

Eisenchlorid, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, verwendet. Nach Einleiten von Chlor in grossem Ueberschusse wurden nach der Rectification und Zusatz der erforderlichen Wassermenge 525 g reines Chloralhydrat erhalten, welches den Anforderungen der Pharm. Germ. ed. II in Bezug auf Reinheit genügte. Ausserdem ergaben sich noch 70 g eines unreinen Productes, das zwar mit Natronlauge reichliche Mengen Chloroform gab, sich aber dabei bräunlich färbte.

Die angegebene Ausbeute an reinem Chloralhydrat übertrifft die nach der Lieben'schen Umsetzungsgleichung*) zu erwartende theoretische Menge um 61 g.

Ueber die Rinde von *Remijia Purdieana* Wedd. und ihre Alkaloïde;

von *O. Hesse*.

(Eingelaufen den 9. Juli 1884.)

(Hierzu Tafel I.)

Mit zunehmender Importation der *China cuprea* kam 1881 unter dem gleichen Namen in oft nicht unerheblichen Posten eine Rinde in den Handel, die sich zwar bezüglich des anatomischen Baues der wirklichen *China cuprea* näherte, aber in Betreff der Qualität ihrer Alkaloïde ganz erheblich davon unterschied. War man damals noch über die botanische Abstammung der ersteren Rinde, von der bereits viele Tausende Colli nach Europa gelangt waren, im Unklaren, so war dies nicht minder der Fall mit der neuen *China cuprea*. Erst

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 307.

Triana*) brachte Licht in dieses Dunkel, indem er zeigte, dafs die wirkliche *China cuprea* von *Remijia pedunculata* abstammt, die andere Rinde dagegen von *Remijia Purdieana*. Nach Triana wächst letztere *Remijia* in den Wäldern der columbischen Provinz Antioquia, erstere dagegen in zwei davon entfernten Districten der Republik Columbia, nämlich im Gebiet des Magdalenaenstromes und im Gebiet des oberen Orinoco.

Der Hauptimportplatz für diese Rinden dürfte heute noch das in der columbischen Provinz Santander gelegene Bucaramanga sein, obwohl die in dessen Nähe befindlichen Wälder gegenwärtig wenig Cuprearinden liefern sollen. Auch wird man anzunehmen haben, dafs beide Species keineswegs so getrennt von einander wachsen, wie Triana angiebt, da beide Rinden bisweilen zusammenverpackt im Handel angetroffen werden, welche Thatsache wohl damit in Verbindung zu bringen ist, dafs beide Species grofse Aehnlichkeit mit einander haben, sodafs hin und wieder eine Verwechslung derselben von Seiten der betreffenden Rindensammler statthat. Dem Sachkundigen freilich dürfte die Unterscheidung der beiden Rinden nicht schwer fallen.

Da die echte *China cuprea* gegenwärtig in grofser Menge in den Handel gelangt und somit leicht zugänglich ist, so unterlasse ich es eine Beschreibung von derselben zu geben, insbesondere da schon Flückiger**) eine recht gute geliefert hat. Dabei möchte ich aber nicht unerwähnt lassen, dafs Flückiger in der originalen *China cuprea* keine Saftschläuche bemerken konnte, die nach meinen Beobachtungen überhaupt in fraglicher Rinde sehr selten angetroffen werden.

*) *Pharmaceutical Journal and Transactions* [3] 12, 861.

**) Flückiger, die Chinarinden, 1883, 43.

Das Gleiche ist bei der Rinde von *Remijia Purdieana*, mit welcher wir uns im folgenden näher befassen wollen, der Fall. Nach vielen Bemühungen gelang es mir einen Querschnitt von dieser Rinde zu erhalten, welcher thatsächlich einen Saftschlauch erkennen läßt. In der Abbildung dieses Querschnittes auf Tafel I ist derselbe mit p bezeichnet. Wir sehen ferner dort zu äufsert die älteren Korkzellen a', darunter die jüngeren Korkzellen a'', weiter abwärts oder nach innen die tangential gestreckten Zellen der sogenannten Aufsenrinde b, zwischen denen Sclerenchymzellen c einzeln oder gruppenweise, jedoch nur spärlich, eingestreut sind. Weiter nach innen treffen wir auf das Bastgewebe d, welches durch Baströhren e durchdrungen ist, die in der Regel ruthenförmig angeordnet sind. f sind endlich die Markstrahlen, die sich nach aufsen mehr und mehr erweitern und allmählich in die Aufsenrinde übergehen*).

In den Zellen der Aufsenrinde, weniger in denjenigen der Markstrahlen, ist eine gelbe Substanz, untermischt mit zahlreichen Krystallen, eingelagert. Läßt man Alkohol hinzutreten, so löst sich die gelbe Substanz und ein großer Theil der Krystalle auf, während nun Krystalle von oxalsaurem Kalk bemerkbar werden. Befeuchtet man den Querschnitt mit Rosanilinlösung, so färben sich die Parenchymzellen lebhaft roth, während die Baströhren und Stein- oder Sclerenchymzellen

*) Planchon giebt im Journ. de Pharm. 5, 384 (1882) ebenfalls eine Beschreibung der fraglichen Rinde, die jedoch nicht ganz mit meiner bezüglichen Beobachtung übereinstimmt. Nach Planchon ist die Rinde meist vom warzigen Kork entblößt und zeigt auf dem Querschnitt zunächst ungefähr 10 Reihen kleiner polygonaler Zellen, welche von innen allmählich tangentiale Streckung annehmen. Im Baste stehen zahlreiche dichtgedrängte Fasern mit einschaligem Lumen in radialen, durch Markstrahlen von 4 bis 5 Zellen Breite getrennten Reihen.

ihre gelbe Farbe unverändert beibehalten. Aus dem Umstande nun, daß die Salze der vorliegenden Alkaloide sich mit Rosanilin roth färben und die Rinde diese Alkaloide nur in Form von Salzen enthält, glaube ich den Schlufs ziehen zu können, daß die Sclerenchymzellen und Baströhren keine Alkaloïdsalze enthalten, daß hingegen diese sich in dem übrigen Theil der Rinde vorfinden, namentlich in der Aufsenrinde. Wahrscheinlich sind die beobachteten alkohollöslichen Krystalle die Alkaloïdsalze selbst.

In der Form, wie diese Rinde in den Handel gelangt, bildet sie unregelmäßige kleine nur selten 150 mm lange und 30 mm breite Stücke von 0,5 bis 2 mm Dicke. Bisweilen sind diese Stücke zusammengerollt; im Großen und Ganzen sind sie aber mehr oder weniger plattgedrückt. Nicht selten ist die Rinde noch mit Epidermis versehen, die ungleich grau gefärbt der Rinde dann ein fleckiges Aussehen verleiht. Die längsgefurchte Innenseite der Rinde ist meist schwach röthlich gefärbt; nur ganz vereinzelt bemerkt man dunkelroth gefärbte Stücke. Die Rinde bricht kurzfasrig, ist sehr hart und hat ein spec. Gewicht $d \frac{15}{4} = 1,331$. Letzteres wurde von Arnaud *) zu 1,320 gefunden.

Wird ein Stückchen Rinde im Probirglas erhitzt, so entwickelt sich ein gelbbrauner Theer; es würde dies nach Grahe **) beweisen, daß keine Chinaalkaloïde zugegen sind. Dieses Resultat steht jedoch mit der Thatsache im Widerspruch, daß die Rinde Cinchonin, also ein wirkliches Chinaalkaloïd, enthält. Indefs findet dieser Widerspruch damit seine volle Erklärung, daß die braunen Dämpfe, welche sich im

*) Pharm. J. Trans. [3] 12, 925.

**) Chemisches Centralblatt 1858, 97.

vorliegenden Fall in reichlichem Mafß entwickeln, die sogenannte Grahe'sche Reaction verdecken *).

Verdünnte Salzsäure giebt beim Erwärmen mit der zerkleinerten Rinde eine gelbe Lösung, aus welcher auf Zusatz von essigsauerm Ammoniak eine reichliche Menge oxalsaurer Kalk ausfällt. Andererseits färbt sich diese Lösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak dunkel und giebt einen flockigen Niederschlag, der zum Theil aus Alkaloïden besteht, die sich mittelst Aether ausschütteln lassen.

In letzter Beziehung giebt Arnaud **) an, dafs fragliche Rinde 0,2 pC. Cinchonamin und 0,8 bis 1,0 pC. Cinchonin enthalte. Zur Darstellung dieser Alkaloïde mischte Arnaud die Rinde mit Kalkmilch, extrahirte das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Gemisch mit Alkohol und entfernte den Alkohol durch Destillation. Den jetzt sich ergebenden Rückstand behandelte er mit verdünnter Salzsäure, dann trennte er die beiden Alkaloïde in Form von Chlorhydraten, wobei das salzsaure Cinchonamin auf Zusatz von Salzsäure ausfiel, das andere Salz dagegen in Lösung blieb.

In einer späteren Mittheilung giebt Arnaud ***) ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Alkaloïde an; jetzt extrahirt er die Rinde mit verdünnter Schwefelsäure, fällt diese Lösung mit Kalkmilch, trocknet den Niederschlag auf Thonplatten und extrahirt denselben nun mit Aether, aus welchem er die Alkaloïde an Salzsäure überführt.

*) Ich erlaube mir hier beizufügen, dafs eine echte Chinarinde, welche aus der Chinaplantage in Barrreira do Soberbo (Brasilien) stammt und 2 pC. Chinaalkaloïde enthält, wovon etwa 1,5 pC. Chinamin sind, diese Reaction ebenfalls nicht giebt. Hier ist die bedeutende Menge Chinamin die Ursache davon, dafs diese Reaction ausbleibt.

**) Pharm. J. Trans. [3] 12, 626.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2522.

Meine Versuche mit dieser Rinde, welche *bis zu Anfang Juni 1881* zurückdatiren, haben mich keine so einfachen Verhältnisse bezüglich dieser Basen beobachten lassen *); meist fand ich nur 0,1 bis 0,2 pC. Cinchonin, dagegen insgesamt 2 bis 3 pC. Alkaloide. Auch wurden durchgehends mehr als zwei Alkaloide beobachtet.

Um nun aus dieser Rinde die Alkaloide insgesamt darzustellen, empfiehlt es sich, die zerkleinerte Rinde mit heissem Alkohol zu extrahiren, den Alkohol aus der Lösung abzu-destilliren und das rückständige Extract nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Aether auszuschütteln, so lange als derselbe noch Alkaloide aufnimmt. Zu der ätherischen Lösung wird nun verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss gegeben und das Ganze gut durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich eine käsige blafsgelbe Masse (A) in reichlicher Menge ab, welche zum Theil im Aether, zum Theil in der sauren wässerigen gelb gefärbten Lösung (B) suspendirt ist.

A enthält nun die Sulfate mehrerer Alkaloide, für welche ich die Namen Concusconin resp. Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin gewählt habe, B die Sulfate vom Cinchonin und Cinchonamin, sowie kleine Mengen von A.

Um das Cinchonamin aus B abzuscheiden, tröpfelt man zu dieser Lösung sehr verdünnte Salpetersäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dabei wird das Cinchonamin in Form von Nitrat (gemengt mit den Nitraten der etwa vorhandenen Alkaloide der Gruppe A) ausgefällt, während das Cinchonin gelöst bleibt. Aus beiden Fractionen werden dann

*) Dieser Umstand bewog mich anfänglich meine Chinarinde für verschieden von der Arnaud's zu halten. Jedoch hat meine fortgesetzte Beobachtung des fraglichen Gegenstandes ergeben, daß der Alkaloidgehalt dieser Rinde großen Schwankungen unterworfen ist, namentlich in Betreff der Qualität.

die betreffenden Alkohole wie unten näher angegeben gewonnen.

Nicht schwieriger ist die Trennung der Alkaloïde der Gruppe A. Zunächst ist aber nothwendig, dafs man aus A die Alkaloïde für sich darstellt, was in der Art geschehen kann, dafs man die Masse anhaltend mit verdünnter Sodalösung digerirt. Die gut ausgewaschenen Alkaloïde werden an der Luft getrocknet, dann in heifsem Alkohol gelöst und dazu mit Alkohol vermischte Schwefelsäure in dem Verhältnifs von 8 Th. Alkaloïd auf 1 Th. H_2SO_4 gebracht. Fast die ganze Menge *Concusconin* scheidet sich sogleich als Sulfat ab; nur ein sehr kleiner Theil davon krystallisirt noch beim Erkalten. Die erkaltete alkoholische Mutterlauge wird durch Absaugen getrennt und hierzu etwas concentrirte Salzsäure gegeben, wodurch *salzsaures Chairamin* abgeschieden wird. Wie Mutterlauge vom salzsauren Chairamin, so gut als möglich getrennt, wird in der Wärme so lange mit kleinen Mengen Rhodankaliumsolution vermischt, als noch ein krystallinischer Niederschlag von *rhodanwasserstoffsäurem Conchairamin* entsteht, der nach dem Erkalten der Lösung in bekannter Weise getrennt wird. Zu der sich jetzt ergebenden ziemlich dunkelgefärbten Mutterlauge wird neuerdings so lange Rhodankaliumsolution gebracht, bis die Farbe der Lösung hellbraun geworden ist. Dabei scheidet sich eine dunkelgefärbte pechartige, von mir nicht näher untersuchte Masse ab, nach deren Trennung die Lösung mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt und das Ausgeschiedene mit erwärmtem Benzol ausgeschüttelt wird. Die Benzollösung enthält nun in der Hauptsache die noch vorhandenen Alkaloïde, welche durch Behandeln derselben mit verdünnter Essigsäure in diese übergeführt werden. Bringt man dann zur essigauren Lösung eine wässrige gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat, so wird dadurch im Wesentlichen ein Gemenge von *Chairamidin- und Con-*

chairamidinsulfat abgeschieden, welches durch wiederholtes Umlösen aus heissem Wasser getrennt werden kann.

In meiner vorläufigen Mittheilung *) habe ich auch eine *Concusconidin* genannte Substanz erwähnt, welche jetzt wegfällt, da sich dieselbe, demselben Gang der Analyse unterworfen wie die Gesamttalkaloide A, als nicht einheitlich erwies.

I. *Cinchonin.*

Das aus dieser Rinde erhaltene Cinchonin stimmt mit dem aus der Rinde von *Remijia pedunculata* und dem aus den jetzigen Cinchonarinden gewonnenen Alkaloïd gleichen Namens vollständig überein. Einmal wurde allerdings beobachtet, dafs das Sulfat mit Platinchlorid neben den orange-rothen Krystallen von salzsaurem Cinchonin-Platinchlorid noch gelbe Flocken lieferte, welche aus salzsaurem Hydrocinchonin-Platinchlorid, $C_{19}H_{24}N_2O$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$, bestanden. Da ich indess dieses Salz bei der Verarbeitung der Rinde im gröfseren Mafsstab nicht wieder erhalten konnte, so bin ich der Meinung, dafs in meinem ersten Versuch ein Theil des Cinchonins aus irgend einem Grund in das beständige Hydrocinchonin überging.

II. *Cinchonamin.*

Diese Basis und einige Salze derselben wurden 1881 von Arnaud (Compt. rend. **93**, 593) dargestellt; 1883 beschreibt derselbe (daselbst **97**, 194) das oben erwähnte verbesserte Darstellungsverfahren, sowie eine weitere Anzahl von Salzen. Ohne die Priorität Arnaud's beeinträchtigen zu wollen, theile ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 62.

über die Cinchonaminsalze vollständig mit, welche im Allgemeinen die Angaben Arnaud's bestätigen, im Einzelnen ergänzen und nur in wenigen Punkten von jenen abweichen.

Das Alkaloid wird, wie erwähnt, als Nitrat erhalten, gemischt mit kleinen Mengen anderer Nitate (der Gruppe A). Die mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Masse wird mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Basen in gelben Flocken abgeschieden werden. Nach Beseitigung der alkalischen Laugen werden die Basen in verdünntem heissem Alkohol gelöst, welcher nun beim Erkalten Krystalle von Cinchonamin abscheidet. Dasselbe wird sodann in heisser alkoholischer Lösung an Schwefelsäure gebunden, wobei auf 6 Th. derselben 1 Th. H_2SO_4 zu nehmen ist. Alsbald scheidet sich aus der alkoholischen Lösung Cinchonaminsulfat ab, welches zunächst durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, dann in verdünnter heisser alkoholischer Lösung mit Ammoniak zersetzt wird. Das sich hierbei ausscheidende Cinchonamin wird nach dem Beseitigen der Mutterlauge und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser vollkommen rein erhalten.

In derselben Weise läßt sich das Cinchonamin direct aus dem Nitrat darstellen, jedoch ist erforderlich, das fragliche Salz erst gereinigt wurde, was am besten durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Weingeist erreicht wird. Nicht selten enthält aber das in letzter Art erhaltene Alkaloid etwas Nitrat oder vielleicht ein basisches Salz beigemischt. Deshalb erscheint es zweckmäßiger, das erhaltene Alkaloid ohne Weiteres in Essigsäure zu lösen, die Base aus dieser Lösung mit überschüssigem Ammoniak zu fällen und dann aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren.

Was zunächst die Zusammensetzung unseres Alkaloids betrifft, so entspricht dieselbe nach Arnaud der empirischen Formel $C_{19}H_{24}N_2O$.

Meine Analysen ergaben folgende Resultate :

I.	0,2288 g	bei 100°	getr.	gaben	0,6360	CO ₂	und	0,1668	H ₂ O
II.	0,2423 g	"	"	"	0,6880	"	"	0,1785	"
III.	0,2570 g	"	"	"	0,7243	"	"	0,1890	"
IV.	0,2573 g	"	"	"	0,7301	"	"	0,1925	"

Berechnet für

	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O
C	77,45	77,02
H	8,38	8,10
N	9,03	9,45

	Gefunden					Gefunden von Arnaud (Mittel)
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	
C	77,50	77,43	76,86	77,37	77,29	77,20
H	8,28	8,18	8,17	8,31	8,24	8,41
N	—	—	—	—	—	9,35.

Aus dieser Zusammenstellung dürfte ersichtlich sein, daß die analytischen Resultate im Großen und Ganzen viel besser zu der Formel C₂₀H₂₆N₂O als zu C₁₉H₂₄N₂O stimmen; allein da ich durchgehends weniger Wasserstoff fand als erstere Formel verlangt, so habe ich diese aufgegeben und nehme mit Arnaud für das Alkaloid die Formel C₁₉H₂₄N₂O an. Es würde dann das Cinchonamin isomer mit Hydrocinchonin und Hydrocinchonidin sein.

Das Cinchonamin wird unter den angegebenen Umständen in farblosen glänzenden Nadeln erhalten, welche wasserfrei sind und bei 184 bis 185° (nach Arnaud bei 194°) schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger in kaltem Alkohol und spärlich in Petrolbenzin, Petroläther und Wasser. Seine alkoholische Lösung, welche stark bitter schmeckt, reagiert basisch und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlor und überschüssigem Ammoniak irgend welche Färbung.

In alkoholischer Lösung lenkt es die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts ab. So wurde z. B. bei der Auflösung in 97 vpc. Alkohol bei $p = 2$, $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +121,1^\circ$ gefunden.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlich-gelber Farbe, welche sich allmählich etwas verdunkelt, in concentrirter Salpetersäure mit intensiv gelber Farbe, während es in concentrirter Salzsäure unlöslich ist. Wird es mit letzterer Säure (spec. Gew. 1,125) im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so färbt sich die Säure allmählich schwarzbraun und scheidet beim Erkalten einen dunkelbraunen flockigen Körper aus, der das Chlorhydrat einer Base ist. Die saure Lösung enthält davon noch mehr gelöst; sie färbt sich beim Uebersättigen mit Ammoniak violett und giebt einen braunen flockigen Niederschlag der fraglichen Base, die in Aether unlöslich ist. Da in dem erkalteten Rohr kein Druck bemerkbar war, so ist bei dieser Reaction die Bildung von Chlormethyl ausgeschlossen.

Salze des Cinchonamins *).

Das Cinchonamin bildet mit den Säuren zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und einfach saure; zweifach saure Salze, wie z. B. das Chinin giebt, vermag es nicht zu bilden. Diese Salze lösen sich meist leichter in Wasser als in Alkohol; mit Ausnahme des Rhodanats giebt ihre wässrige Lösung auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure krystallinische Niederschläge, indem das in der betreffenden Säure schwer lösliche Chlorhydrat resp. Nitrat entsteht, mit Soda, Ammoniak oder Natronlauge weisse, flockige, bald krystallinisch werdende Niederschläge der reinen Base.

Salzsaures Cinchonamin wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure erhalten; es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in derben farblosen

*) Meine Untersuchung über die Salze des Cinchonamins war bereits abgeschlossen, als Arnaud's Mittheilung über den gleichen Gegenstand in den *Compt. rend.* 97, 174 erschien.

Prismen, während es aus heifsem Wasser in farblosen Blättchen anschieft. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und enthält kein Krystallwasser. Ich kann daher die von Arnaud gemachte Angabe, dafs das Salz aus Wasser mit 1 Mol. H_2O krystallisire, nicht bestätigen.

0,3147 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,130 AgCl

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{24}N_2O, ClH$	
Cl	10,67	10,24.

Platinsalz. — Durch Fällen der heifsen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinsolution wird das betreffende Chloroplatinat als ein gelber flockiger anscheinend krystallinisch werdender Niederschlag erhalten, der sich sehr wenig in Wasser löst. Das lufttrockene Salz ist ebenfalls wasserfrei.

I. 0,1953 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0381 Pt.

II. 0,3268 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0637 Pt.

III. 0,5590 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,941 CO_2 und 0,2585 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden		
	$(C_{19}H_{24}N_2O)_2, PtCl_6H_2$	I.	II.	III.
Pt	19,46	19,55	19,49	—
C	45,51	—	—	45,91
H	4,99	—	—	5,13.

Das *Goldsalz* ist ein rehfarbener flockiger Niederschlag, der bald etwas Gold abscheidet und dadurch mifsfarbig wird.

Bromwasserstoffsäures Cinchonamin wurde beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des neutralen Sulfats mit Bromkaliumlösung in langen platten Nadeln erhalten, welche wasserfrei sind und sich sehr wenig in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser lösen.

0,430 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,212 AgBr.

0,3855 g " " " " " 0,1885 "

0,4385 g " " " " " 0,3456 Alkaloid.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, BrH$	Gefunden	
		I.	II.
Br	21,22	20,98	20,81
Alkaloïd	78,51	—	78,83.

Jodwasserstoffsäures Cinchonamin wurde in analoger Weise wie das vorige Salz erhalten. Es bildet wasserfreie, sehr lange farblose platte Prismen, welche sich sehr wenig in kaltem Wasser lösen.

0,4812 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3349 Alkaloïd.
0,7790 g " " " " " " 0,426 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, JH$	Gefunden
J	29,95	29,55
Alkaloïd	69,81	69,59.

Sulfocyanwasserstoffsäures Cinchonamin wurde wie das Bromhydrat erhalten. Die heisse Lösung scheidet sofort Flocken ab, die krystallinisch werden. Ist jedoch die Sulfatlösung sehr verdünnt, so wird es sogleich in hübschen farblosen Blättchen und kurzen Prismen erhalten. Es ist so schwer löslich in kaltem Wasser, dafs sich dessen Lösung auf Zusatz von Ammoniak nicht trübt. In heifsem Wasser ist es allerdings nicht unbedeutend löslich. Es enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

0,4655 g lufttrockener Substanz gaben 0,3893 Alkaloïd.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, CNSH$	Gefunden
Alkaloïd	83,38	83,63.

Salpetersäures Cinchonamin scheidet sich aus heifser wässriger Lösung in kurzen glatten farblosen Prismen ab, die sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser und heifsem Alkohol lösen, dagegen fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser sind. Es krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei etwa 195°.

0,480 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3982 Alkaloïd.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O, NO_2H$	Gefunden
Alkaloïd	82,45	82,95.

Neutrales schwefelsaures Cinchonamin, wie oben angegeben erhalten, bildet derbe farblose Prismen, die sich leicht in kaltem und heissem Wasser lösen und wasserfrei sind. Seine wässrige Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten etwas Alkaloid ab und hinterlässt schliesslich das Salz amorph. In kaltem Alkohol löst es sich unbedeutend und scheidet sich daraus stets in Krystallen ab. In wässriger Lösung zeigt es bei $p = 2$, $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = + 36,7^\circ$ *, bei $p = 6$ $[\alpha]_D = + 39,8^\circ$ und $p = 2$ und 2 Mol. SO_4H_2 $[\alpha]_D = + 39,6^\circ$. Dabei ist das Sulfat nach der Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ zusammengesetzt.

0,301 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,098 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
SO_2	11,59	11,18.

Saures schwefelsaures Cinchonamin. — Die wässrige Lösung des neutralen Sulfats wurde mit dem gleichen Mol.-Gew. Schwefelsäure versetzt, worauf das Disulfat in derben wasserfreien Prismen krystallisirte, welche bei $p = 2,4$ und $t = 15^\circ$ in wässriger Lösung $[\alpha]_D = + 34,9^\circ$, bei $p = 6$ $[\alpha]_D = + 37,4^\circ$ gaben.

0,5793 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3485 SO_4Ba .

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$	Gefunden
SO_2	20,30	20,65.

Versuche, das Alkaloid durch Schmelzen des Disulfats in ein dem Cinchonin entsprechendes Derivat zu verwandeln, waren erfolglos.

Unterschwefligsaures Cinchonamin wurde beim Vermischen der heissen wässrigen Sulfatlösung mit unterschwef-

*) Mittel von $36,6$ und $36,8^\circ$, welche Werthe bei zwei Serien von Versuchen erhalten wurden. Die in meiner vorläufigen Mittheilung gemachte Angabe, dass bei $p = 2$ und 2 Mol. SO_2 $[\alpha]_D = + 35,7^\circ$ sei, ist irrthümlich.

lignsaurem Natrium in farblosen Prismen erhalten, welche wasserfrei sind und sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

0,4748 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3997 Alkaloid.

Berechnet für		Gefunden
$C_{19}H_{24}N_2O_7, S_2O_3H_2$		
Alkaloid	83,85	84,39.

Neutrales weinsaures Cinchonamin. — Die concentrirte wässrige Lösung des neutralen Sulfats giebt auf Zusatz gesättigter wässriger Seignettesalzlösung zunächst keinen Niederschlag; nach einiger Zeit scheiden sich aber aus der Lösung derbe anscheinend monokline Prismen des neutralen Cinchonamintartrats ab.

Besser wird dieses Salz erhalten, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Alkaloïds genau mit Weinsäurelösung sättigt; beim Erkalten krystallisirt dann das Tartrat in kurzen farblosen Prismen, welche wasserfrei sind.

0,5878 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,423 Alkaloid.

Berechnet für		Gefunden
$(C_{19}H_{24}N_2O)_2, C_4H_6O_3$		
Alkaloid	79,78	79,21.

Neutrales oxalsaures Cinchonamin wird durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung des Cinchonamins mit Oxalsäure erhalten und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung als ein amorpher Rückstand zurück, welcher sich leicht in Wasser und Alkohol löst.

Essigsäures Cinchonamin. — Das Alkaloïd löst sich leicht in überschüssiger Essigsäure; beim Verdunsten dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber in gelinder Wärme, scheiden sich Krystalle ab, welche ein basisches Salz sind und, sehr schwer löslich in Essigsäure, leicht mit Aricinacetat verwechselt werden können. Uebrigens giebt die wässrige Lösung des salzsauren Cinchonamins auf Zusatz von Essigsäure keinen Niederschlag, so daß Cinchon-

amin in solcher Art bequem vom Aricin unterschieden werden kann, indem letzteres durch Essigsäure gefällt wird *).

Verhalten des Cinchonamins zu Essigsäureanhydrid.

Cinchonamin löst sich in Essigsäureanhydrid bei 85° leicht auf ohne sich sofort zu acetyliren. Wird jedoch diese Lösung einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten, so bildet sich unter Gelbfärbung Acetylcinchonamin, das dann gefärbt erhalten wird. Farblos oder kaum gefärbt resultirt es, wenn man die betreffende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden lang stehen läßt. Diese Lösung wird sodann nach und nach mit Ammoniak übersättigt und der abgeschiedene Ester mit Aether ausgeschüttelt, welcher ihn beim Verdunsten als eine amorphe firnifsartige Masse zurückläßt.

0,2312 g bei 100° getr. gaben 0,6275 CO₂ und 0,1625 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₈ (C ₂ H ₃ O)N ₂ O	Gefunden
C	74,55	74,00
H	7,69	7,80.

Das Acetylcinchonamin ist, wie erwähnt, amorph, backt bei etwa 65° zusammen und schmilzt zwischen 80 und 90°. Es löst sich in Essigsäure ziemlich leicht und wird daraus durch Natronlauge oder Ammoniak in weissen amorphen Flocken niedergeschlagen, die sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform lösen, spärlich in verdünnter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmählich mit purpurrother Farbe; jedoch wird diese Lösung beim Erwärmen gelb.

Seine alkoholische Lösung reagirt neutral. Es gelang

*) Ich möchte hier anführen, dafs die Lösung B mit Essigsäure ebenfalls einen Niederschlag giebt; jedoch ist die betreffende Fällung relativ gering und nach meinen Beobachtungen keineswegs durch Aricin bedingt.

mir nicht, den Ester in dieser Lösung durch Kalilauge zu ver-seifen, noch Salze davon darzustellen.

Verhalten des Cinchonamins zu Salpetersäure.

Cinchonamin löst sich leicht in concentrirter Salpeter-säure auf und bildet damit eine gelbe Lösung. Beim Erwär-men färbt sich diese Lösung dunkel, ohne dafs sich rothe Dämpfe entwickeln und giebt jetzt auf Zusatz von über-schüssigem Ammoniak einen gelben harzigen Niederschlag von wenig empfehlenden Eigenschaften. Anfänglich bildet sich hierbei *Dinitrocinchonamin*, das jedoch bei längerer Einwir-kung von Salpetersäure verharzt, vielleicht weiter nitriert wird. Am besten gewinnt man das Dinitrocinchonamin, wenn man Cinchonamin in Mengen von etwa 1 g in Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. in der Wärme löst und die kurze Zeit hin-durch erwärmte und dabei intensiv gelb gewordene Lösung in überschüssiges verdünntes Ammoniak einfließen läfst. Der hierbei sich bildende Niederschlag wird, nachdem er lufttrocken geworden ist, in heifsem Weingeist gelöst und diese Lösung erkalten gelassen, wobei sich einige dunkel gefärbte Flocken abscheiden. Nachdem diese Flocken beseitigt sind, wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert und nach dem Verdünnen mit viel Wasser mit Ammoniak das Alkaloïd niedergeschlagen. Dasselbe resultirt nun in zarten gelben Flocken, welche sich an der Luft gut austrocknen lassen, bei etwa 118° schmelzen und in höherer Temperatur leicht verpuffen. Seine Zusammen-setzung entspricht der Formel $C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$. Es gaben nämlich

0,234 g bei 100° getr. 0,502 CO_2 und 0,1345 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	58,54	58,51
H	5,70	6,88.

Das Dinitrocinchonamin löst sich leicht in Essigsäure, etwas schwieriger in verdünnter Salzsäure. Die letztere Lösung

giebt mit Platinsolution einen schönen gelben flockigen Niederschlag des Chloroplatinats, das sich schwierig in kaltem Wasser löst.

0,2795 g lufttr. gaben bei 100° 0,012 H₂O und dann beim Verbrennen 0,0442 Pt.

	Berechnet für [C ₁₀ H ₂₂ (NO ₂) ₂ N ₂ O] ₂ , PtCl ₆ H ₂ + 3 H ₂ O	Gefunden ⁺
Pt	15,77	15,81
H ₂ O	4,56	4,29.

Das Dinitrocinchonamin löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und Alkohol; letztere Lösung reagirt stark basisch. Ingleichen löst es sich in verdünnter Schwefelsäure. Wird in letztere Lösung Zinkpulver eingetragen, so färbt sich dieselbe alsbald dunkelbraun, während kein Gas entwickelt wird. Erst später entwickelt sich Wasserstoff. Vermischt man dann die Lösung mit überschüssiger Natronlauge und schüttelt sie mit Aether aus, so nimmt dieser geringe Mengen einer gelbbraunen Substanz auf, die nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von Jodmethyl auf Cinchonamin.

Jodmethyl zur Auflösung des Cinchonamins in Holzgeist gebracht verbindet sich mit dem Alkaloid bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit. Wird nach etwa 15 Stunden der Holzgeist entfernt, so bleibt jetzt das *Cinchonaminmethyljodid* als ein amorpher farbloser Rückstand zurück, der aus wenig Weingeist in derben farblosen Prismen krystallisirt, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das erst bei 120° vollständig entweicht. Das Jodid löst sich leicht in Holz- und Weingeist, wenig in heissem Wasser.

0,3238 g gaben bei 120° 0,0125 H₂O und dann 0,1688 AgJ.

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O, CH ₃ J + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	3,96	3,89
J	27,85	28,15.

Durch Digestion des Jodids in heisser wässriger Lösung

mit Chlorsilber wird das entsprechende *Chlorid* erhalten, welches beim Verdunsten der Lösung amorph zurückbleibt. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser, besonders aber in Weingeist. In der wässrigen Lösung erzeugt Natronlauge eine harzige Fällung, die im Wesentlichen aus unverändertem Chlorid besteht.

0,2478 g bei 110° getr. gaben 0,6335 CO₂ und 0,200 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O, CH ₂ Cl	Gefunden
C	69,26	69,72
H	7,79	8,07.

Wird die schwach erwärmte wässrige Lösung des Chlorids mit Platinsolution vermischt, so scheidet sich das zu erwartende *Chloroplatinat* in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags ab, der sich sehr schwer in Salzsäure und Wasser löst und wasserfrei ist.

0,4727 g bei 110° getr. gaben beim Verbrennen 0,0901 Pt.

	Berechnet für (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O, CH ₂) ₃ , PtCl ₆	Gefunden
Pt	18,93	19,06.

Bei der Behandlung des Chlorids in wässriger Lösung mit Silberoxyd resultirt endlich das *Cinchonaminmethylhydroxyd*. Die betreffende wässrige Lösung ist farblos, reagirt stark basisch und fällt aus Eisen- und Kupferoxydsulfatlösung die betreffenden Metalloxyde. Natronlauge erzeugt in der kalten Lösung keine Fällung; beim Erwärmen trübt sich die mit Lauge vermischte Lösung, indem sich *Methylcinchonamin* bildet.

Das Hydroxyd bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Exsiccator als amorphe rissige spröde Masse zurück, welche sich leicht pulvern läßt und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, sehr wenig dagegen in Chloroform und Aether. Es schmeckt intensiv bitter und nimmt an der Luft rasch Kohlensäure auf, namentlich in wässriger Lösung.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe, welche beim Erhitzen dunkelbraun wird.

Methylcinchonamin entsteht, wenn die wässerige Lösung des eben beschriebenen Hydroxyds oder Chlorids oder die alkoholische Lösung des Jodids, sämmtlich mit etwas Natronlauge versetzt, gekocht werden. Am einfachsten gewinnt man diese Base, wenn man das Cinchonaminmethyliodid in alkoholischer Lösung mit etwas Natronlauge kocht, dann den Alkohol verdunstet und die sich dabei ausscheidende Base in Essigsäure aufnimmt. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, das sich abscheidende Methylcinchonamin gesammelt, von neuem in Essigsäure gelöst und nach der Behandlung mit Thierkohle mit Ammoniak wieder abgeschieden. Es ist nach $C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O$ zusammengesetzt.

0,2865 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,6715 CO₂ und 0,1825 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	77,41	77,45
H	8,38	8,57.

Das Methylcinchonamin bildet ein weißes amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Wasser; es schmilzt bei 139°. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch. Molybdänsäurehaltige concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelblicher Farbe, jedoch wird die Lösung bald dunkelblau.

Es löst sich leicht in Essig- und verdünnter Salzsäure; diese Lösungen geben auf Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder Sodalösung voluminöse dem Thonerdehydrat ähnliche Niederschläge, mit Platinchlorid das betreffende *Chloroplatinat*, welches ein röthlich gelber, flockiger Niederschlag ist.

0,302 g lufttr. gaben bei 110° 0,021 H₂O und beim Verbrennen 0,0535 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{C}_{19}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}]_2, \text{PtCl}_6\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	
Pt	17,69	17,70
H ₂ O	6,53	6,95.

Wird die alkoholische Lösung des Methylcinchonamins genau mit Salzsäure gesättigt, so bleibt jetzt beim Verdunsten des Alkohols das *salzsaure Salz* als ein amorpher Rückstand zurück, der sich in Blättchen von den Gefäßwandungen lösen läßt, unangenehm bitter schmeckt und sich leicht in heißem Wasser löst. Letztere Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Chlorhydrat in Flocken ab. Diese Lösung giebt ferner auf Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure, salicylsaurem Ammoniak, Jod- und Rhodankalium ebenfalls flockige Niederschläge, welche aus den Salzen der betreffenden Säuren bestehen.

Mit Goldchlorid giebt das Chlorhydrat einen braunen flockigen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird.

Einwirkung von Jodäthyl auf Cinchonamin.

Jodäthyl wirkt auf Cinchonamin nicht so energisch ein als Jodmethyl; selbst nach 24 Stunden war in der mit Jodäthyl vermischten alkoholischen Lösung des Cinchonamins, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, noch unveränderte Base in erheblicher Menge nachzuweisen. Erst beim anhaltenden Kochen am Rückfluskkühler geht die Base vollständig in Cinchonaminäthyljodid über. Dasselbe bleibt beim Verdunsten des Alkohols als ein farbloser firnifsartiger Rückstand zurück, der sich leicht in Alkohol löst, aber nahezu unlöslich in Wasser ist.

0,2285 g bei 120° getr. gaben 0,1165 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	
J	28,09	27,65.

Wird das Jodid in alkoholischer Lösung mit Chlorsilber behandelt, so resultirt jetzt das *Chlorid*, welches beim frö-

willigen Verdunsten dieser Lösung in derben farblosen, beiderseitig zugespitzten Prismen krystallisirt, die sich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen, wenig in kaltem Wasser. Die schwacherwärmte wässerige Lösung desselben giebt auf Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat* als einen orange-farbenen amorphen Niederschlag, welcher sich bald in orange-farbene glänzende Krystalle umsetzt.

0,5128 g derselben gaben bei 120° 0,0155 H₂O und beim Verbrennen 0,0953 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O, C ₂ H ₅) ₂ , PtCl ₂ + 2H ₂ O	
Pt	17,82	18,58
H ₂ O	3,22	3,02.

Schwefelsaures Cinchonaminäthyl, durch Wechselsetzung von Jodid und Silbersulfat erhalten, bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als eine farblose amorphe blättrige Masse zurück, welche bei 100° getrocknet nach (C₁₉H₂₄N₂O, C₂H₅)₂.SO₄ zusammengesetzt ist.

0,282 g bei 100° getr. gaben 0,0895 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO ₄	10,75	10,89.

Das Sulfat löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol. Beim Verdunsten dieser Lösungen verwandelt sich meist ein kleiner Theil der Substanz in Aethylcinchonaminsulfat (das dieselbe procentische Zusammensetzung hat wie das Cinchonaminäthylsulfat), infolge dessen dann die wässerige Lösung mit Ammoniak einen schwachen Niederschlag von Aethylcinchonamin giebt. Diese Umwandlung findet im erhöhten Grade beim Erhitzen des Sulfats auf 120° statt.

Cinchonaminäthylhydroxyd wird am besten beim Vermischen der heißen wässerigen Lösung des Sulfats mit äquivalenten Mengen Barytwasser erhalten. Die resultirende farblose Lösung reagirt stark basisch und fällt aus den Lösungen von Eisenchlorid und Kupfersulfat die Metalloxyde. Ammoniak oder Natronlauge erzeugen in der Lösung des Hyd-

oxyds keine Trübung oder Fällung; erst wenn die mit Natronlauge vermischte Lösung einige Zeit stehen bleibt oder schwach erwärmt wird, scheidet sich Aethylcinchonamin in Flocken ab. Wird ferner die Hydroxydlösung im Exsiccator zur Trockne gebracht, so bleibt ein gelblicher spröder Rückstand, der sich in kaltem Wasser unter Abscheidung einer gewissen Menge von *Aethylcinchonamin* löst.

Letztere Substanz bildet sich sehr leicht beim Kochen der mit etwas Natronlauge vermischten alkoholischen Lösung des Jodids und kann in derselben Weise gereinigt werden wie das Methylcinchonamin.

Das lufttrockene Aethylcinchonamin bildet weiße dichte Massen, welche beim Zerreiben ein weißes Pulver geben, das im Exsiccator getrocknet noch Wasser zurückhält, welches erst bei 130° vollständig entweicht.

0,2344 g im Exsiccator getrocknete Substanz gaben bei 130° 0,004 H₂O ab, ferner 0,2108 g Substanz 0,0042 H₂O oder 1,71 resp. 1,99 pC. H₂O.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung :



würde 1,82 pC. H₂O verlangen.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab nun bei der Analyse folgende Resultate :

I.	0,2298 g Substanz gaben	0,6565 CO ₂	und	0,1796 H ₂ O.
II.	0,2501 g " "	0,7115 " "		0,1940 "
III.	0,2837 g " "	0,8065 " "		0,2253 "

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₃ (C ₇ H ₅)N ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	77,77	77,91	77,58	77,53
H	8,64	8,68	8,57	8,82.

Das obige Hydrat schmilzt bei 75 bis 78°, wird bei etwa 100°, indem es einen Theil des Wassers verliert, wieder fest und schmilzt dann, wenn vollständig wasserfrei, gegen 140°. Es löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit röthlicher

Farbe, in molybdänsäurehaltiger dagegen allmählich mit smalteblauer Farbe.

In Aether und Alkohol löst es sich leicht und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück.

Auch in verdünnter Salzsäure löst es sich recht leicht. Wird diese Lösung mit Platinchlorid vermischt, so resultirt das betreffende *Chloroplatinat* als ein röthlichgelber flockiger Niederschlag, welcher nach $[C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O]_3, PtCl_6H_2 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist.

0,3547 g lufttr. gaben bei 110° 0,0192 H₂O und beim Verbrennen 0,0630 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17,52	17,76
H ₂ O	4,85	5,41.

Die salzsaure Lösung des Aethylcinchonamins giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen flockigen Niederschlag, mit Goldchlorid einen braunen flockigen, bald purpurroth werdenden Niederschlag.

III. *Concusconin*.

Dieses Alkaloid wird in der oben angegebenen Weise in Verbindung mit Schwefelsäure als neutrales Sulfat erhalten. Letzteres wird mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das alsdann mit Wasser gut ausgewaschene Alkaloid aus 80 procentigem kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sollte wegen unvollkommener Zersetzung noch etwas Sulfat zugegen sein, so ist es gut dem Alkohol etwas Ammoniak zuzusetzen. Eine zweimalige Krystallisation liefert meist schon das reine Alkaloid.

Dasselbe bildet farblose oder schwach gelblich gefärbte derbe monokline Krystalle, welche in der Lösung glasglänzend sind, später aber, weil beim Sammeln derselben fort und fort neue kleine Krystalle auf den Flächen der ersteren sich abscheiden, mattglänzend werden. Es löst sich ziemlich schwer in kochendem starken Alkohol, bedeutend weniger in

kaltem Alkohol. Wird die heisse alkoholische Lösung mit etwas kochendem Wasser versetzt, so scheidet sich die Substanz theils in körnigen, theils in nadelförmigen Krystallen ab. In Steinkohlenbenzin löst es sich leicht, wenig in Petrolbenzin, selbst beim Kochen desselben. In Aether und Chloroform löst es sich, namentlich wenn frisch gefällt, sehr leicht, nicht dagegen in Wasser.

Aus Alkohol wird es stets mit Krystallwasser erhalten, hingegen aus wasserfreiem Benzin nahezu wasserfrei, vorausgesetzt, dafs es vor dem Auflösen in Benzin möglichst entwässert wurde. Sein Krystallwasser giebt es beim Erhitzen sehr schwer ab und ist deshalb anhaltendes Trocknen desselben erforderlich, wobei die Temperatur bis auf circa 144°, den Schmelzpunkt des Hydrats, gesteigert werden mufs.

0,2758 g aus Alkohol krystallisirter Substanz lieferten in solcher Weise 0,0112 H₂O. Von derselben Substanz gaben 0,2625 g 0,644 CO₂ und 0,1645 H₂O und 0,4472 g 0,03073 N.

Daraus ergibt sich für das Concusconin die empirische Formel C₂₃H₂₆N₂O₄ + H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	66,99	66,90
H	6,70	6,66
N	6,79	6,86
H ₂ O	4,36	4,06.

Von der anfänglich bei 100°, dann bis zum constanten Gewicht bei 144° getrockneten Substanz gaben ferner :

I. 0,2763 g gaben 0,7095 CO₂ und 0,1677 H₂O.

II. 0,2723 g " 0,6970 " " 0,1670 "

	Berechnet für C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	70,05	70,03	69,80
H	6,59	6,74	6,81.

Das Concusconin hat somit dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cusconin; allein während letzteres mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten wird, vermag das Concus-

conin nur mit 1 Mol. H_2O zu krystallisiren. Während ferner das Cusconin die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht, verursacht sein Isomeres, das Concusconin, eine solche Drehung nach rechts und zwar betrug für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei $p = 2$, $t = 15$ in 97 vpc. Alkohol $[\alpha]_D = + 40,8^{\circ}$ (Mittel aus den Resultaten zweier Serien von Versuchen, welche $+ 40,6$ und $+ 41,0^{\circ}$ ergaben). Es zeigt in dieser Lösung keine Wirkung auf Lackmuspapier.

Das Concusconin schmilzt bei etwa 144° ; bei erhöhter Temperatur wird es allmählich wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 206 bis 208° . Dieser doppelte Schmelzpunkt ist dadurch veranlaßt, dafs im ersteren Falle das wasserhaltige, im andern das wasserfreie Alkaloid vorliegt. Uebrigens färbt es sich bei 140 bis 150° dunkelbraun und verwandelt sich zum geringeren Theil in *amorphes Concusconin*. Verwandelt man das geschmolzene Alkaloid in das neutrale Sulfat, so läßt sich jetzt leicht bemessen, wie weit diese Umwandlung vorgeschritten ist, in dem das neutrale Sulfat des amorphen Concusconins leicht löslich in Alkohol ist und daher ohne Schwierigkeit für sich erhalten werden kann. Das aus dieser Lösung erhaltene Umwandlungsproduct ist dunkelbraun, löst sich in Essigsäure mit dunkelbrauner Farbe und wird daraus durch Ammoniak in dunkelbraunen amorphen, leicht schmelzbaren Flocken niedergeschlagen. Eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Umlagerung des Alkaloids findet statt, wenn man dessen Lösung in Chloroform sich selbst überläßt; schon nach wenigen Minuten färbt sich diese Lösung rothbraun, indem sich eine gewisse Menge einer amorphen Substanz bildet.

In überschüssigem Essigsäureanhydrid löst sich das Concusconin beim Erwärmen allmählich auf, ohne indefs Acetyl gegen Wasserstoff einzutauschen; es scheint daher kein Hydroxyl zu enthalten.

In concentrirter Salpetersäure backt es zu einer dunkelgrünen Masse zusammen, welche beim Erwärmen schmilzt, während sich rothe Dämpfe entwickeln. Bringt man zur Lösung des Alkaloïds in Essig- oder Salzsäure etwas concentrirte Salpetersäure, so färbt sich diese Lösung prächtig dunkelgrün. Diese Reaction ist allen Alkaloïden der Gruppe A eigenthümlich und läßt sich, beiläufig bemerkt, mit Vortheil zur Auffindung dieser Substanzen in anderen Materialien als in der obigen Rinde verwenden.

Ferner löst concentrirte Schwefelsäure das Alkaloïd mit blaugrüner Farbe, welche beim Erwärmen olivengrün wird. Bei Anwendung molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure wird erstere Färbung etwas intensiver. Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt es eine anfänglich tief dunkelrothbraun gefärbte Lösung, welche jedoch bald intensiv dunkelgrün wird.

Das Concusconin für sich ist geschmacklos, dagegen schmecken seine Auflösungen in Säuren bitter.

Mit den Säuren bildet es Salze, die sich mit wenigen Ausnahmen aus ihren Lösungen gallertartig abscheiden. Ihre heissen wässerigen Lösungen geben mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda flockige, bald krystallinisch werdende Niederschläge des reinen Alkaloïds, das im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

Salzsaures Concusconin. — In heisser verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht auf und geseht dann diese Lösung beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. In derselben Form wird es auch aus Alkohol erhalten.

Die schwach erwärmte verdünnte Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen voluminösen gelben flockigen Niederschlag des *Chloroplatinats*, der bald dicht und anscheinend krystallinisch wird.

I. 0,3388 g lufttr. gaben bei 110° 0,0245 H₂O und beim Verbrennen 0,0535 Pt.

II. 0,5747 g lufttr. gaben bei 110° 0,0389 H₂O und beim Verbrennen 0,0873 Pt.

	Berechnet für (C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ₄) ₂ , PtCl ₂ H ₂ + 5H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
Pt	15,14	15,79	15,17
H ₂ O	6,99	7,26	6,77.

Essigsäures Salz. — In verdünnter heisser Essigsäure löst sich die Base sehr leicht auf und die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer zitternder Gallerte. Ist die Lösung sehr verdünnt, so wird dieselbe beim Erkalten nur zähflüssig, schleimig, genau so wie die entsprechende Cusconinlösung.

Jodwasserstoffsaures Concusconin. — Die wässrige Lösung des Acetats giebt mit Jodkaliumsolution sofort eine gelatinöse Fällung des Jodhydrats, das sich leicht in heissem Wasser und Alkohol löst und sich aus diesen Lösungen wieder gallertartig abscheidet.

Neutrales Oxalat. — Beim Vermischen von Oxalsäure (1 Mol.-Gew.) mit der in heissem Alkohol gelösten Base (2 Mol.-Gew.) wird sofort das neutrale Oxalat erhalten, das sich als Gallerte abscheidet und nach dem Trocknen an der Luft eine hornartige Masse darstellt, die in Wasser gebracht etwas aufquillt.

0,4625 g bei 120° getr. gaben 0,076 SO₄Ca.

C ₂ O ₃	Berechnet für (C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ₄) ₂ , C ₂ O ₄ H ₂	Gefunden	
		8,69.	
	8,20		

Neutrales Sulfat. — Concusconin (2 Mol.-Gew.) wird in kochendem Alkohol gelöst und dazu Schwefelsäure (1 Mol.-Gew.), mit etwas Alkohol vermischt, gebracht. Es scheidet sich sofort das neutrale Sulfat in kleinen weissen Prismen ab, die in kaltem Wasser und Alkohol nahezu unlöslich, in heissem Wasser und heissem Alkohol schwer löslich sind.

0,4782 g lufttr. verloren nicht an Gewicht bei 120° und lieferten 0,125 SO₄Ba.

Berechnet für		Gefunden
(C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₄) ₂ , SO ₄ H ₂		
SO ₄	9,02	8,98.

Saures Sulfat. — Bringt man zur heißen alkoholischen Lösung des Concusconins Schwefelsäure zu gleichen Moleculargewichten, so erstarrt alsbald die Lösung zu einer gallertartigen Masse, die beim Austrocknen an der Luft hornartig wird und sich beim Erhitzen auf 100° intensiv stahlgrün färbt, indem das Alkaloïd zum Theil verändert wird. Das saure Sulfat löst sich auch sehr leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder gallertartig ab.

Verhalten des Concusconins zu Jodmethyl.

Die Auflösung des Alkaloïds in Holz- oder Weingeist, mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Jodmethyl vermischt, gesteht beim ruhigen Stehen im Verlauf von 24 Stunden zu einer klaren durchsichtigen Gallerte, in der sich allmählich weisse Pünktchen bilden. Erwärmt man jetzt die Masse, so scheidet sich sofort ein weisses krystallinisches Pulver ab, das sogleich abzufiltriren ist. Das Filtrat gesteht dann beim Erkalten wieder zu einer Gallerte, an welcher selbst nach längerem Stehen die eben erwähnte Erscheinung nicht mehr bemerkt wird. Beide Substanzen sind Jodide und bilden sich in anscheinend gleich großer Menge. Ich werde das schwerlösliche Jodid und seine Derivate im Nachstehenden unter der Rubrik *α-Verbindungen*, die anderen unter *β-Verbindungen* zusammenfassen.

α-Verbindungen.

Das *Jodid* ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus sechsseitigen von Domen begrenzten Prismen bestehend darstellt. Es löst sich kaum in

kaltem und heifsem Alkohol, mäfsig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in derben kurzen Prismen. Seine wässerige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge getrübt, indem sich das unveränderte Jodid abscheidet. Es enthält kein Krystallwasser.

0,3233 g bei 120° getr. gaben 0,1408 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_2J$	
J	23,69	23,60.

Das *Chlorid* entsteht bei der Behandlung des Jodids mit Chlorsilber in heifser wässeriger Lösung. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in mäfsiger Wärme krystallisirt endlich das Chlorid in mikroskopischen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Dagegen wird nur ein amorpher Rückstand erhalten, wenn die Lösung rasch in der Wärme abdampft.

0,266 g des in letzter Weise erhaltenen und bei 110° getrockneten Chlorids gaben 0,0865 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_2Cl$	
Cl	7,98	8,64.

Das *Platinsalz* wird beim Vermischen der wässerigen Lösung des Chlorids mit Platinsolution als ein gelblich rother flockiger amorpher Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser unlöslich ist.

0,3298 g lufttr. gaben bei 110° 0,0196 H₂O und beim Verbrennen 0,0509 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_2)_2, PtCl_6 + 4 H_2O$	
Pt	15,02	15,43
H ₂ O	5,54	5,94.

Das *Goldsalz*, in analoger Art wie das Platinsalz erhalten, ist ein schmutziggelber flockiger Niederschlag, der bald Gold abscheidet.

Das *Sulfat* wurde durch Wechselersetzung des Jodids mit Silbersulfat in wässeriger Lösung erhalten. Beim Ver-

dunsten dieser Lösung hinterbleibt es als ein amorpher Rückstand, der sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst und bei $p = 3,764$ (wasserfrei) und $t = 15^\circ$ in wässriger Lösung $[\alpha]_D = +73^\circ$ zeigt. Es ist nach $(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, SO_4$ zusammengesetzt.

0,214 g bei 120° getr. gaben 0,0516 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
SO_4	8,75	8,27.

Die wässrige Lösung des Sulfats giebt auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, mit Natronlauge harzige Fällung, die sich beim Erwärmen zum Theil wieder löst. Beim Erkalten erstarrt dann das Ungelöste allmählich krystallinisch, während sich aus der Lösung kleine Krystalle abscheiden. Irgend welche Zersetzung des Sulfats findet nicht statt; dem entsprechend sind jene Krystalle, welche sich aus der Lösung abscheiden, nichts anderes als Concusconinmethylsulfat.

Das *Hydroxyd* wird aus dem Sulfat durch Zumischen von äquivalenten Mengen Barytwasser erhalten. Beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator krystallisirt es in prächtigen glasglänzenden Würfeln. Es löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in Würfeln, auch löst es sich leicht in Alkohol, nicht dagegen in Aether. Diese Lösungen reagiren neutral und geben weder mit Eisenchlorid noch mit Kupfersulfat Fällungen. Es ist anfänglich geschmacklos; erst später macht sich ein schwach bitterer Geschmack bemerkbar. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich fast farblos auf; später wird aber diese Lösung intensiv grün.

Das Hydroxyd enthält Krystallwasser, das bei 110° weggeht; alsdann schmilzt es bei 202° .

0,2842 g bei 110° getr. gaben 0,7135 CO_2 und 0,1885 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3 \cdot OH$	
C	67,61	67,75
H	7,04	7,09.

Von dem lufttrockenen Hydroxyd gaben ferner 0,2793 g bei 110° 0,0478 g H₂O, so daß dasselbe nach C₂₃H₂₆N₂O₄, CH₃.OH + 5 H₂O (ber. für H₂O 17,47 pC., gef. 17,12 pC.) zusammengesetzt ist.

β-Verbindungen.

Das *Jodid* ist, wie oben angegeben, gallertartig und trocknet an der Luft zu einer hornartigen Masse aus. Es löst sich in kochendem Wasser etwas auf und scheidet sich daraus wieder gallertartig aus. In Alkohol löst es sich leicht.

0,213 g bei 120° getr. gaben 0,0915 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄ , CH ₃ J	
J	23,69	23,17.

Das *Chlorid* wird bei der Behandlung des Jodids in heißer wässriger Lösung mit Chlorsilber erhalten und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung amorph zurück; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Salzsäure.

0,2905 g bei 120° getr. gaben 0,0915 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄ , CH ₃ Cl	
Cl	7,98	7,70.

Das *Platinsalz* ist ein rötlich gelber flockiger amorpher Niederschlag, in kaltem Wasser unlöslich.

0,3361 g lufttr. gaben bei 110° 0,0233 H₂O und beim Verbrennen 0,0509 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄ , CH ₃) ₃ , PtCl ₆ + 5 H ₂ O	
Pt	14,82	15,14
H ₂ O	6,83	5,93.

Das *Sulfat* wurde durch Wechselersetzung von Jodid und Silbersulfat in wässriger Lösung gewonnen. Diese Lösung hinterläßt das Sulfat beim Verdunsten als eine braune amorphe Masse, welche nach dem vollständigen Austrocknen beim Zerreiben ein hellbraunes Pulver giebt, das sich leicht in Wasser löst und in dieser Lösung (bei p = 2) anschei-

nend keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt. Natronlauge erzeugt in fraglicher Lösung eine harzige Fällung des Sulfats, das sich beim Erwärmen etwas auflöst und dann beim Erkalten wieder amorph abscheidet. Das bei 120° getrocknete Salz hat die erwartete Zusammensetzung $(C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, SO_4$.

0,275 g bei 120° getr. gaben 0,0690 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
SO_4	8,75	8,61.

Das Hydroxyd endlich wird am besten aus dem Sulfat durch Vermischen desselben mit äquivalenten Mengen Barytwasser in der Wärme erhalten. Die im Exsiccator verdunstete Lösung hinterläßt das Hydroxyd als eine braune, leicht zerreibbare Masse, welche im Exsiccator völlig ausgetrocknet nach $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, OH + 2\frac{1}{2} H_2O$ zusammengesetzt ist.

I. 0,2574 g bei 120 bis 125° getr. gaben 0,6385 CO_2 und 0,164 H_2O .

II. 0,263 g " " " " " " 0,6485 " " 0,166 "

	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O_4, CH_3, OH$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,61	67,65	67,24
H	7,04	7,07	7,01.

0,290 g im Exsiccator getr. gaben bei 120 bis 125° 0,027 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
$2\frac{1}{2} H_2O$	9,55	9,31.

Das Hydroxyd löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, reagirt kaum merklich basisch und fällt nicht die Metalloxyde aus ihren Lösungen; auch nimmt es an der Luft keine Kohlensäure auf. Seine wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure harzige Fällung des Chlorhydrats.

Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich ferner genau so wie das α -Hydroxyd.

IV. Chairamin.

Das Chairamin, nach $\chi\alpha\tau\alpha\omega$, ich freue mich (weil mir die Abscheidung des Alkaloïds erst nach vieler Mühe gelang),

benannt, wird wie oben angegeben in Verbindung mit Salzsäure erhalten. Dieses Salz wird in verdünntem kochendem Alkohol gelöst und dazu Ammoniak gebracht. Sofort scheidet sich in Krystallen das Chairamin aus, welches durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Das Chairamin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten weissen Nadeln, aus starkem Alkohol in derben farblosen Prismen, welche 1 Mol. H_2O enthalten und dann gegen 140° , wasserfrei aber erst bei 233° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Chloroform und krystallisirt aus ersterer Lösung beim Verdunsten in zarten Prismen, aus letzterer in dickeren Prismen. Indefs färbt sich die Chloroformlösung gleichzeitig gelb. Von 97 pC. Alkohol bedarf 1 Th. Alkaloid bei 41° 540 Th. zur Lösung. Die alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts ($[\alpha]_D$ etwa $+100^\circ$), jedoch war wegen der geringen Löslichkeit der Base in Alkohol eine genaue Bestimmung des betreffenden Drehungsvermögens unmöglich.

Es reagirt in alkoholischer Lösung nicht auf Lackmuspapier, bildet aber gleichwohl mit den Säuren gut charakterisirte Salze.

In reiner wie in molybdänsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos; später wird aber die betreffende Lösung intensiv dunkelgrün. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_{28}N_2O_4 + H_2O$.

- | | | | | | |
|------|----------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------|
| I. | 0,2297 g | lufttr. gaben | 0,556 CO_2 | und | 0,146 H_2O . |
| | 0,2910 g | " " | 0,020492 N. | | |
| | 0,2242 g | " " | bei 140° | 0,0095 H_2O . | |
| II. | 0,2155 g | " " | " " | 0,0103 | " |
| III. | 0,2052 g | bei 140° | getrocknete Substanz | gaben | 0,5185 CO_2 |
| | | | | und | 0,126 H_2O . |

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_4 + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	66,00	66,01	—
H	7,00	7,06	—
N	7,00	7,04	—
H ₂ O	4,50	4,23	4,77
	$C_{20}H_{18}N_2O_4$	III.	
C	69,10	68,91	
H	6,80	6,82	

Das Chairamin löst sich ziemlich leicht in verdünnter Essigsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung in weissen bald krystallinisch werdenden Flocken niedergeschlagen, welche unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels sind. Von seinen Salzen wurden die folgenden näher untersucht.

Salzsaures Chairamin. — Dasselbe krystallisirt in zarten farblosen Nadeln, welche sich spärlich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kochendem Wasser und in Alkohol lösen und unlöslich in verdünnter Salzsäure sind.

0,2355 g lufttr. gaben bei 120° 0,0105 H₂O und 0,0705 AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_4, HCl + H_2O$	Gefunden
Cl	8,13	8,25
H ₂ O	4,12	4,45

Das *Platinsalz* wird durch Fällen der heissen wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid erhalten. Es bildet zarte gelbe Nadeln, welche sich nicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,229 g lufttr. gaben bei 110° 0,007 H₂O und beim Verbrennen 0,037 Pt.

	Berechnet für $(C_{21}H_{20}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 2 H_2O$	Gefunden
Pt	16,11	16,15
H ₂ O	2,98	3,05

Neutrales schwefelsaures Chairamin. — 2 Mol.-Gew. Alkaloid werden in heisser alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. SO₄H₂ vermischt; alsbald scheidet sich das Sulfat in

farblosen zarten concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol lösen.

I. 0,305 g lufttr. gaben bei 120° 0,0415 H₂O und dann 0,0703 SO₄Ba.

II. 0,1925 g lufttr. gaben bei 120° 0,0257 H₂O.

	Berechnet für (C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄), SO ₄ H ₂ + 8 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
SO ₂	7,95	7,91	—
H ₂ O	14,31	13,60	14,08.

Sulfocyanwasserstoffsäures Chairamin wird beim Vermischen der heißen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankaliumsolution als ein weißer aus zarten Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, der unlöslich in kaltem Wasser ist.

V. *Conchairamin*.

Dasselbe resultirt bei dem oben angeführten Gang der Analyse als rhodanwasserstoffsäures Salz; dieses wird zunächst einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, um es von den etwa anhaftenden amorphen Verbindungen zu befreien, sodann mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das sich ausscheidende Alkaloid durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zufügen von etwas Knochenkohle vollständig rein erhalten. Es wird in solcher Weise in farblosen derben glänzenden Prismen gewonnen, welche jedoch nicht die Base selbst sind, sondern eine Verbindung derselben mit Alkohol und Wasser zu gleichen Moleculen. Erst bei etwa 115° wird die Base für sich erhalten, indefs braun gefärbt, indem sich ein kleiner Theil derselben in *amorphes Conchairamin* verwandelt, das die gleiche procentische Zusammensetzung zu haben scheint wie das krystallisirbare, wenigstens konnte beim längeren Schmelzen desselben keine Gewichts-differenz constatirt werden.

Zur Analyse des Conchairamins diente sowohl die lufttrockene krystallisirte Substanz, wie die bei 120° geschmolzene.

- I. 0,3573 g lufttr. gaben 0,842 CO₂ und 0,2405 H₂O.
 II. 0,3610 g " " 0,851 " " 0,2495 "
 0,5150 g " " 0,031906 N.
 III. 0,3095 g " " bei 120° 0,0450 Alkohol und Wasser.
 IV. 0,2645 g bei 120° getr. gaben 0,6695 CO₂ und 0,1635 H₂O.

Hieraus ergibt sich für das aus Alkohol krystallisirte Conchairamin die Formel C₂₄H₃₄N₂O₆ = C₂₂H₂₆N₂O₄ + H₂O + C₂H₆O, für das alkohol- und wasserfreie C₂₂H₂₆N₂O₄.

	Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ + H ₂ O + C ₂ H ₆ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64,28	64,26	64,22	—
H	7,58	7,72	7,67	—
N	6,27	—	6,19	—
C ₂ H ₆ O + H ₂ O	14,35	—	—	14,54
	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄		IV.	
C	69,10		69,08	
H	6,80		6,86.	

Wird das Conchairamin bei 100° vom Alkohol befreit, dann in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen, so resultirt es jetzt in weissen krystallinischen Flocken, welche lufttrocken nach der Formel C₂₂H₂₆N₂O₄ + H₂O zusammengesetzt sind.

0,2995 g lufttrockene Substanz gaben bei 115° 0,016 H₂O ab (ber. 4,5 pC., gef. 5,34 pC. H₂O).

Das Conchairamin ist meines Wissens das erste Alkaloid, bei welchem gleichzeitig ein Gehalt von Krystallwasser und Krystallalkohol beobachtet wurde. Da zudem der Krystallalkohol und das Krystallwasser nach und nach bei verschiedenen Temperaturen entweicht, so zeigt es dem entsprechend drei Schmelzpunkte, nämlich 82 bis 86° für die complete Verbindung, 108 bis 110° für das Hydrat und etwa 120° für das alkohol- und wasserfreie Alkaloid. Wenn man also das aus Alkohol krystallisirte Alkaloid langsam bis auf 125° er-

hitzt, so schmilzt es zunächst bei 82 bis 86°, dann wird die Masse wieder fest, um bei 108 bis 110° von neuem zu schmelzen; sodann wird die Masse abermals fest und schmilzt bei etwa 120° zum drittenmal.

Das Conchairamin löst sich leicht in heißem Alkohol, in Aether und Chloroform, wenig in kaltem Alkohol. Seine Auflösung in 97 vpc. Alkohol reagirt kaum basisch und zeigt bei $p = 2$ (bezogen auf alkohol- und wasserfreie Substanz) und $t = 15$ $[\alpha]_D = +68,4^\circ$.

Das Alkoholat löst sich in reiner, wie in molybdänsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe, welche aber bald intensiv dunkelgrün wird. Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure färbt es sich erst röthbraun, dann dunkelgrün, mit Ueberchlorsäure beim Kochen röthlichgelb.

Das Conchairamin wird aus seinen Auflösungen in verdünnten Säuren durch Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung in weissen krystallinisch werdenden Flocken gefällt, welche sich im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht lösen. Es bildet mit den Säuren meist hübsch krystallisirende Salze, von welchen die folgenden hier angeführt werden mögen.

Salzsaures Conchairamin krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung in langgestreckten, schiffartig gekrümmten glasglänzenden Blättchen, welche sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser und fast gar nicht in verdünnter Salzsäure lösen.

- I. 0,252 g lufttrocken gaben bei 120° 0,0195 H₂O.
 II. 0,2984 g " " " " 0,0237 "
 III. 0,5557 g bei 120° getr. gaben 0,1895 AgCl.
 0,2747 g " " " " 0,8312 CO₂ und 0,170 H₂O.

H ₂ O	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₄ , HCl + 2 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
	7,92	7,73	7,94.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2O_4, HCl$	Gefunden III.
Cl	8,48	8,12
C	62,08	62,66
H	6,45	6,87.

Das *Platinsalz* resultirt beim Vermischen der schwach-erwärmten wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid als dunkelgelber flockiger Niederschlag, der fast unlöslich in kaltem Wasser ist.

I. 0,5629 g lufttr. gaben bei 120° 0,0407 H₂O und beim Verbrennen 0,0865 Pt.

II. 0,345 g lufttr. gaben bei 120° 0,024 H₂O und beim Verbrennen 0,0545 Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{20}N_2O_4)_2, PtCl_2H_2 + 5H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	15,50	15,36	15,79
H ₂ O	7,12	7,20	6,95.

Jodwasserstoffsäures Conchairamin. — Beim Vermischen der heißen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Jodkaliumsolution wird das Jodhydrat erhalten, welches sich beim Erkalten der Lösung in farblosen Nadeln abscheidet, die sich sehr wenig in kaltem Wasser lösen und unlöslich in Kochsalz- und Jodkaliumsolution sind.

0,4165 g lufttr. gaben bei 120° 0,0145 H₂O.

0,3885 g „ „ 0,1695 AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2O_4, HJ + H_2O$	Gefunden
J	24,05	23,87
H ₂ O	3,40	3,48.

Sulfocyanwasserstoffsäures Conchairamin bildet sich beim Vermischen der heißen wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankaliumsolution. Nach vorheriger milchiger Trübung scheidet die erkaltende Lösung das Salz in farblosen Nadeln ab, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser lösen.

0,525 g lufttr. gaben bei 100° 0,0175 H₂O und beim Verbrennen 0,047677 N.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ , CNSH + H ₂ O	Gefunden
N	9,14	9,11
H ₂ O	8,92	8,33.

Neutrales schwefelsaures Conchairamin wird am besten erhalten; indem man verdünnte Schwefelsäure in der Wärme mit der Base sättigt; dann scheiden sich aus der Lösung beim Erkalten prächtige lange glasglänzende Prismen des Sulfats ab, die sich ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen.

I. 0,3573 g verloren bei 120° 0,0563 H₂O und gaben 0,0855 SO₃Ba.

II. 0,320 g " " " 0,0510 H₂O.

	Berechnet für (C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄) ₂ , SO ₃ H ₂ + 9 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
SO ₃	7,33	8,19	—
H ₂ O	15,82	15,75	15,93.

Salpetersaures Conchairamin. — Wird die erwärmte wässrige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Conchairamins mit etwas verdünnter Salpetersäure vermischt, so scheidet sich beim Erkalten derselben das salpetersaure Conchairamin in prächtigen atlasglänzenden Blättchen und Nadeln ab, welche sich sehr schwer in Wasser lösen.

Verhalten des Conchairamins zu Jodmethyl.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl vermischt und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so scheiden sich aus derselben nach einigen Stunden derbe farblose Krystalle von Conchairaminmethyljodid ab; erwärmt man dagegen die Lösung, so färbt sich dieselbe gelb und nun erhält man das Jodid in schwach gelblich gefärbten Krystallen, welche an der Luft orangeroth werden. Letztere Krystalle lösten sich wie die ersteren farblos in heissem Alkohol, aus welchem jetzt nur farblose Krystalle wieder erhalten werden.

Außer der Farbe und dem Wassergehalt war sonst kein Unterschied an der in verschiedener Weise erhaltenen Substanz bemerkbar.

I. *Rothe Krystalle* :

0,370 g lufttr. verloren bei 120° 0,018 H₂O und gaben 0,1575 AgJ.

II. *Farblose Krystalle* :

0,264 g lufttr. verloren bei 120° 0,024 H₂O und gaben 0,105 AgJ.

Berechnet für

	I. C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ , CH ₂ J + H ₂ O	II. C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ , CH ₂ J + 8 H ₂ O
J	23,37	21,97
H ₂ O	3,31	9,84

Gefunden

	I.	II.
J	23,00	21,49
H ₂ O	3,55	9,09.

Das Chlorid wird aus dem Jodid durch Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Chlorsilber erhalten. Es krystallisiert beim Verdunsten der Lösung in großen farblosen Rhomboëdern, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösen. Letztere Lösung wird durch Natronlauge getrübt und bei einiger Concentration harzig gefällt, indem das unveränderte Chlorid sich ausscheidet. Beim Kochen der alkalischen Lösung löst sich zwar von dem gefällten Chlorid etwas auf, jedoch findet keine Zersetzung desselben statt.

I. 0,2616 g lufttr. verloren bei 125° 0,0193 H₂O und gaben 0,5635 CO₂ und 0,1506 H₂O.

II. 0,363 g lufttr. verloren bei 125° 0,0275 H₂O und gaben 0,110 AgCl.

	Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ , CH ₂ Cl + 2 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	58,91	58,74	—
H	6,18	6,06	—
Cl	7,55	—	7,48
H ₂ O	7,68	7,37	7,57

Das Platinsalz wird beim Vermischen der heißen wässrigen Lösung des Chlorids mit Platinsolution in hübschen

orangefarbenen Nadeln erhalten, welche unlöslich in kaltem Wasser sind. Das Salz enthält Krystallwasser, welches schon beim längeren Verweilen des Salzes im Exsiccator vollständig entweicht. Bei 100° färbt sich das Salz grünlich und erleidet dann bis auf 120° erhitzt einen weiteren Verlust, welcher durch Chlormethyl bedingt zu sein scheint. Im Ganzen betrug der Verlust, welchen das Salz beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator bis zu 120° zeigt, 11,85 bis 13,31 pC.

Zu den nachstehenden Analysen diente nur die lufttrockene Substanz.

I.	0,1590 g	gaben beim Verbrennen	0,027 Pt.
II.	0,3408 g	" " "	0,0575 Pt.
III.	0,2228 g	" " "	0,0875 "
IV.	0,5810 g	verloren im Exsiccator	0,0605 und gaben 0,0895 Pt.
V.	0,4258 g	" " "	0,0480 " " 0,0748 "
VI.	0,4145 g	" " "	0,0485 " " 0,294 AgCl.
VII.	0,2987 g	gaben	0,398 CO ₂ , 0,146 H ₂ O und 0,0522 Pt.

Aus diesen Resultaten läßt sich nun eine einfache Formel für das fragliche Salz nicht ableiten; am besten stimmen dieselben noch zu $(C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3Cl)_3 + 2 PtCl_6 + 14 H_2O$
 $= (C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3)_2, PtCl_6 + C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3, PtCl_6H + 14 H_2O$.
 Es würde dann dieses Salz eine Verbindung des neutralen und sauren Chloroplatinats zu gleichen Moleculen sein.

	Berechnet	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	36,68	—	—	—	—	—	—	36,51
H	5,13	—	—	—	—	—	—	5,41
Pt	17,25	16,98	16,89	16,88	16,85	17,58	—	17,52
Cl	18,89	—	—	—	—	—	17,49	—
H ₂ O	11,16	—	—	—	11,37	11,28	10,49	—

Kocht man das Chlorid mit mäßig verdünnter Salzsäure, so entweicht Chlormethyl und man erhält dann auf Zusatz von Platinsalz ein Gemisch von obigem Salz und Conchai-

raminchloroplatinat. Ein ähnliches Gemisch entsteht auch, wenn man obiges Salz nur auf wenige Augenblicke mit Salzsäure erwärmt.

Salpetersaures Conchairaminmethyl krystallisirt aus heißem Wasser in atlasglänzenden farblosen Blättchen, welche sich erheblich in kochendem Wasser lösen, wenig dagegen in kaltem Wasser. Es enthält kein Krystallwasser.

Conchairaminmethylhydroxyd endlich wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Chlorids in der Wärme mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. Beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator hinterbleibt dann das Hydroxyd als ein bräunlicher amorpher, bitter schmeckender Rückstand, welcher sich in kaltem und heißem Wasser leicht löst, nicht in Aether. Seine wässerige Lösung reagirt zwar deutlich alkalisch, doch fällt sie weder aus Kupfersulfat noch aus Eisenchlorid die betreffenden Metalloxyde.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmählich mit blaugrüner Farbe, welche indess später gelbbraun wird. In concentrirter Salzsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe auf; Wasser erzeugt in dieser Lösung eine Fällung von Conchairaminmethylchlorid, das anfänglich harzig ist, sich aber später in hübsche Krystalle umsetzt. Auch aus der darüber stehenden Lösung scheiden sich im Verlauf einiger Stunden würfelförmige Krystalle des Chlorids ab.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung des Hydroxyds mit Platinchloridlösung entsteht ein gelber amorpher flockiger Niederschlag, welcher, nachdem er lufttrocken geworden ist, gut bei 100° getrocknet werden kann. Derselbe enthielt 10,5 pC. H₂O und 13,1 pC. Pt.

VI. Chairamidin.

Das Chairamidin wird, wie oben angegeben, als Sulfat gleichzeitig mit Conchairamidinsulfat erhalten. Wird dieses

Gemisch in kochendem Wasser gelöst, so geseht die Lösung beim Erkalten zunächst gelatinös; dann aber durchsetzen diese Masse mehr und mehr zarte, an Mycolienfäden erinnernde Krystalle. Nach einigen Tagen ist in der Regel die Krystallisation beendet. Wird jetzt das Gemisch auf 40° erwärmt, bis sich alles Gelatinöse gelöst hat und nun die Lösung rasch abgesaugt, so erzielt man eine ziemlich gute Trennung des Chairamidinsulfats von dem noch in der Hauptsache ungelösten Conchairamidinsulfat. Beim Erkalten geseht die Lösung wieder gelatinös. Sammelt man nach etwa 24 Stunden das ausgeschiedene Sulfat, so bleiben jetzt die etwa noch vorhandenen Antheile von Conchairamidinsulfat vorzugsweise in der Mutterlauge, so dafs eine Wiederholung dieser Procedur schon genügt, um ganz reines Chairamidinsulfat zu erhalten. Dasselbe wird dann in heifsem Wasser gelöst und aus dieser Lösung mittelst Ammoniak das Alkaloid präcipitirt.

Das lufttrockene Chairamidin ist ein amorphes weifses Pulver, welches sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser löst. Seine alkoholische Lösung reagirt neutral und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes sehr schwach nach rechts. Bei $p = 3$ (wasserfrei), $t = 15^\circ$ und 97 vpc. Alkohol als Lösungsmittel wurde $(\alpha)_D = + 7,3^\circ$ gefunden.

Das Chairamidin enthält 1 Mol. H_2O , welches bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator vollständig entweicht; alsdann schmilzt das Alkaloid bei 126 bis 128° zu einer dunklen Masse. 0,2865 g lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen im Exsiccator und dann noch bei 125 bis 130° (wobei jedoch ein minimaler Verlust stattfand) insgesamt 0,0155 H_2O ab. Da nun das wasserfreie Alkaloid nach $C_{22}H_{36}N_2O_4$ zusammengesetzt ist, so ergiebt sich hieraus die Formel des Hydrats zu $C_{22}H_{36}N_2O_4 + H_2O$, welche 4,50 pC. H_2O verlangt (gef.

5,41 pC.). Bei der Analyse des wasserfreien Alkaloïds wurde ferner erhalten:

- I. 0,242 g bei 120° getr. gaben 0,6132 CO₂ und 0,151 H₂O.
 0,4078 g " " " " 0,030065 N.
 II. 0,272 g bei 125° getr. gaben 0,6845 CO₂ und 0,1645 H₂O.

	Berechnet für C ₂₂ H ₂₈ N ₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	69,11	69,10	69,13
H	6,80	6,93	6,77
N	7,33	7,37	—

Das Chairamidin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, später wird jedoch diese Lösung dunkelgrün. In concentrirter Salpetersäure backt es zu einer dunkelgrünen Masse zusammen. In verdünnter schwach erwärmter Essigsäure löst es sich leicht und wird daraus durch Ammoniak, Aetzlaug und Soda in weissen amorphen Flocken gefällt, welche unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels sind. Digerirt man die essigsäure Lösung des Chairamidins mit Thierkohle, so nimmt diese fast vollständig das Alkaloïd auf, so dafs der Gebrauch dieses Entfärbungsmittels bei vorliegendem Alkaloïd möglichst zu umgehen ist*).

Wird die erwärmte Auflösung des Alkaloïds in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid vermischt, so scheidet sich das betreffende *Platinsalz* in gelben amorphen Flocken ab, welche fast unlöslich in Wasser sind.

- I. 0,2133 g lufttr. verloren bei 120° 0,0141 g und gaben 0,0325 Pt.
 II. 0,2085 g " " " " 0,0148 g " " 0,0314 "
 III. 0,4338 g " " " " 0,0305 g " " 0,6735 CO₂
 und 0,1715 H₂O.

*) Die Anwendung von Thierkohle zum Entfärben der Alkaloïde A hat immer einen nicht unbedeutenden Verlust dieser Alkaloïde, namentlich der amorphen oder schwierig krystallisirenden, zur Folge.

	Berechnet für (C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄) ₂ , PtCl ₆ Et ₂ + 5H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	15,42	15,23	15,06	—
H ₂ O	7,12	6,61	7,09	7,03
C	41,77	—	—	42,34
H	4,27	—	—	4,39.

Von den übrigen Salzen des Chairamidins möge heute nur das *neutrale Sulfat*, das *Chlorhydrat* und *Acetat* erwähnt werden; davon bilden die beiden ersteren Salze gallertartige Massen, die sich leicht in warmem Wasser, wenig in kaltem Wasser lösen, während das Acetat eine schleimige Masse vorstellt, die sich beim Erwärmen verflüssigt. Waren diese Massen, wie sie aus Wasser erhalten, an der Luft ausgetrocknet, so färben sich dieselben gelb und werden hornartig.

VII. *Conchairamidin*.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, so scheidet sich das Conchairamidinsulfat erst nach dem Chairamidinsulfat aus der wässrigen Lösung ab. Dies ist aber nur der Fall, wenn die Substanz noch nicht ganz rein ist. In dem Maße als das Conchairamidinsulfat durch wiederholte Digestion mit wenig Wasser von 40° reiner wird, tritt mehr und mehr der entgegengesetzte Fall ein, so daß sich endlich das Sulfat einfach durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von den geringsten Mengen des anderen Sulfats trennen läßt. Es bildet dann zarte weiße Nadeln, die in heißem Wasser gelöst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Alkaloid in weißen bald krystallinisch werdenden Flocken liefern.

Das Conchairamidin enthält Krystallwasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator entweicht.

- I. 1,8325 g lufttrocken verloren im Exsiccator 0,0795 H₂O.
 II. 0,1588 g " " " anfänglich im Exsiccator getrocknet, dann bei 120° geschmolzen 0,0078 H₂O.

III. 0,3598 g bei 125° getr. gaben 0,6555 CO₂ und 0,1625 H₂O.
 0,4465 g " " " " " 0,032354 N.

Das Conchairamidin hat somit genau dieselbe Zusammensetzung wie das Chairamidin, Chairamin und das aus wässriger Lösung erhaltene Conchairamin, nämlich C₂₂H₂₆N₂O₄ + H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ + H ₂ O	I.	II.
H ₂ O	4,50	4,34	4,90
	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄		III.
C	69,11		68,81
H	6,80		6,94
N	7,32		7,28.

Das im Exsiccator getrocknete und daher wasserfreie Conchairamidin sintert bei 102° etwas zusammen, schmilzt aber erst bei 114 bis 115°. Es löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton und wird aus der alkoholischen Lösung, wenn dieselbe recht langsam verdunstet, bisweilen in zarten weissen Nadeln erhalten, meist aber in Oeltröpfchen, die erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarren. Es lenkt in seiner alkoholischen Lösung die Ebene des polarisirten Lichts nach links ab und zwar ist $(\alpha)_D = -60,0'$, wenn als Lösungsmittel 97 vpc. Alkohol diene und $p = 3$ (wasserfrei) und $t = 15^\circ$ ist.

Das Conchairamidin reagirt in seiner alkoholischen Lösung neutral. In reiner, wie molybdänsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv dunkelgrüner Farbe auf; mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure färbt es sich erst braun, dann wird die Lösung dunkelgrün.

Das Conchairamidin löst sich leicht in Essigsäure und anderen verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak, Natronlauge, Soda und Barytwasser in Flocken niedergeschlagen. Mit den Säuren bildet es zum Theil ganz vorzüglich krystallisirende Salze, von welchen ich die folgenden anführe.

Salzsaures Conchairamidin. — Die Base wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure vermischt, der Alkohol möglichst verdunstet und der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich zunächst ein kleiner Theil des Salzes amorph aus, der Rest krystallisirt aber in zarten langen farblosen Nadeln. Dieselben wurden von der Mutterlauge durch Absaugen und Abspülen mit Wasser befreit und an der Luft getrocknet.

I. 0,268 g verloren bei 120° 0,0285 H₂O und gaben 0,0765 AgCl.

II. 0,3343 g gaben 0,0985 AgCl.

	Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ , HCl + 3 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
Cl	7,51	7,06	7,14
H ₂ O	11,43	10,63	—

Das *Chloroplatinat* wurde in bekannter Weise aus dem Chlorhydrat erhalten. Es ist ein gelber flockiger, anscheinend krystallinischer Niederschlag, der lufttrocken nach (C₂₂H₂₆N₂O₄)₂, PtCl₆H₂ + 5 H₂O zusammengesetzt ist.

0,186 g verloren bei 120° 0,013 H₂O und gaben 0,0284 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	15,43	15,26
H ₂ O	7,12	6,98.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Rhodankaliumsolution entsteht ein weißer flockiger Niederschlag des *sulfocyanwasserstoffsäuren Conchairamidins*, das sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol löst. Es scheint nicht krystallisirbar zu sein.

Neutrales schwefelsaures Conchairamidin krystallisirt in zarten farblosen langen Nadeln, welche im Aeußern sehr viel Aehnlichkeit mit Narcein haben. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser, so zwar, daß seine Auflösung in kochendem Wasser beim

Erkalten zu einem dichten Magma feiner Nadeln erstarrt. Ist jedoch das Salz noch nicht rein, namentlich mit Chairamidinsulfat verunreinigt, so erfolgt diese Krystallisation äußerst träge. Es enthält erhebliche Mengen Krystallwasser, welche bei 120° vollständig fortgehen.

0,3025 g lufttrocken verloren bei 120° 0,0673 H₂O und gaben 0,0647 SO₄Ba.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₄) ₂ , SO ₄ H ₂ + 14 H ₂ O	
SO ₄	7,18	7,34
H ₂ O	22,62	22,24.

In der vorstehenden Mittheilung wurde gezeigt, daß die Rinde von *Remijia Purdieana* außer dem bekannten Cinchonin und dem von *Arnaud* entdeckten Cinchonamin noch eine Reihe von Alkaloiden enthält, welche weder in der echten *China cuprea* oder der Rinde von *Remijia pedunculata* vorkommen noch in den wirklichen Chinarinden, den Rinden von verschiedenen *Cinchonaspecies*. Nur gewisse Beziehungen scheinen zwischen einigen dieser Alkaloide und den wirklichen Chinaalkaloiden zu bestehen.

So ist das Cinchonamin als Homologes vom Paricin C₁₃H₁₅N₂O, vielleicht als Propylparicin aufzufassen. Anfänglich glaubte ich, dasselbe stehe in derselben Beziehung zu Paricin wie das Narcotin zu Nornarcotin, d. h. es wäre Trimethylparicin; da aber der bezügliche Versuch mit Salzsäure keine Abspaltung von Methyl resp. Bildung von Chlormethyl ergab, so habe ich diese Ansicht wieder aufgegeben.

Bei alledem war doch die Annahme nahegelegt, daß die fragliche Rinde auch Paricin enthalte, welches, da es im Gegensatz zu dem Cinchonamin mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Salz bildet, sich in der Fällung A vorfinden würde. Indefs lieferte die nähere Untersuchung von A keinen Anhalts-

punkt, welcher für das Vorkommen des Paricins in der genannten Rinde spricht.

Aus obigem ist ersichtlich, daß das Cinchonamin gleich dem Cinchonin ein Hydroxyl enthält, also $C_{19}H_{23}N(OH)$ ist. Ob nun bei der Bildung von Methyl- und Aethylcinchonamin das betreffende Alkyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs eingelagert wurde oder in anderer Weise substituirt, das konnte vorerst nicht ermittelt werden.

Immerhin wäre es möglich, daß das Cinchonamin sehr nahe verwandt mit Cinchonin wäre, das ja nach Claus und Genossen *) unter ähnlichen Bedingungen wie das Cinchonamin alkyirte Derivate liefert. Auch mag es sein, daß die *Remijia Purdieana* die besondere Kraft hat, Cinchonin direct in Cinchonamin überzuführen. Es würde dies eine Addition von Wasserstoff an Cinchonin bedeuten. In diesem Sinne habe ich versucht, das Cinchonin in Cinchonamin überzuführen, jedoch waren die bezüglichen Versuche erfolglos. Gleichwohl habe ich damit noch nicht jede Hoffnung aufgegeben, denn ich weiß, daß ein Isomeres des Cinchonins, das Homocinchonidin, bei einer gewissen Behandlung Wasserstoff aufnimmt und in eine Substanz übergeht, welche mit Salzsäure und Salpetersäure schwer lösliche Salze bildet, die mit den entsprechenden Cinchonaminsalzen große Aehnlichkeit haben und wie diese durch Salpetersäure gefällt werden.

Während ich nun annehme, daß zwischen Cinchonamin und Cinchonin eine sehr nahe Beziehung stattfindet, glaube ich andererseits nicht, daß dies auch zwischen diesem Alkaloid und dem Concusconin, Chairamin und seinen Isomeren der Fall ist. Letztere gehören vielmehr einer ganz besonderen Gruppe von Alkaloiden an.

Zunächst muß daran erinnert werden, daß das Con-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 2386 u. 2390.

cusconin dieselbe Formel hat wie das Cusconin, Aricin und Bracin. Seine Reactionen erinnern wirklich etwas an die der Strychnosalkaloide. Es unterscheidet sich ferner vom Cusconin durch seinen Krystallwassergehalt, der für Cusconin $4\text{H}_2\text{O}$, für Concusconin $1\text{H}_2\text{O}$ beträgt, ferner durch sein optisches Drehungsvermögen, in dem das Cusconin nach links, das Concusconin nach rechts dreht, endlich durch den Schmelzpunkt. Im übrigen nähert es sich aber dem Chairamin und seinen Isomeren und giebt wie diese die allgemeine Reaction, welche Cusconin sowohl wie sein Isomeres Aricin nicht zeigt, die nämlich, daß seine Auflösung in Essig-, Salz- oder Schwefelsäure auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure intensiv dunkelgrün gefärbt wird.

Weiter glaube ich darauf hinweisen zu sollen, daß sich das Echitamin bezüglich seiner Formel um 2 At. H vom Chairamin und seiner Isomeren unterscheidet. Ich habe früher das Echitamin in seiner Verbindung mit $1\text{H}_2\text{O}$ mit Bezug auf seine energische Basicität und sein Verhalten in der Wärme als Ammoniumbase angesprochen; allein in der vorliegenden Alkaloïdgruppe zeigt z. B. das Concusconinmethylhydroxyd im Widerspruch zur üblichen Anschauung über Ammoniumbasen gar keine Basicität, wenn ich darunter das Verhalten der Substanz zu Lackmuspapier verstehen darf. Abgesehen von dieser Differenz bestehen doch andererseits gewisse Aehnlichkeiten des Echitamins mit den Alkaloïden der Gruppe A, insbesondere der nach $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ zusammengesetzten. Als ein damit verwandtes Alkaloïd dürfte vielleicht das Gelsemin zu betrachten sein. Zwar giebt Gerrard*), der diese Base anscheinend rein analysirte, derselben die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2$; allein da es ihm gelang, die betreffenden Chlor- und Bromwasserstoffverbindungen in gut zu beurthei-

*) Pharm. J. Trans. [3] 13, 641.

lendem Zustande darzustellen und diese Salze nun auf 1 Mol. HCl resp. HBr $2 C_{12}H_{14}NO_2$ enthalten, so würde sich aus diesen Versuchen doch wohl für das Gelsemin die Formel $C_{24}H_{28}N_2O_4$ ergeben. Ingleichen würde die Formel des betreffenden Platinsalzes von $(C_{12}H_{14}NO_2)_4, (HCl)_2, PtCl_4$ in $(C_{24}H_{28}N_2O_4, HCl)_2, PtCl_4$ abzuändern sein oder da wir in den Chloroplatinaten der organischen Basen als Säure Platinchlorwasserstoffsäure anzunehmen haben, in $(C_{24}H_{28}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2$.

Die empirische Formel des Gelsemins dürfen wir also auf Grund von Gerrard's Versuchen getrost zu $C_{24}H_{28}N_2O_4$ annehmen. Es wird sich jetzt nur noch darum handeln zu untersuchen, ob dasselbe homolog ist oder in sonstiger Beziehung steht zu dem Brucin, Aricin, Cusconin oder Concasconin. Ich füge bei, daß nach Wormley sich das betreffende Alkaloid mit concentrirter Salpetersäure anfangs braungrün, dann dunkelgrün färbt, durch welche Reaction es etwas an das Concasconin erinnert.

Indem ich mich auf diese Andeutungen über die Beziehungen der oben näher erörterten Alkaloide unter sich wie zu einigen anderen Alkaloiden beschränke, erlaube ich mir noch am Schlusse die Mittheilung, meinen wärmsten Dank den Herren Jobst dafür auszusprechen, daß sie mir einen größeren Posten von fraglicher Rinde überließen, wodurch es mir möglich wurde, diese Untersuchung ganz nach Wunsch durchführen zu können.
