (sogar Bruchtheile eines Milligramms) leicht erkannt werden können.

1) Wenn man einen Tropfen einer Lösung eines Chinaminsalzes vorsichtig auf concentrirte Schwefelsäure fließen läßt, welche eine kleine Menge Salpetersäure enthält, so zeigt sich an der Stelle, wo die Flüssigkeiten mit einander in Berührung kommen, bei *größerer* Concentration der Chinaminsalzlösung eine *kastanienbraune*, bei *geringerer* Concentration eine prächtige *orange* Färbung. Verdünnt man nachher die gesammte Flüssigkeit allmählig mit Wasser, so wird sie erst purpurfarbig und zuletzt schwach rosaroth.

2) Schreibt man mit einer Gänsefeder auf ein Blatt gewöhnliches dickes weißes Papier einige Buchstaben mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Chinamin in *wenig* überschüssiger Schwefelsäure und legt das Papier mit der beschriebenen Seite auf ein Uhrglas, in welches man ein wenig concentrirte Schwefelsäure und ein paar Körnchen Kaliumchlorat gebracht hat, so wird die Schrift nach einigen Secunden bräunlich oder olivenfarbig. Nimmt man jetzt das Papier weg und überläßt es sich selbst, so erhalten die Charactere nach kürzerer oder längerer Zeit eine Rosafarbe.

Wird der Chinaminsalzlösung vor der Einwirkung des Chlorperoxyds ein ziemlicher Ueberschuß concentrirter Schwe-

felsäure zugefügt, so gestalten sich die Farbenercheinungen ganz anders. Die oben beschriebene Olivenfarbe wird dann viel schneller bemerkbar; die Schriftzüge auf dem Papier entwickeln sich bald, wenn es der Luft ausgesetzt wird *azurblau* und falls die Chinaminlösung sehr concentrirt war *dunkelschwarzblau*. Befeuchtet man sie mit ein paar Tropfen Wasser, so werden sie *rosaroth*; und umgekehrt kann man bisweilen die *rosaroth*en Schriftzüge durch Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure, besonders an den Rändern, eine *blaue* Farbe annehmen sehen.

Diese Erscheinungen scheinen meines Erachtens darauf hinzuweisen, dafs bei der Oxydation des Chinamins unter dem Einflufs des Chlorperoxyds eine chemische Verbindung gebildet wird, welche wasserfrei *blau*, im wasserhaltigen Zustande jedoch *rosaroth* ist. Das Verhalten derselben erinnert an das des Kobaltchlorids, welches bekanntlich ähnlicher Farbenänderungen fähig ist.

Zum Schlusse bemerke ich hier, dafs die beschriebene Reaction gegen Chlorperoxyd nicht stattfindet bei Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinicin und Cinchonin.

Salze des Chinamins.

Hesse hat einige Chinaminsalze untersucht und gefunden, dafs das neutrale *Jodhydrat* leicht krystallisirt, dagegen das neutrale Chlorhydrat, das *neutrale* und *saure Tartrat* amorph waren, das neutrale *Sulfat* nur schwierig in Krystallen erhalten werden konnte und das *Acetat* in seinen Lösungen sich leicht unter Absetzung von Chinamin zersetzte. Ich habe diese Angaben von Hesse nur bestätigen können. Vergeblich habe ich mich auch bemüht, ein krystallisiertes *saures Sulfat* ($C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot SH_2O_4 + xaq$), ein neutrales *Bromhydrat* und ein *neutrales Oxalat* in Krystallen zu erhalten. Die Lösungen der synthetisch bereiteten Salze trockneten unter

dem Exsiccator zu gummiartigen Massen ein, und das Präparat, dessen Zusammensetzung dem sauren Sulfat entsprach, wurde allmählig sehr dunkelbraun gefärbt. Ich vermuthe, dass hierbei schon eine Umsetzung von Chinamin in Chinamicin stattgefunden hat.

Die Lösung des *Formiats* zeigte bei langsamer Verdunstung eine grössere Krystallisationsfähigkeit und ich zweifle nicht daran, dass das Salz, in etwas grösserem Mafsstabe bereitet, leicht in Krystallen zu gewinnen sein wird. Bei meinem Versuche im Kleinen, mit Mengen Chinamin von $\frac{1}{2}$ bis 1 Grm. angestellt, bekam ich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung federartige Krystalle eines in Wasser löslichen Salzes nebst einer amorphen gummiartigen Masse.

Relativ leicht krystallisiren das *Chlorat*, *Perchlorat* und *Nitrat*, und diese Salze, einmal in trockenem Zustande erhalten, sind sehr beständig, zumal wenn man sie vor der directen Wirkung des Sonnenlichts schützt.

Das *Nitrat* ($C_{19}H_{24}N_2O_2, NO_3H$) ist wasserfrei und setzt sich bei langsamer Verdunstung einer gesättigten Lösung unter dem Exsiccator oder beim Erkalten einer warmen concentrirten Lösung in Krystallen ab, welche dem monoklinischen Systeme angehören. Bei verschiedenen Krystallen wurden die Combinationen $\infty P. - P\infty$ und $\infty P. + P\infty. - P\infty$ beobachtet. Das trockene Salz wird im Sonnenlicht allmählig bräunlichgelb gefärbt und löst sich bei $15^\circ C.$ in 16,53 Th. Wasser. Von warmem Wasser und von Alkohol wird es viel leichter aufgenommen.

Für das spezifische Drehungsvermögen fand ich bei einer Temperatur von $16^\circ C.$ folgende Werthe :

Lösungsmittel	Nitrat auf 100 CC. d. Lösung	$(\alpha)_D$
Wasser	0,997 Grm.	$\rightarrow 96,8^\circ$
"	1,984 "	97,0°
Absoluter Alkohol	0,9945 "	109,2°
"	2,0360 "	109,6°

Aus diesen Ergebnissen berechnet man für das spezifische Drehungsvermögen des Chinamins in der Form von Nitrat *):

für Lösungen in Wasser $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ $(\alpha)_D = \rightarrow 116,3^\circ$ bis $116,8^\circ$.

„ „ „ Alkohol $\frac{1}{100}$ „ $\frac{2}{100}$ $(\alpha)_D = \rightarrow 131,3^\circ$ „ $131,8^\circ$.

Das Chlorat ist ebenfalls wasserfrei und krystallisirt im rhombischen Systeme. Die am meisten beobachteten Formen waren die Doppelpyramide und die Combinationen $OP.\infty P$; $OP.\infty P.\bar{P}\infty$ und $\infty P.\bar{P}\infty$. Das Salz löst sich in 137 Th. Wasser von $16^\circ C.$, viel leichter jedoch in Alkohol und in Wasser von höherer Temperatur. Die wässrige Lösung wird zumal bei Ueberschufs von Chlorsäure im Sonnenlicht oder bei Erwärmung mehr und mehr braunroth gefärbt.

Das *Perchlorat* scheidet sich aus den wässrigen Lösungen in wasserfreien Krystallen ab; dieselben gehören wahrscheinlich zum monoklinischen System und bilden Zwillinge, welche eine grofse Aehnlichkeit haben mit den Zwillingsformen des Gypses. Die Krystalle sind sehr undeutlich, oberflächlich betrachtet kommen sie in vielen Punkten mit denen des Chinaminjodhydrats überein.

Für das spezifische Drehungsvermögen des Salzes ergaben sich bei alkoholischen Lösungen und bei $16^\circ C.$ folgende Werthe :

Lösungsmittel	Perchlorat auf 100 CC. d. Lösung	$(\alpha)_D$
Absoluter Alkohol	0,709 Grm.	$\rightarrow 99,3^\circ$
„ „	2,1335 „	101,8°.

Aus diesen Zahlen berechnet man für das spezifische Drehungsvermögen des Alkaloids in der Form von Perchlorat bei einer Concentration von $\frac{1}{140}$ bis $\frac{1}{47}$: $(\alpha)_D = \rightarrow 131^{02}$ bis 134^{03} .

Die Krystallform des *Jodhydrats* konnte nicht erkannt werden. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist gröfser als

*) Bei diesen und den folgenden derartigen Berechnungen ist die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ für Chinamin angenommen worden.

die des Perchlorats. Ich fand nämlich, dafs bei 16° C. 1 Th. Jodhydrat von 71 Th. Wasser gelöst wird. Bei höherer Temperatur wird viel mehr von dem Salz gelöst und eben so wie bei den oben beschriebenen Salzen ist auch das Jodhydrat in Alkohol viel leichter löslich als in Wasser.

Die Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens lieferten folgende Ergebnisse für alkoholische Lösungen und für eine Temperatur von 16° C. :

Lösungsmittel	Jodhydrat in 100 CC. d. Lösung	(α) _D
Absoluter Alkohol	1,068 Grm.	92,5°
" "	1,644 "	94,4°
" "	2,310 "	95,8°.

Für das specifische Drehungsvermögen von Chinamin bei den angegebenen Concentrationen berechnet man aus oben stehenden Zahlen die Werthe $\rightarrow$ 133,0 bis 135,0°.

In Betreff des *Chinaminchloroplatinats* sagt Hesse, dafs es sich von den analogen Chloroplatinaten der anderen Chinabasen durch seine grofse Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Nach seinen Angaben soll Platinchlorid nur in sehr concentrirten Lösungen des Chlorhydrats einen gelben flockigen Niederschlag hervorbringen, welcher beim Zufügen von wenig Wasser wieder verschwinde. Da das Salz ausserdem in seiner wässerigen Lösung leicht zersetzt wird, so mußte Hesse von der Bereitung des trocknen Chloroplatinats und von der Analyse dieser Verbindung absehen.

Es hat sich mir aber herausgestellt, dafs die Behauptung Hesse's auf einem Irrthum beruht. Das *Chinaminchloroplatinat*, einmal abgeschieden, ist in Wasser *sehr wenig* löslich und kann mit Wasser abgewaschen werden, ohne dafs seine Menge merklich abnimmt. Nichtsdestoweniger ist es wahr, dafs beim Zufügen des sogenannten Platinchlorids zu einer Salzsäure in gewisser Menge enthaltenden Lösung des Chinamin-

chlorhydrats nur bei sehr großer Concentration eine Fällung eintritt und daß sogar aus einer Lösung von *neutralem* Chinaminchlorhydrat durch einen Ueberschuß des unter dem Namen von Platinchlorid bekannten Reagens niemals die ganze Menge des Alkaloids gefällt wird, sondern ein erheblicher Theil desselben in Lösung bleibt.

Der Grund dieses scheinbaren Widerspruches liegt darin, daß das Chloroplatinat in Wasser zwar sehr wenig, in *salzsäurehaltigem* Wasser aber ziemlich leicht löslich ist. Nun besteht aber das durch Lösen von Platin in Königswasser bereitete und von überschüssiger Salzsäure möglichst vollständig befreite Reagens nach den Untersuchungen von Weber und Topsoe und den entscheidenden Versuchen von Jörgensen*) nicht aus wasserhaltigem *Platinchlorid*, sondern aus wasserhaltiger *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* (nach Jörgensen $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$). Beim Versetzen einer Lösung des neutralen Chinaminchlorhydrats mit dem genannten Reagens wird daher Salzsäure frei und diese ist es, welche einen Theil des Chloroplatinats in Lösung hält. Bei sauren Lösungen verhält sich die Sache natürlich noch ungünstiger.

Die Bereitung des Chinaminchloroplatinats gelingt sehr gut, wenn man eine concentrirte Lösung des neutralen Chinaminhydrochlorats mit einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet. Die gelbe amorphe Masse wird dann mit der Bunsen'schen Filtrirpumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepreßt und an der Luft getrocknet.

Das so bereitete Salz ist ziemlich beständig, wenigstens zeigt es im Verlauf von mehreren Wochen keine Spur von Zersetzung. Es erträgt eine Temperatur von 100°C . ohne

*) Journal für praktische Chemie [2] 14, 345.

eine tief eingreifende Aenderung zu erleiden und verliert dabei nur das chemisch gebundene Wasser, wobei seine Farbe ein wenig dunkler wird. Bei einer etwas höheren Temperatur (120 bis 130° C.) scheint schon Zersetzung stattzufinden. Die Verbindung backt zusammen und wird viel dunkler gefärbt.

In Berührung mit Wasser ist das Chloroplatinat viel weniger beständig als in trockenem Zustande. Wenn eine geringe Menge der frisch gefällten und ausgewaschenen Verbindung unter reinem Wasser im Dunklen verbleibt, so wird letzteres allmähig sehr lichtgelb gefärbt; aus dem kaum merkbar veränderten Volum des Niederschlages ersieht man die geringe Löslichkeit des Chloroplatinats in reinem Wasser. Nach Verlauf von ein paar Wochen färbt sich das feste Salz so wie die Flüssigkeit rosaroth und endlich bleibt (neben reducirtem Platin?) nichts anderes übrig als eine in Wasser und Alkohol fast unlösliche rosaroth Substanz, welche auf einem Filter gesammelt beim Uebergießen mit concentrirter Salzsäure eine blaue Farbe annimmt, in salzsäurehaltigem Weingeist zum geringen Theil unter Bildung einer lichtblauen Flüssigkeit gelöst wird und überhaupt sehr beständig zu sein scheint. Vermuthlich ist diese Substanz identisch mit dem Producte, das durch die Einwirkung von Chlorperoxyd auf Chinamin bei Gegenwart freier Schwefelsäure gebildet wird.

Die sehr schwache wässrige Lösung des Chinaminchloroplatinats, in Filtrirpapier eingesogen, wird allmähig zu derselben blauen Verbindung, welche bei Befenchung mit Wasser bald rosaroth wird.

Die Analysen des Chinaminchloroplatinats gaben folgende Resultate :

1. 0,4479 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0260 Wasser.
2. 0,5087 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0299 Wasser.

3. 0,4300 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat im Sauerstoffstrome 0,6802 CO₂ und 0,2340 H₂O.
4. 0,2333 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,3798 CO₂ und 0,1223 H₂O.
5. 0,4489 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0846 Platin.
6. 0,2404 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0472 Platin.
7. 0,4880 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0894 Platin und 0,3802 AgCl.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich der Wassergehalt des Salzes zu 5,85 bis 5,9 pC., was ungefähr mit 3 Mol. H₂O auf 1 Mol. wasserfreies Chloroplatinat übereinstimmt.

		Berechnet für				
		$2 (C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$	$2 (C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$			
C	43,0		41,9			
H	4,8		5,1			
Pt	19,1		18,5			
Cl	20,5		20,0			
		Gefunden				
		3.	4.	5.	6.	7.
C	43,1	43,1	44,2	—	—	—
H	6,0	6,0	5,8	—	—	—
Pt	—	—	—	18,8	19,6	19,5
Cl	—	—	—	—	—	20,5.

Für das trockene Salz ergibt sich die Formel 2 (Ch · HCl), PtCl₄, worin Ch entweder durch C₁₉H₂₄N₂O₂ oder durch C₂₀H₂₆N₂O₂ ausgedrückt werden kann.

Der viel zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt könnte Veranlassung geben zu der Frage, ob das bei 100° C. getrocknete Chloroplatinat vielleicht noch chemisch gebundenes Wasser enthält. Im Zusammenhang mit den für Chlor und Platin gefundenen Procentzahlen glaube ich diese Frage verneinend beantworten zu können und die zu hohe Zahl für

Wasserstoff einer Occlusion desselben durch die bei der Analyse benutzte Kupfergaze zuschreiben zu müssen.

Obleich die erhaltenen Zahlen übrigens keine genügende Uebereinstimmung zeigen, um hinsichtlich der Moleculargröße des Chinamins zu einer Entscheidung zu gelangen, so lassen sie doch keinen Zweifel übrig hinsichtlich der chemischen Natur des Alkaloïds. Es zeigt sich nämlich, daß Chinamin eine *einsäurige* Base ist. Dieses Resultat stimmt, wie weiter unten gezeigt werden wird, in merkwürdiger Weise überein mit den Ergebnissen der Untersuchung über den Einfluß von verschiedenen in Ueberschuß angewandten Säuren auf das specifische Drehungsvermögen des Chinamins.

Specifisches Drehungsvermögen von Chinamin bei Lösung in einem Ueberschuß von verschiedenen Säuren. Vermuthlicher Zusammenhang zwischen chemischer Natur und specifischem Drehungsvermögen.

Auf gleiche Weise wie ich dieß früher *) mit Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin gethan habe, habe ich jetzt einige Untersuchungen angestellt über die Aenderung, welche das specifische Drehungsvermögen des Chinamins bei Zufügung wachsender Mengen von verschiedenen Säuren erleidet. Bei allen Versuchen wurde stets 1 Mol. des Alkaloïds, in Milligrammen ausgedrückt, in der verlangten (mit Wasser verdünnten) Säuremenge gelöst und dann durch Zufügung von Wasser zu einem Volum von 20 CC. gebracht.

Die Beobachtungen wurden bei 16° C. angestellt und beziehen sich auf die gelbe Natriumlinie.

Im Folgenden sind die Ergebnisse kürzlich zusammengestellt :

*) Diese Annalen 188, 51 ff.

Mol. Säure auf 1 Mol. Alkaloid	ClH	NO ₂ H	ClO ₂ H	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ O ₂	SH ₂ O ₄	C ₂ H ₃ O ₄	PO ₄ H ₃ *)
$\frac{1}{3}$	—	—	—	—	—	+ 115,8°	+ 116,8°	—
1	+ 114,4°	+ 116,5°	+ 116,1°	+ 116,2°	+ 114,7°	116,4°	118,1°	+ 117,3°
$1\frac{1}{3}$	—	—	—	—	—	116,8°	—	—
2	117,6°	116,8°	116,0°	116,6°	117,2°	116,4°	117,5°	117,2°
3	116,9°	117,7°	—	116,9°	—	—	—	—
$3\frac{1}{3}$	—	—	—	—	—	116,8°	—	—
4	117,1°	117,0°	117,2°	117,5°	117,5°	—	117,2°	116,6°
5	—	—	—	118,0°	—	116,5°	—	—
6	—	—	—	—	—	—	117,2°	—
7	117,3°	116,7°	—	—	—	—	—	—
8	—	—	116,8°	—	—	—	—	116,7°
10	117,0°	—	—	118,0°	116,5°	116,6°	116,8°	—
12	—	114,8°	—	—	—	—	—	—
15	—	—	115,2°	—	—	—	—	—
20	115,9°	114,4°	—	117,9°	116,8°	114,9°	—	116,2°
30	112,8°	—	—	—	—	111,3°	—	—
40	108,2°	—	—	117,9°	—	—	—	—
60	—	—	—	—	116,6°	—	—	—

Die oben verzeichneten Resultate stimmen, wie man sieht, in vielen Punkten überein mit denjenigen, welche früher bei einer ähnlichen, mit den mehr allgemein bekannten Chinaalkaloiden unternommenen Untersuchung erhalten wurden.

Auch bei dem Chinamin sehen wir, daß das spezifische Drehungsvermögen des Alkaloids bei Zufügung einer gewissen Menge Säure ein Maximum erreicht und dann bei wachsender Menge derselben stetig abnimmt. Die früher für diese Erscheinung gegebene Erklärung wird hier ebenfalls gelten können.

In mancher Hinsicht sind jedoch bedeutende Abweichungen von den früher erhaltenen Resultaten zu bemerken.

*) Mit $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ Mol. PO₄H₃ konnte das Alkaloid sogar bei gelinder Erwärmung nicht in Lösung gebracht werden.

Erstens fällt es in die Augen, daß die Maxima des specifischen Drehungsvermögens für die verschiedenen bei der Untersuchung angewendeten Säuren bei Chinamin viel mehr übereinstimmen, als bei den anderen Basen. Dieß ist leicht zu ersehen aus folgender Tabelle, worin die Maxima für Chinamin aufgenommen sind.

Angewendete Säure	beobachtetes Maximum
Oxalsäure	+ 118,1°
Essigsäure	118,0°
Salpetersäure	117,7°
Chlorwasserstoffsäure	117,6°
Ameisensäure	117,5°
Phosphorsäure	117,3°
Chlorsäure	117,2°
Schwefelsäure	116,8°.

Die größte Differenz zwischen den einzelnen Zahlen beträgt kaum 1 pC. von dem ganzen Betrag des specifischen Drehungsvermögens.

Diese Thatsache scheint mir von großer Bedeutung zu sein. Die Uebereinstimmung der Maxima unter einander hat wahrscheinlich ihren Grund in einem Naturgesetz, welches vorläufig so formulirt werden könnte: *das specifische Drehungsvermögen der Alkaloide wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modificirt, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloïds durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden können.*

Die früher mit den vier Hauptbinaalkaloiden angestellten Versuche gaben Resultate, welche mit dieser Hypothese nicht in Einklang zu sein scheinen; denn bei diesen Körpern fand ich, daß die Maxima sehr erhebliche Differenzen untereinander zeigen, welche bisweilen 5 bis 6 pC. vom Betrag des specifischen Drehungsvermögens ausmachen können.

Es läßt sich aber fragen, ob diese Differenzen nicht zu erklären seien *theils* durch den Einfluß, welchen der Con-

centrationsgrad auf das spezifische Drehungsvermögen ausiieht, *theils* auch dadurch, *dafs* *zweisäurige* Basen, wie Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sich den verschiedenen Säuren gegenüber, hinsichtlich der Sättigung, nicht vollkommen gleich verhalten. Ans den *früher* von mir gegebenen *graphischen Darstellungen* ist *ersichtlich*, *dafs* schwache organische Säuren, wie Essigsäure, von diesen Basen viel schwieriger *fixirt* werden, als die mehr ennergischen anorganischen.

Ein zweiter Punkt, welcher Beachtung verdient, ist dieser, *dafs* bei *Chinamin* im Gegensatz zu den bei *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonin* und *Cinchonidin* beobachteten Erscheinungen, das Maximum des spezifischen Drehungsvermögens fast schon *erreicht* ist, wenn man der Base 1 Mol. einer einbasischen oder $\frac{1}{2}$ Mol. einer zweibasischen Säure zugefügt hat. Besonders tritt der *grofse Unterschied* zwischen dem Chinamin und den vier andren Alkaloiden hervor, wean man den *Einfluss* vod relativ schwachen organischen Säuren (wie Essigsäure und Ameisensäure) berücksichtigt. Bei den vier bekannteren Basen ist das spezifische Drehungsvermögen beim *Zufügen* von 2 Mol. Essigsäure oder 2 Mol. Ameisensäure *erheblich niedriger* als das erreichbare Maximum; bei Chinamin dagegen *wird*, wenn man ihm eine zur vollständigen Lösung eben hinreichende Menge Säure *zufügt*, ein spezifisches Drehungsvermögen beobachtet, welches von dem zu erreichenden Maximum nicht erheblich abweicht. Zur *Erläuterung* verweise ich auf folgende *Tabelle*, welche keiner weiteren *Erklärung* bedarf :

centrationsgrad auf das **specifische Drehungsvermögen** ausiit, **theils** auch dadurch, **dafs** **zweisäurige** Basen, wie **Chinin**, **Chinidin**, **Cinchonin** und **Cinchonidin**, **sich** den verschiedenen **Säuren gegenüber**, hinsichtlich der **Sättigung**, nicht vollkommen gleich verhalten. Ans den **früher** von mir gegebenen **graphischen Darstellungen** ist **ersichtlich**, **dafs** schwache organische **Säuren**, wie **Essigsäure**, von diesen Basen **viel** schwieriger **fixirt** werden, **als** die mehr enrgischsn anorganischen.

Ein **zweiter Punkt**, **welcher** **Reachtung verdient**, ist dieser, **dafs** bei *Chinamin* im Cegensatz zu den bei *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonin* und *Cinchonidin* beobachteten Erscheinungen, das Maximum des specifischen **Drehungsvermögens** fast **schon erreicht** ist, wenn man der Base **1 Mol.** einer einbasischen oder $\frac{1}{2}$ Mol. einer **zweibasischen Säure** zugefügt hat. **Besonders** tritt der **grofse Unterschied** zwischen dem Chinamin und den vier andren **Alkaloiden** hervor, wean man den **Einfluß** vod relativ schwachen organischen **Säuren** (wie **Essigsäure** und **Ameisensäure**) **berücksichtigt**. Bei den vier **bekannteren** Basen ist das specifische **Drehungsvermögen** beim **Zufügen** von 2 Mol. **Essigsäure** oder 2 Mol. **Ameisensäure** **erheblich niedriger als** das erreichbare Maximum; bei Chinamin dagegen **wird**, wenn man ihm **eine zur vollständigen Lösung** eben hinreichende Menge **Säure zufügt**, ein specifisches **Drehungsvermögen** beobachtet, **welches** von dem **zu erreichenden** Maximum nicht erheblich abweicht. Zur **Erläuterung** verweise ich auf folgende **Tabelle**, **welche** keiner weiteren **Erklärung** bedarf:

	Chinin	Chinidin (Con- chinin)	Cin- chonidin	Cin- chonidin	Chinamin
Specifisches Drehungs- vermögen bei Zu- fügung von 1 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. Alkaloid	nicht un- tersucht	nicht un- tersucht	nicht un- tersucht	nicht un- tersucht	+ 116,2°
Specifisches Drehungs- vermögen bei Zu- fügung von 2 Mol. Essigsäure zu 1 Mol. Alkaloid	- 191,1°	+ 248,6°	+ 217,3°	- 136,1°	+ 116,6°
Maximum des speci- fischen Drehungsver- mögens unter der Ein- wirkung von Essig- säure	- 278,9°	+ 318,4°	+ 250,5°	- 173,8°	+ 118,0°
Specifisches Drehungs- vermögen bei Zu- fügung von 1 Mol. Ameisensäure zu 1 Mol. Alkaloid . .	nicht un- tersucht	+ 236,3°	nicht un- tersucht	nicht un- tersucht	+ 114,7°
Specifisches Drehungs- vermögen bei Zu- fügung von 2 Mol. Ameisensäure zu 1 Mol. Alkaloid . .	- 172,6°	+ 286,2°	+ 242,2°	- 157,0°	+ 117,2°
Maximum des speci- fischen Drehungsver- mögens unter der Ein- wirkung der Ameisen- säure	- 280,6°	+ 325,8°	+ 258,9°	- 177,9°	+ 117,5°

Ich glaube das von dem der anderen Chinabasen abweichende Verhalten des Chinamins hinsichtlich der Aenderung des specifischen Drehungsvermögens unter dem Einfluss von Säuren dem Umstand zuschreiben zu müssen, dass ersteres eine *einsäurige* Base ist, die anderen vier Körper dagegen einen *zweisäurigen* Charakter besitzen. Die Zusammensetzung der verschiedenen Chloroplatinate ist damit völlig in Einklang.

Es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, dass, was bei den Chinaalkaloiden beobachtet wird, sich auch bei anderen

Alkaloïden zeigen wird und *dafs also die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens eines Alkaloïds bei Zufügung von verschiedenen Mengen Säure ein Mittel werden kann, um den chemischen Charakter desselben zu beurtheilen und zu entscheiden, ob es ein-, zwei- oder mehrsäurig ist.* Ich behalte mir vor, den Werth dieser Hypothese durch ausführlichere Untersuchungen zu prüfen.

Aus der oben gegebenen Uebersicht von dem specifischen Drehungsvermögen des Chinamins erhellt, dafs dieses Alkaloïd in der Form von neutralen Salzen in wässerigen Lösungen stets ungefähr dasselbe specifische Drehungsvermögen zeigt. Es war interessant, zu untersuchen, ob diese Erscheinung auch bei Lösungen von Chinaminsalzen in anderen neutralen Flüssigkeiten zu beobachten war. Im Vorhergehenden erwähnte ich einiger krystallinischen Salze, deren specifisches Drehungsvermögen in absolutalkoholischer Lösung bestimmt wurde. Für das specifische Drehungsvermögen des Alkaloïds berechnet man :

aus dem specifischen Drehungsvermögen des

Nitrats (α)_D (Chinamin) = + 131,3 bis 131,8°

aus dem specifischen Drehungsvermögen des

Jodhydrats (α)_D (Chinamin) = + 130,0 „ 135,0°

aus dem specifischen Drehungsvermögen des

Perehlorats (α)_D (Chinamin) = + 131,2 „ 134,3°.

Auch hier ist eine grofse Uebereinstimmung bemerkbar. Bei den früher von mir mit Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin angestellten Versuchen wurde eine so grofse Uebereinstimmung zwischen dem specifischen Drehungsvermögen der Base in der Form von sogenannten normalen oder neutralen Salzen *nicht* gefunden, was vielleicht wieder der zweisäurigen Natur dieser Körper zugeschrieben werden mufs, wodurch bei der Bildung neutraler Salze der Einflufs verschiedener Säuren sich in ungleicher Weise kund thut.