

Om
Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter
og om Forbindelser af
Alkaloidernes Chlorhydrater med højere Metalchlorider.

Af

A. Christensen,

Professor ved den pharmaceutiske Lærestalt.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. XII. 4.

København.

Hovedkommissionær: Andr. Fred. Høst & Søn, Kgl. Hof-Boghandel.

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1904.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
I , med 42 Tavler, 1880—85		
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880	29.	50.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steenstrup, Jap. Sepiadarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86		
1. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odin. Bidrag til Kundskab om Manganets Iltet. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitale under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvsejlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afgivelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III , med 6 Tavler, 1885—86		
1. Zenthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	10.	"
2. Levinson, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Melnert, Fr. De ecephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV , med 25 Tavler, 1886—88		
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Résumé en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket før Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til «Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller Hvallusene». Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudsefiske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français. 1887	4.	75.
7. Koefoed, E. Studier i Platosoforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warning, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{die} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.
V , med 11 Tavler og 1 Kort. 1889—91		
1. Lütken, Chr. Spolia Atlantica. Bidrag til Kundskab om de tre pelagiske Tandhval-Slægter <i>Steno</i> , <i>Delphinus</i> og <i>Prodelphinus</i> . Med 1 Tavle og 1 Kort. Résumé en français. 1889	2.	75.
2. Valentiner, H. De endelige Transformations-Grupperes Theori. Résumé en français. 1889	5.	50.
3. Hansen, H. J. Cirolanidæ et familiæ nonnullæ propinquæ Musei Hauniensis. Et Bidrag til Kundskaben om nogle Familier af isopode Krebsdyr. Med 10 Kobbetavler. Résumé en français. 1890	9.	50.
4. Lorenz, L. Analytiske Undersøgelser over Primitalmængderne. 1891	"	75.

Om
Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter

og om Forbindelser af
Alkaloidernes Chlorhydrater med højere Metalchlorider.

Af

A. Christensen,
Professor ved den pharmaceutiske Lærestalt.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. XII. 4.



København.
Bianco Lunos Bogtrykkeri.
1904.

I en tidligere Afhandling «Om Bromderivater af Chinaalkaloider og om de derved dannede brintfattigere Forbindelser»¹⁾ har jeg angivet en Methode til Fremstilling af de nævnte Alkaloiders Dibromadditionsprodukter, idet jeg nemlig af disse Forbindelser vandt de Monobromsubstitutionsprodukter og de brintfattigere Alkaloider, Afhandlingen handler om. Koenigs og Comstock, der tidligere paa anden Maade af Chinin²⁾ og Cinchonin³⁾ havde fremstillet de to af disse Bromadditionsprodukter, udtale om den sidstnævnte, Cinchonidibromid⁴⁾, at den muligvis kunde bestaa af to isomere.

I det her foreliggende Arbejde har jeg nøje undersøgt dette Spørgsmaal og har derved baade fundet Koenigs og Comstocks Antagelser bekræftede og tillige faaet Bevis for, at Cinchonidibromid forholder sig paa samme Maade. Det vil iøvrigt fremgaa af denne Afhandling, at de isomere Forbindelser, som jeg vil kalde α og β , begge danne det samme Produkt ikke alene ved Fraspaltning af 2 Molekuler Brombrinte (Dehydrocinchonin eller — Cinchonidin), men at de ogsaa begge ved Fraspaltning af 1 Molekule Brombrinte danne et og samme Monobromsubstitutionsprodukt af det oprindelige Alkaloid (se nævnte Afhandling). Denne nye Iagttagelse medfører da ingen Rettelse i mine Angivelser om disse ved Brombrinte-Fraspaltning dannede Forbindelser.

I det følgende skal jeg først omtale de to af Cinchonidibromidet vundne Isomere, som jeg har kaldt α og β **Cinchonidibromid**.

Fremstillingen af de to Forbindelser sker bedst gennem Dannelsen af Bromhydraterne. Naar man, som nævnt Pg. 336 i min tidligere Afhandling, lidt efter lidt sætter (2 Atomer) Brom til en Opløsning af Alkaloidet i 80 0/0's Eddikesyre og Brombrinte, fældes den ene Forbindelse (α) fuldstændigt, medens den anden for største Delen bliver i Moderluden. β Forbindelsen danner i Kulden et meget tungt opløseligt Nitrat, der er let kendeligt under Mikroskopet som rhombiske Tavler. α Forbindelsen danner et mindre tungt opløseligt Nitrat, der ikke udfældes før efter længere Tids Henstand og navnlig ikke,

¹⁾ K. D. V. Selsk. Skr. 6te R., nat. og math. Afd. X, Pg. 319.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25 (1892), Pg. 1550.

³⁾ " " " " " 17 (1884), Pg. 1995.

⁴⁾ " " " " " 20 Pg. 2516.

hvis Opløsningen er ganske lidt opvarmet. Ved Præparationen gaar man da frem paa følgende Maade. Moderluden suges godt fra det udskilte Bromhydrat, og α Bromhydratet omkrystalliseres af kogende Vand, indtil det ved Prøven med Salpetersyre viser sig fuldstændig frit for β Forbindelsen. De ved Omkrystallisationen vundne Filtrater blandes med det første Filtrat (β Forbindelsen), Opløsningen fældes med Ammoniak, og det dannede Alkaloid opløses efter Udvaskning i fortyndet Svovlsyre og fældes med Salpetersyre. Set under Mikroskopet maa Bundfaldet bestaa af rhombiske Blade og maa ikke indeholde lange prismatiske Naale af α Forbindelsen. Er dette Tilfældet, renses det let ved at opvarmes lidt med Vand, hvorved α Nitratet snart gaar i Opløsning.

Af Bromhydratet eller Nitratet frigøres Alkaloiderne bedst ved Ammoniak. Saltene opløses under Opvarmning i en rigelig Mængde Vand, og Opløsningen hældes i en tynd Straale og under vedvarende Omrøring i Overskud af Ammoniakvand, idet Blandingen stadig holdes afkølet. Alkaloidet gaar da ved Henstand snart over i krystallinsk Form og lader sig nu let frafiltrere og udvaske.

Det Forhold, hvori Forbindelserne dannes, synes at være forskelligt. Ved én Præparation fik jeg af 40 Gram Cinchonidin 24 Gram af α Forbindelsen og 22 Gram af β Forbindelsen, medens jeg ved en anden Præparation af 110 Gram fik 65 Gram α - og 85 Gram β Alkaloid.

Forhold til Vinaand.

α Cinchonidindibromid krystalliserede af Vinaand i store, tynde, rhombiske Blade, hvis Hjørner ofte vare afskaarne, saa de bleve sekssidede. 100 Ccm. 90 %'s Vinaand opløste 0,3036 Gram. Krystallerne vare vandfri. Ved Kogning med Vinaand dannedes kun et Spor af Brombrinte.

β Cinchonidindibromid forholder sig væsentlig forskelligt fra α Forbindelsen. Det udkrystalliserer i lange Prismer, som ere vandfri. 100 Ccm. Vinaand opløste 0,914 Gram, men samtidigt var der dannet en ret betydelig Mængde Brombrinte, hvilken jeg bestemte, idet Vinaanden bortdampedes under Tilsætning af Vand. Alkaloidet opløstes i fortyndet Svovlsyre, og udfældedes med kulsurt Natron. I Filtratet bestemtes Brombrinten, som udgjorde 0,0599 Gram. Det Opløste indeholder da tillige Bromhydrat, rimeligvis af Monobromcinchonidin.

Før at undersøge Sagen nærmere, opløste jeg en større Portion, 24 Gram, i 90 %'s Vinaand under Kogning. Der udkrystalliserede ved Afkøling kun 13 Gram β Cinchonidindibromid. Ved Indkogning af den vinaandige Moderlud blev denne græsgrøn, hvilken Farve ikke lod sig fjerne med Benkul. Efter Vinaandens Bortkogning under Tilsætning af Vand udskiltes en mørk Tjære. Denne afgav en Del til fortyndet Svovlsyre; men der blev

en mørk tjæreagtig Rest tilbage, som hverken lod sig opløse i fortyndet Svovlsyre eller i Vinaand. Derimod opløstes den i Vinaand med græsgrøn Farve, naar der tilsattes Ammoniak. Det vandige Filtrat fra det først fældede tjæreagtige Bundfald gav med kulsurt Natron et rigeligt Bundfald, dette gav opløst i fortyndet Svovlsyre ikke Bundfald med Salpetersyre og indeholder saaledes slet ikke noget af Dibromidet. Det omkrystalliseredes gentagne Gange af Vinaand og havde da Monobromcinchonidinets Udseende og Smeltepunkt. Den Mængde Brombrinte, der var dannet ved Kogningen med Vinaand, bestemtes; den udgjorde 1,075 Gram.

Ifølge dette antager jeg, at en Del af Alkaloidet ved Kogning med Vinaand virker paa andre Molekuler, ligesom Kali gør det, der fraspaltes Brombrinte og dannes Monobromcinchonidin og Bromhydrat af dette eller af det oprindelige Alkaloid. Ganske vist maa der ogsaa ske andre Forandringer; thi hvad det tjæreagtige Bundfald bestaar af — om en isomer Forbindelse af det oprindelige, eller hvad det nu kan være — ved jeg ikke. Ligeledes har jeg fundet, at den Mængde Brombrinte, der kan dannes ved lang Tids Kogning (24 Timer), langt overstiger Halvdelen af β Cinchonidindibromidets Indhold. Jeg har saaledes ved et Forsøg faaet dannet 23 %, medens Halvdelen vilde udgøre 17,6 % af den anvendte Mængde Dibromid. Men dette maa have sin Grund i en anden Proces end en ligefrem Fraspaltning af Brombrinte; thi Monobromcinchonidin afgiver ved Kogning med Vinaand intet Spor af Brombrinte. Det ved Omkrystallisation af Vinaand vundne Alkaloid forholdt sig ved fornyet Kogning med Vinaand ganske paa samme Maade. Dannelsen af den grønne Forbindelse skyldes da virkelig selve Forbindelsen og ikke indeholdte Urenheder.

Smeltepunktsbestemmelser.

Smeltepunkterne kunde ikke bestemmes nøjagtigt, da begge Alkaloider sværtedes ved c. 200°. α smeltede derpaa omtr. ved 225, β ved omtr. 110°.

Drejningsevnen.

α Cinchonidindibromid drejer ikke det polariserede Lys. Gennem Dannelse af Tartrat lykkedes det mig ikke at spalte dette α Dibromid i optisk virksomme Isomere.

β Cinchonidindibromid. 2,1504 Gram opløste i 100 Ccm. Blanding af 2 Maal Cloroform og 1 Maal Vinaand (96 %'s) gave for $t = 17^\circ$, $l = 2$ en Drejning af $\div 5,8^\circ$; $(\alpha)_D = \div 135$.

Forhold til vinaandigt Kali.

α Cinchonidindibromid. 1,5 Gram, der var rensset gennem Dannelsen af Nitratet, omkrystalliseret af Vinaand og ganske frit for Brombrinte, kogtes i 8 Timer med 2 Gram Kalihydrat og 75 Ccm. absolut Alkohol. Efter at det dannede Alkaloid, Dehydrocinchonidin, var fremstillet¹⁾, opløstes det i Iseddike, der tilsattes Brombrinte og Brom, hvorved fremkom Bundfald af det smukke Dibromcinchonidinbromhydratperbromid $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, $2HBr \cdot Br_2$, let kendeligt under Mikroskopet. Ved heraf at danne Alkaloidet, Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, ved Reduktion med Svovlsyrlingvand, Fældning med Ammoniak og ved Omkrystallisation af Vinaand, fik jeg dette i smukke Rosetter bestaaende af Naale, der smeltede ved 186° ²⁾.

1,5 Gram β Cinchonidindibromid — rensset gennem Nitrat, omkrystalliseret af Vinaand og ganske brombrintefrit — kogtes ligeledes i 8 Timer med 2 Gram Kalihydrat og 75 Ccm. absolut Alkohol. Af det dannede Alkaloid, opløst i Iseddike, fik jeg ved Tilsetning af Brombrinte og Brom ganske det samme Dibromcinchonidinbromhydratperbromid, og af dette igen ved Reduktion med Svovlsyrlingvand o. s. v. Dibromcinchonidin, som smeltede ved 186° og saa ud ganske som det af α Forbindelsen vundne.

Af en større Portion α Cinchonidindibromid, der var rensset paa samme Maade som ovenfor angivet, fremstilledes Monobromcinchonidin³⁾. Det krystalliserede af stærk Vinaand i utydelige smaa Krystaller, af fortyndet Vinaand i tydelige sekssidede Blade. Det var vandfrit og smeltede ved 219° , idet det blev brunt⁴⁾.

For en Opløsning af 2,089 Gram i 100 Ccm. Blanding af 2 Rf. Chloroform og 1 Rf. Vinaand (96 %'s) med $l = 2$, $t = 17^\circ$ var Drejningen $\div 4,6^\circ$. $(\alpha)_D$ er da $\div 110,3$.

Opløseligheden i 96 % holdig Vinaand bestemtes ved 15° , idet et Overskud af Alkaloidet i flere Dage henstod med Opløsningsmidlet under hyppig gentagen Rystning. I 100 Gram af Vinaanden var der da opløst 0,68 Gram.

Af en større Portion β Cinchonidindibromid, der var rensset paa samme Maade, fremstilledes ligeledes Monobromcinchonidin. Krystallerne havde saavel af stærk som af fortyndet Vinaand samme Udseende som α Forbindelsen. Smeltepunktet var 119° , idet Brunfarvning indtraadte.

Opløseligheden af β Dibromidets Monobromcinchonidin bestemtes ligeoverfor 96 % holdig Vinaand, idet Flaskerne med de 2 Opløsninger (af α og β) stilledes Side om Side, rystedes samtidigt og lige længe og i det Hele taget behandlede ganske

1) Om Bromderivater af Chinaalkaloiderne o. s. v. K D. V. Selsk. Skr. 6. R., nat. og math. Afd. X 4. Pg. 345.

2) " " " " " " " " " " " Pg. 348.

3) " " " " " " " " " " " Pg. 340.

4) " " " " " " " " " " " Pg. 342.

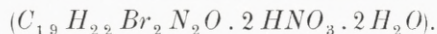
ensartet. Som forud omtalt, opløste 100 Gram af Vinaanden 0,68 Gram Monobromcinchonidin fremstillet af α Forbindelsen, af det fra β Dibromidet erholdte opløstes 0,66 Gram i 100 Gram.

For en Opløsning af 1,9868 Gram i 100 Ccm. Chloroform-Vinaandblanding — $l = 2$, $t = 17^\circ$ — var Drejningen $\div 4,46^\circ$. $(\alpha)_D$ er da $\div 112,2$.

Da saaledes α og β Cinchonidindibromid begge ikke alene give samme Produkt ved Fraspaltning af to Molekuler Brombrinte, men ogsaa samme Produkt ved Fraspaltning af et Molekule, maa det antages, at Isomerien beror paa, at det ene først — ved Monobromcinchonidinets Dannelse — udtrædende Brombrintemolekules Bestanddele i begge Forbindelser indtage de samme Pladser, men omvendt, saaledes at Brintatomet i den ene indtager den Plads, Bromatomet indtager i den anden. Forbindelserne kunne da sammenlignes med Æthylenbromid og Æthylidénbromid, der begge ved Fraspaltning af 1 Molekule Brombrinte giver en og samme Forbindelse, Vinylbromid.

Forhold til Salpetersyre.

α Cinchonidindibromidnitrat.



Sætter man Salpetersyre til en Opløsning af α Cinchonidindibromid i fortyndet Svovlsyre, udskilles der ikke straks noget Bundfald, med mindre Opløsningen er meget koncentreret. Først efter længere Tids Henstand begynder der at danne sig meget smukke Rosetter eller knippeformigt ordnede Naale, der snart efter opfylde hele Vædsken, og som under Mikroskopet vise sig som lange prismatiske Naale.

I en tidligere Afhandling «Om Overbromider af Chinaalkaloider»¹⁾ har jeg omtalt, at Filtratet fra Cinchonidindibromidnitrat, d. v. s. fra det tungtopløselige β Nitrat, afsatte naaleformige Krystaller, knippeformet ordnede. Disse Krystaller har været dette α Nitrat; men idet de have været blandede med noget β Nitrat, er dette tungere opløselige Salt alene udskilt efter Omkrystallisation, α Saltet er forblevet opløst, og jeg er herved kommet til den urigtige Antagelse, at dette sidste Salt var gaaet over til det førstes Form.

Nitratet analyseredes, idet Vandmængden, Salpetersyremængden og Brommængden bestemtes.

Ved 100° tabte Saltet 6,33 %, men det blev gult, saa der rimeligvis er gaaet lidt Salpetersyre bort. Ved Henstand over Svovlsyre tabte det 5,19 % Vand.

Salpetersyren bestemtes efter Ulsch's Methode²⁾, idet Nitratet opløstes i varmt Vand.

¹⁾ K. D. V. Selsk. Skr. 6te R., nat. og math. Afd. IX (1900), Pg. 274.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 30. (1891) Pg. 175.

Alkaloidet udfældedes og Filtratet inddampedes til et lille Rumfang. Dette blev bragt over i en Kolbe og behandlet med 4 Gram Ferrum reductum og rigelig Svovlsyre. Efter Til-sætning af Natron i stort Overskud ledes Ammoniaken over i et Forlag med $\frac{1}{10}$ normal Syre, og Overskud af denne titreredes jodometrisk med Natriumthiosulfatopløsning.

0,992 Gram taget i Arbejde til Best. af HNO_3 . Under Titrationen brugt 50 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre og 18,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthiosulfatopløsning. Altsaa er 31,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Syre mættet af den overgaaede Ammoniak.

Dette svarer til 0,20097 Gram HNO_3 eller til 20,24 $\%$. For vandfrit Salt svarer det til 21,33 $\%$.

0,2223 Gram taget i Arbejde til Bestemmelsen af Brom efter Carius' Methode: Fundet Bromsølv svarende til 0,060 Gram Brom = 27,0 $\%$.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HNO_3 \cdot 2H_2O$.	Fundet.	
Salpetersyre (HNO_3)	20,45	20,24
Brom	26,0	27,0
Vand	5,84	5,19

Ifølge Analysen, der ved at gentages gav det samme Resultat, har Saltet ikke alene mistet Vand, men ogsaa lidt Salpetersyre. Ved at henstaa i Lyset antager det en gul Farve, og der bortgaar i kendelig Mængde lavere Kvælstofilter.

β Cinchonidindibromidnitrat.



Sætter man Salpetersyre til en kold Opløsning af β Cinchonidindibromid i fortyndet Svovlsyre, udskilles der straks efter et tungt, hvidt Nitrat, der under Mikroskopet viser sig som rhombiske Tavler; men omkrystalliserer man dette Salt af kogende Vand, udskilles det i en anden Krystalform, nemlig som korte Prismer. Naar jeg af dette Salt fremstillede Alkaloidet, opløste det i fortyndet Svovlsyre og fældede Opløsningen med Salpetersyre i Kulden, fremkom atter alene de rhombiske Plader, og disse gik paa ny ved Omkrystallisation af lidt kogende Vand over til den prismatiske Form.

De rhombiske Tavler tabte ved at henstaa over Svovlsyre i Vacuum 3,77 $\%$. De prismatiske Krystaller lede ved Tørring paa samme Maade et Tab af 3,84 $\%$. De synes saaledes at indeholde samme Mængde Krystalvand. Men det fundne Vægttab passer ikke til et Molekule Vand, der vilde have givet et Tab af 3,03 $\%$. Da Saltet meget let afgiver lidt Salpetersyre og bliver gult, er det rimeligt, at dette ogsaa kan have fundet Sted ved Henstand over Svovlsyre.

De rhombiske Krystaller analyseredes:

- I. 1,002 Gram lufttørret Substans gav efter Ulsch's Methode Ammoniak svarende til 50,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyre — 18,92 = 0,1958 Gram HNO_3 = 19,55 %.
- II. 1,0253 Gram lufttørret Substans gav Ammoniak svarende til 50 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. H_2SO_4 — 18,24 = 0,2001 Gram HNO_3 = 19,53 %.
- 0,2296 Gram behandlede efter Carius' Methode. Fundet Bromsølv svarende til 0,0637 Gram Br = 27,74 %.

	Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$.	Fundet.
Salpetersyre	21,07 %	I 19,55 %, II 19,53 %
Brom	26,75 "	27,74 %
Vand	3,01 "	3,77 "

Ved Analyse af de prismatiske Krystaller fandtes i 1,0104 Gram Stof (lufttørret) Salpetersyre svarende til 50 — 17,78 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. Svovlsyre = 0,203 Gram HNO_3 = 20,09 %. Bestemmelsen udførtes som ovenfor efter Ulsch's Methode. Begge Nitraterne vare dannede af de rene analyserede Bromhydrater.

Naar jeg kogte β Nitratet (de rhombiske Tavler) med fortyndet Salpetersyre og Sølvnitrat, fraspaltedes Brombrinte. Dette fandt i langt ringere Grad Sted for α Forbindelsens Vedkommende.

1,013 Gram af β Forbindelsen opløstes i 100 Ccm. Vand, 10 Ccm. 30% holdig HNO_3 og 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $AgNO_3$. Ved Kogning i en Time dannedes Bromsølv svarende til 0,073 Gram Brom. Omtrent en Fjerdedel af det indeholdte Brom blev altsaa fraspaltet.

Ved i en Time at koge 1,013 Gram af α Forbindelsen med lige saa meget Salpetersyre og Sølvnitrat som før, fraspaltedes kun 0,0371 Gram Br . Her er altsaa kun fraspaltet halvt saa meget Brombrinte som ved β Forbindelsen.

Filtratet fra det af β Forbindelsen dannede Bromsølv, der frafiltreredes i Varmen, afsatte ved Henstand rhombiske Tavler af det uforandrede Nitrat. Og naar dette genopløstes i Vand, gav det paa ny Bundfald ved Kogning med Salpetersyre og Sølvnitrat.

En Portion af β Nitratet, der havde henstaaet i over 1 Aar, forholdt sig ganske paa samme Maade. Ved 2 Timers Kogning af 1 Gram med 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. Sølvnitrat i lige saa meget Vand og Salpetersyre som ved ovennævnte Forsøg udskiltes Bromsølv svarende til 0,115 Gram Brom, og Filtratet herfra udskilte ved yderligere Kogning paa ny Bromsølv. Af én Portion af selve Alkaloidet, der havde henligget i over $\frac{1}{2}$ Aar, fremstilledes Nitratet; dette forholdt sig ganske paa samme Maade. Jeg kan da ikke bekræfte Galimard's¹⁾ Angivelse, at Cinchonidindibromid ved Henliggen omdannes og mister Evnen

¹⁾ Bull. soc. chimique T. XXV (3^{me} Sér). 1901. Pag. 84.

til at danne Bromsølv ved den omtalte Behandling; men jeg maa antage, at der her foreligger en Fejltagelse beroende paa, at det frisk tilberedte Alkaloid, Galimard har arbejdet med, tilfældigvis har været β , det ældre Præparat derimod α Forbindelsen¹⁾.

Forhold til Brombrinte.

α Cinchonidindibromidbromhydrat.



Saltet var et krystallinsk, svagt gulligt Pulver. Under Mikroskopet viste det sig som temmelig lange, lige afskaarne eller stumpet tilspidsede Prismer.

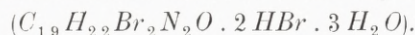
Det omkrystalliserede og lufttørrede Salt (fremstillet ved i Varmen at opløse Alkaloidet i et Overskud af Brombrinte) analyseredes:

1,5850 Gram tabte ved at henstaa i Svovlsyreklokken i Vacuum til konstant Vægt 0,0866 Gram = 5,46 % Vand. (Henstod i over en Maaned.)

Det tørrede Salt opløstes i Vand, Opløsningen fældedes med kulsurt Natron, og i Filtratet bestemtes Brombrinten. Det fældede Bromsølv svarede til 0,3884 Gram Br = 24,51 %.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot 2H_2O$.	Fundet.
Vand..... 5,52 %	5,46 %
Brom (som HBr)..... 24,54 %	24,50 %

β Cinchonidindibromidbromhydrat.



Forbindelsen var hvid og viste sig under Mikroskopet som lange, meget spidse Naale.

1,522 Gram tabte i Vacuum over Svovlsyre 0,115 Gram Vand = 7,55 %.

Efter Tørring behandlede den afvejede Stofmængde som angivet for α Forbindelsen. Det dannede Bromsølv svarede til 0,3685 Gram Brom = 24,21 %.

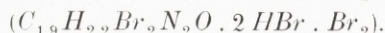
Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot 3H_2O$.	Fundet.
Vand..... 8,06 %	7,55 %
Brom (som HBr)..... 23,88 %	24,21 %

Saltet var noget forvittret, hvilket passer med, at Vandmængden er for lav, Brombrintemængden lidt for høj. For det vandfrie Salt er den beregnede Mængde Brom (som Brombrinte) 25,97 %, den fundne: 26,18 %.

¹⁾ Se min tidligere Afhandling «om Bromderivater af Chinaalkaloiderne». K. D. V. Selsk. Skr. 6te R. nat. og math. Afd. IX, 5. Pag. 274.

Forhold til Brombrinte og Brom.

α Cinchonidindibromidbromhydratperbromid.



Denne Forbindelse, der er den, jeg tidligere har beskrevet¹⁾, danner smukke, gule kvadratiske Blade. Naar Forbindelsen, som her, skal fremstilles ren af selve Alkaloidet, α Cinchonidindibromid, opløses dette bedst i 80% holdig Eddikesyre, og Opløsningen hældes da lidt efter lidt og svagt opvarmet i et Overskud af Brombrinte og Brom i 80% holdig Eddikesyre. Herved undgaar man bedst, at Forbindelsen kommer til at indeholde Bromhydrat af Alkaloidet.

0,5893 Gram toges i Arb. til Bestemmelse af friere Brom²⁾. Brugt 15,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ Opløsning = 20,36% Br.

0,6327 Gram toges til Bestemmelse af friere Brom + Brombrinte. Efter Reduktion med Svovlsyrtingvand bortskaffedes Alkaloidet ved kulsurt Natron, og i Filtratet fældedes Brombrinten med Salpetersyre og Sølvnitrat. Fundet Bromsølv svarende til 0,2593 Gram Br = 40,98%.

Den samlede Brommængde bestemtes efter Carius³⁾ Methode i 0,2390 Gram. Fundet Bromsølv svarende til 0,1479 Gram Br = 61,8%.

	Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$.	Fundet.
Friere Brom.....	20,62 %	20,36 %
Br + HBr.....	41,24 »	40,98 »
Hele Brommængden.....	61,86 »	61,80 »

Noget højere Overbromid kunde ikke dannes. Selv om jeg tilsatte mere end dobbelt saa meget Brom (jeg tilsatte indtil 6 Atomer), fremkom der dog altid den samme Forbindelse med 2 Bromatomer (smlgn. β Cinchonidindibromidforbindelsen).

Dette samme Perbromid dannedes ogsaa i ikke ubetydelig Mængde, naar jeg lod Alkaloidet opløst i 80% Eddikesyre henstaa blandet med Brom i Eddikesyre af samme Styrke. Det synes saaledes heller ikke, at et Perbromid med mindre end 2 Molekuler Brombrinte lader sig danne af dette Alkaloid.

Ved at henstaa i Exsikkatoren over Svovlsyre i en Maaned tabte Krystallerne ikke i Vægt.

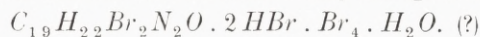
Naar Alkaloidet fremstilledes af Forbindelsen ved Reduktion med Svovlsyrtingvand og Fældning med Ammoniak, viste det alle α Cinchonidindibromidets Reaktionen og gav navnlig med Salpetersyre de lange Naale af Nitratet.

¹⁾ Overbromider af Chinaalkaloider. K. D. V. S. Skr. 6. R. nat. og math. Afd. IX. Pag. 268.

²⁾ Ibid. Pag. 255.

³⁾ Fres. Zeitschr. 1. Pag. 240.

β Cinchonidindibromidbromhydratperbromid.



Naar jeg opløste β Cinchonidindibromid i Brombrinte og 80 % holdig Eddikesyre og derpaa tilsatte et rigeligt Overskud af Brom (o: 6 Atomer) til den noget opvarmede Vædske, dannedes der en amorf tjæreagtig Udskilning; men nogen Tid efter begyndte der at danne sig Krystaller. Efter et Par Dages Forløb slemmede jeg Krystallerne fra det amorf Bundfald, der nu var blevet fast. Derpaa opvarmedes dette med Vædsken, indtil det var opløst, hvorpaa Opløsningen hældtes sammen med Krystallerne, og snart efter udskiltes nu det Hele som rødbrune prismatiske Søjler. De udvaskedes først med Iseddike og derpaa med Æther, som slet ikke opløste noget, i hvert Fald farvedes den ikke.

Friere Brom: 0,4152 Gram opløstes i jodkaliumholdig Vinaand. Brugt 17,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3 = 0,1376$ Gram $Br = 33,14$ %.

Friere Brom + Brombrinte: 0,3859 Gram behandlede som angivet under α Perbromidet. Bromsølv mængden svarede til 0,1953 Gram $Br = 50,61$ %.

Da det synes, som om Forbindelsen indeholder lidt brombrintesurt Salt, fremstillede jeg en ny Portion ved lidt efter lidt at hælde Alkaloidet opløst i 60° varm Iseddike i lidt mere end den beregnede Mængde Brombrinte og et stort Overskud af Brom i 80 % holdig Eddikesyre. Forbindelsen blev, naar Afkølingen foregik langsomt, snart smukt krystallinsk.

Friere Brom:

- I. 0,5504 Gram taget i Arbejde. Brugt 23,0 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3 = 33,43$ %.
 II. 0,343 " " i " " 14,4 " $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3 = 33,59$ %.

Friere Brom + Brombrinte: Af 0,5116 Gram fik jeg Bromsølv svarende til 0,2571 Gram $Br = 50,25$ %.

Hele Brommængden (efter Carius' Methode):

- I. 0,2168 Gram taget i Arb. Fundet Bromsølv svarende til 0,1449 Gram Brom = 66,9 %.
 II. 0,2366 " " i " " " " 0,1581 " " = 66,82 %.

Vand: Ved Henstand over Svovlsyre tabte 1 Gram 2,1 %. Beregnet for 1 H_2O : 1,92 %.

	Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_4 \cdot H_2O$.	Fundet: I Portion.	II Portion.
Friere Brom	33,54 %	33,14 %	I 33,43, II 33,59 %
" " + HBr	50,31 "	50,61 "	50,25 "
Hele Brommængden	67,08 "		I 66,9, II 66,82 "

Naar Alkaloidet fremstilledes ved Reduktion med Svovlsyrlingvand og Fældning med Ammoniak, dannede det med Salpetersyre de rhombiske Blade af β Cinchonidindibromidets Nitrat, ligesom ogsaa dets Udseende svarede til selve β Alkaloidet.

Naar jeg pr. Molekule af β Cinchonidindibromid opløst i Iseddike under svag Opvarmning satte 2 Molekuler Brombrinte og derpaa 2 Atomer Brom, fældedes et amorft Overbromid, men ved Henstand blev dette efterhaanden krystallinsk og dannede smukke store, gule Krystalgrupper. Under Mikroskopet viste disse sig at bestaa af Blade, næsten kvadratiske.

Naar Alkaloidet opløst i Iseddike blev hældt ned i Brombrinte og Brom, begge i ringe Overskud og opløste i svagt opvarmet Iseddike, blev det Hele snart krystallinsk, naar jeg tilsatte nogle Krystaller af Forbindelsen.

Det viste sig imidlertid, at Krystallerne havde en ganske anden Sammensætning end den sædvanlige: Alkaloid $\cdot 2 HBr \cdot Br_2$, hvorfor jeg antager, at her foreligger en Blanding enten med et saadant Overbromid — eller med det ovenfor beskrevne med 4 Bromatomer — med Alkaloidets Bromhydrat. Gentagne Forsøg førte til lignende, om end noget varierende, Resultater. Tog jeg en større Brommængde, dannedes det ovenfor beskrevne Perbromid med 4 Bromatomer.

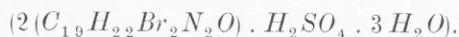
I en Portion, 0,4682 Gram, bestemtes friere Brom. Hertil brugt 8,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ Opl. = 13,84 % Br.

I 0,5789 Gram fandtes friere Brom + Brombrinte svarende til 0,1991 Gram Br = 34,75 %.

I en anden Portion fandtes i 0,3965 Gram: friere Brom svarende til 6,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ Opl. = 13,31 % Br.

Forhold til Svovlsyre.

Begge Alkaloider danne med et Ækivalent Svovlsyre tungt opløselige Sulfater, der let opløses i fortyndet Svovlsyre under Dannelse af let opløselige sure Salte (Disulfater); men dryppes der nu til en saadan Opløsning stærk Svovlsyre, kommer der for β Forbindelsens Vedkommende et stort krystallinsk Bundfald af et Tetrasulfat, hvilket ikke sker for α Forbindelsens Vedkommende, hvis Tetrasulfat ikke er tungt opløseligt. Hvis Alkaloiderne udrøres med koncentreret Svovlsyre, og Blandingen henstaar 1 Dags Tid, dannes Sulfonsyrer, der ere uopløselige i Vand, men let opløselige i Natron. De danne Salte med Baser, saaledes med Baryt, men ere endnu Alkaloider og danne vel krystalliserende Salte med Syrer. Nitrat, Tetrasulfat og Bromhydrat ere tungt opløselige for α Forbindelsens Vedkommende, medens β Sulfonsyrens ere let opløselige.

α Cinchonidindibromidsulfat.

Dette Salt fremstillede jeg ved at opløse Alkaloidet i en rigelig Mængde Vand og den beregnede Mængde normal Svovlsyre under Kogning. Efter Filtration i Varmtvands-tragt udkrystalliserede Saltet i lange Naale eller Prismer. Efter at Vædsken var suget godt fra og efter Udvaskning, lufttørredes det. Det havde da et lignende Udseende som Chininsulfat.

Ved 110° tabte det 4,71 % i Vægt og holdt sig herved ganske hvidt. Det tørre Salt opløstes i Vand, Alkaloidet udfældedes med Ammoniak, og i Filtratet bestemtes Svovlsyren ved Fældning med Chlorbaryum.

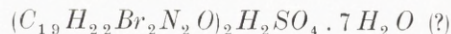
1,0353 Gram afgav 0,0493 Gram Vand = 4,71 %.

” ” gav 0,2274 ” $BaSO_4$ = 0,0956 Gram H_2SO_4 = 9,24 %.

Saltet, der var forvittret, har i denne lufttørrede Tilstand indeholdt 3 Vandmolekuler.

Beregnet for $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2H_2SO_4 \cdot 3H_2O$.	Fundet.
Vand 5,09 %	4,71 %
Svovlsyre (H_2SO_4) 9,24 %	9,23 %

Saltet er yderst tungt opløseligt i koldt Vand. Derimod opløses det meget let i Vand under Tilsætning af fortyndet Svovlsyre, idet der dannes et surt Salt, et Disulfat.

β Cinchonidindibromidsulfat.

Saltet fremstilles som *α* Forbindelsen.

Det krystalliserer i grenede, afstumpede Naale. Det er tungt opløseligt i koldt Vand, men ikke saa tungt opløseligt som *α* Forbindelsen. En væsentlig Forskel fra denne Forbindelse viser det, naar det opvarmes til 100 à 105°. Det bliver da brunt og indeholder nu en betydelig mindre Mængde Svovlsyre end før Tørringen. Naar jeg nemlig opløste det saaledes tørrede Salt i Vand, fældede Alkaloidet med kulsurt Natron og i Filtratet bestemte Svovlsyren, var der kun en ringe Del af den oprindelige Mængde tilstede heri, Hovedmængden havde omsat sig med Alkaloidet, som det syntes til den Pag. 343 omtalte Sulfonsyre. Alkaloidets Opløsning i Saltsyre gav ikke Bundfald med Chlorbaryum, men efter Smeltning med Salpeter og kulsurt Natron gav Reaktionsproduktet et stort Bundfald dermed.

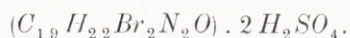
Over Svovlsyre i Vacuum afgav 1,0893 Gram 0,0835 Gram Vand = 8,58 %.

Den samme Stofmængde gav 0,2236 Gram $BaSO_4$ svarende til 0,0940 Gram H_2SO_4 = 8,63 %.

Et Salt af Formlen $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ indeholder 11,13 % H_2SO_4 . Det er da rimeligt, at Saltet over Svovlsyre ikke har afgivet hele Vandmængden, men kun de 5 Mol., hvilket vilde give et Vægttab af omtrent 8 %.

Beregnet for $(C_{19}H_{22}Br_2N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$.	Fundet.
Vand ($5H_2O$: 8,21 %) 11,13 %	8,58 %
Svovlsyre (H_2SO_4) 8,65 "	8,63 "

β Cinchonidindibromidtetrasulfat.



β Cinchonidindibromid, der let opløses i et mindre Overskud af fortyndet Svovlsyre, danner, naar der til en saadan Opløsning sættes en større Mængde Svovlsyre, et tungt opløseligt Sulfat, der krystalliserer i tynde, farveløse, seksidede rhombiske Blade. Efter stærk Afsugning og efter at Krystallerne vare tørrede ved at presses mellem Filtrerpapir, analyseredes de.

De afgav ikke Vand ved 105° .

1,0917 Gram gav 0,7930 Gram $BaSO_4$ svarende til 0,3330 Gram $H_2SO_4 = 30,50$ %.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2H_2SO_4$: 30,17 % H_2SO_4 .

Til Filtratet fra det fældede Baryumsulfat sattes fortyndet Salpetersyre; efter Henstand udkrystalliserede β Cinchonidindibromidnitrat, let kendeligt under Mikroskopet.

α Cinchonidindibromid gav derimod ikke noget krystallinsk Bundfald af et Tetrasulfat med et rigeligt Svovlsyreoverskud.

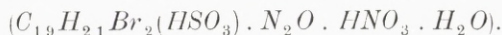
α Cinchonidindibromidsulfonsyre.

Naar α Cinchonidindibromid udrøres med sin 4-dobbelte Vægt koncentreret Svovlsyre, opløses det til en brunlig tykflydende Vædske. Denne lod jeg henstaa i 24 Timer i lukket Flaske og udhældte den derpaa i en større Mængde Vand. Herved stivnede det Hele til en grødagtig Masse; men efter nogen Tids Forløb trak Bundfaldet sig sammen og bestod da af store, lange, retvinklede Tavler, medens det først udskilte vel var krystallinsk, men bestod af ganske smaa Naale.

Da Vædsken var suget fra Bundfaldet, undergik dette ved at udrøres med Vand en mærkelig Forandring; det optog nemlig Vand, saaledes at det Hele stivnede til en fast krystallinsk Masse bestaaende helt igennem af meget lange, tynde Naale, som lignede Traade indfiltrede i hverandre. Ved Alkaloidets Henstand med den koncentrerede Svovlsyre var der kun dannet et meget ringe Spor af Brombrinte.

Det dannede Sulfat (Tetrasulfat?) opløstes let i et lille Overskud af Natron. Af denne Opløsning udskiltes der ved Overskud af Brombrinte eller Salpetersyre tungt opløselige Salte. Ved Kogning med vinaandig Kali fraspaltedes Brombrinte; men selv efter flere Timers Kogning dannedes der kun et Spor af Svovlsyre. Heller ikke ved Kogning med en vandig Kaliopløsning fandt der nogen Svovlsyredannelse Sted, hvorimod dette skete i rigelig Grad ved Kogning af Nitraten opløst i den netop nødvendige Mængde Ammoniakvand. Forbindelsen opløses nemlig ogsaa let i Ammoniakvand og i kulsure Alkalier. Ved Kogningen med vandig Ammoniak udskiltes der i Begyndelsen en Del af det uforandrede tungt opløselige Nitrat. Ikke desto mindre dannedes der dog af 0,97 Gram 0,238 Gram $BaSO_4$ svarende til 0,1001 Gram Svovlsyre (H_2SO_4). Dette udgør over $\frac{2}{3}$ af det for den afvejede Stofmængde beregnede. Under Kogningen fraspaltedes Brombrinte i rigelig Mængde, og Opløsningen antog en intensiv rød Farve. Da Forbindelsen, som senere (Pag. 343) skal omtales, meget let hydrolyseres ved Behandlingen med Brombrinte under Gendannelse af det oprindelige Alkaloid, α Cinchonidindibromid, antager jeg, at der her foreligger en Sulfonsyre. Sulfonsyrer af Cinchonidinet og de andre Chinaalkaloider ere fremstillede af Hesse¹⁾.

α Cinchonidindibromidsulfonsyrenitrat.



Det ovenfor omtalte tungt opløselige Nitrat opløstes i Natron, fældedes med Salpetersyre, genopløstes i Natron, fældedes paa ny med Salpetersyre, og dette gentoges, til Præparatet var svovlsyrefrit.

0,9725 Gram tabte ved 110° 0,0408 Gram = 4,09 % Vand (?).

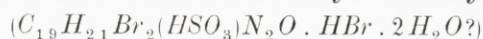
0,2946 Gram behandlede efter Carius' Methode, og i Opløsningen af Reaktionsproduktet bestemtes, efter Filtration fra det dannede Bromsølv, Svovlsyren, idet Overskud af Sølv først blev fældet med Saltsyre, Salpetersyren fjernet ved Inddampning o. s. v.

Det dannede $BaSO_4$ vejede 0,1136 Gram = 0,0477 Gram H_2SO_4 .

Beregnet for $C_{19}H_{21}Br_2(HSO_3)N_2O \cdot HNO_3 \cdot H_2O$.	Fundet.
Vand 2,93 %	4,19 %
Svovlsyre (H_2SO_4) 15,93 "	16,18 "
Brom 26,02 "	26,61 "

¹⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. B. 267. Pag. 142.

α Cinchonidindibromidsulfonsyrebromhydrat.



Forbindelsen dannedes ved at opløse Sulfatet i Natron og ved at fælde med Brombrinte. Det udskiltes da tilsyneladende i Oktaedrer. Naar jeg imidlertid kogte dette Bromhydrat med Vand, hvori det kun tildels opløstes, udkrystalliserede det i lange Prismer eller Plader, tilsyneladende kvadratiske; men naar dette omkrystalliserede Salt atter opløstes i Natron og paa ny blev fældet med Brombrinte, dannede det atter Oktaedrer. Det af Natronopløsningen fældede Bromhydrat var næsten frit for Natron. 1 Gram efterlod ved Glødning kun 2,8 Milligram Rest.

1,036 Gram lufttørret Substans afvejedes til Best. af Brombrinte. Største Delen af Alkaloidet (Sulfonsyren) fjernedes ved Fældning med Salpetersyre. I Filtratet bestemtes *HBr* ved Fældning med *AgNO₃*.

Det dannede Bromsølv svarede til 0,1246 Gram *Br* = 12,57 %.

Hele Brommængden og Svovlsyremængden bestemtes i 0,2462 Gram Substans efter Carius' Methode som angivet Pg. 342.

Det dannede Bromsølv svarede til 0,0888 Gram *Br* = 36,07 %.

Det dannede Baryumsulfat svarede til 0,0390 Gram *H₂SO₄* = 15,8 %.

1,0097 Gram tabte ved 105° 0,0449 Gram = 4,45 % Vand.

	Beregnet for $C_{19}H_{21}Br_2(HSO_3)N_2O \cdot HBr \cdot 1\frac{1}{2}H_2O + 2H_2O$.	Fundet.
Brom (som Brombrinte)	12,46 % 12,29 %	12,03 %
Hele Brommængden	37,38 " 36,87 "	36,1 "
Svovlsyre (<i>H₂SO₄</i>)	15,26 " 15,05 "	15,8 "
Vand	4,21 " 5,53 "	4,45 "

Naar jeg opvarmede α Cinchonidindibromidsulfonsyrebromhydrat med 80 % holdig Eddikesyre, Brombrinte og Brom, gik det Hele i Opløsning, og ved Afkøling udkrystalliserede det tidligere omtalte (Pg. 337) Perbromid af α Cinchonidindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$ i kvadratiske Plader. Dette viste sig dels ved Analysen af Krystallerne, der kun indeholdt et Spor af Svovlsyre (*H₂SO₃*) og i S sammensætningen svarede til Perbromidets Formel (0,494 Gram brugte efter Tilsætning af vinaandig Jodkalium 12,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. *Na₂S₂O₃* Opløsning til Affarvning: Beregnet 12,7 Ccm.), dels ogsaa ved, at Filtratet indeholdt rigtig Svovlsyre. Det viser sig altsaa, at Alkaloidet ved denne Behandling med Brombrinte og Brom endogsaa meget let gendannes.

Koenigs og Comstock¹⁾ udtale for den tilsvarende Cinchoninforbindelses Vedkommende, at den ved Ophedning med Brombrinte i tilsmeltet Rør spaltes, saaledes at Cin-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. Pg. 2855.

chonindibromid og Svovlsyre gendannes, og heraf drage de den Slutning, at Forbindelsen maa være en Æthersvovlsyre; men da den tilsvarende her beskrevne Cinchonidinforbindelse hverken paavirkes ved Behandling med vandig eller vinaandig Kali, maa jeg anse den for at være en Sulfonsyre. —

Med Hensyn til dens Egenskab af Syre, da har jeg fremstillet et Barytsalt, der krystalliserede i smukke Naale, temmelig tungt opløselige i Vand, lettere opløselige i Vinaand.

β Cinchonidindibromidsulfonsyre.

Denne Forbindelse fremstillede jeg ligeledes ved at lade Alkaloidet henstaa et Døgn med koncentreret Svovlsyre. Den er uopløselig eller tungt opløselig i Vand, men let opløselig i frie og kulsure Alkalier og i Ammoniakvand; men den adskiller sig fra α Forbindelsen ved ikke at danne et tungt opløseligt Nitrat eller Bromhydrat.

Mærkeligt er det, at en saadan Forbindelse dannes i rigelig Mængde, naar β Cinchonidindibromidsulfat i længere Tid udsættes for en Varme paa noget over 100°.

Cinchonindibromid.

W. Koenigs og Comstock¹⁾ angive, at Cinchonindibromid, som de fremstillede ved Bromering af Cinchonin i en Blanding af Chloroform og Vinaand, maa bestaa af 2 Isomere. Den ene af disse, hvis Bromhydrat var det tungest opløselige, og som de kaldte α Cinchonindibromid, udkrystalliserede af Chloroform (3 Dele) og Vinaand (1 Del) med 1 Vandmolekule, medens den anden Forbindelse, β Cinchonindibromid, hvis Bromhydrat var lettere opløseligt, krystalliserede vandfri. Begge forholde sig iøvrigt tilsyneladende ens over for Syrer og Alkalier. Navnlig give begge ved længe varende Kogning med vinaandigt Kali det samme Dehydrocinchonin, der smelter ved 202—203°. Da Koenigs og Comstock ikke senere har taget Spørgsmaalet op til nærmere Undersøgelse²⁾, har jeg fremstillet de 2 Forbindelser og forskellige af deres Salte, og mine Resultater bekræfte K. og C.s Antagelse.

Fremstillingen har jeg foretaget ved Bromering i 80 % Eddikesyre, som angivet i min forrige oftere nævnte Afhandling (om Bromderivater af Chinaalkaloiderne). Det udkrystalliserede Bromhydrat af α Forbindelsen bestod af lange prismatiske Naale. Det tilsvarende Alkaloid krystalliserede af Vand i Rosetter bestaaende af smaa Blade (ofte tydeligt seksidede). Nitrattet dannede linseformede Krystaller, meget lignende Natriumantimonat. Bromhydratet rensedes ved gentagen Omkrystallisation.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. Pg. 2516.

²⁾ Se dog Pg. 347.

Filtratet fra α Bromhydratet fældedes med Ammoniak. Alkaloidet opløstes i Brombrinte, og Bromhydratet rensedes ved Omkrystallisation. Det dannede smaa klare Krystaller, tilsyneladende Oktaedrer. Selve Alkaloidet fældedes af vandig Vædske amorft som smaa runde Korn, i hvilke der i hvert Tilfælde kun for enkeltes Vedkommende sporedes en utydelig Krystallisation. Nitraten viste sig som lange smalle for Enderne kløftede Tavler. Ved en Præparation fik jeg af 100 Gram Cinchonin 90 Gram af α Forbindelsen, 65 af β Forbindelsen, ved en anden af samme Mængde Cinchonin 80 Gram af α Forbindelsen og 50 af β Forbindelsen. Disse Tal ere beregnede efter Mængden af det dannede Bromhydrat, før det blev omkrystalliseret. Jeg opgiver dem derfor med alt muligt Forbehold, men det synes dog herefter, som om Forbindelserne ikke dannes i lige store Mængder.

Smeltepunktsbestemmelser.

Smeltepunkterne kunde ikke bestemmes nøjagtigt, da begge Forbindelser ligesom Cinchonidindibromiderne bleve sværtede før Smeltningen.

Drejningsevnen.

α Cinchonindibromid. 2,045 Gram opløst i 100 Ccm. Blanding af 2 Maal Chloroform og 1 Maal Vinaand (96 %) gav for $t = 17^\circ$, $l = 2$ en Drejning af $+ 7,34 : (a)_D = + 179,4$.

β Cinchonindibromid. 1,000 Gram opløst i lige saa meget af samme Blanding gav ved samme Temperatur og samme Rørlængde, som angivet for α Forbindelsen, en Drejning af $+ 2,15^\circ : (a)_D = + 107,5$.

Forhold til Vinaand.

α Cinchonindibromid forandredes ikke væsentligt ved Kogning med Vinaand, men udkrystalliserede deraf i rhombiske Pyramider med 1 Mol. Krystalvand efter Koenigs og Comstocks Angivelse¹⁾.

β Cinchonindibromid forholdt sig omtrent som β Cinchonidindibromid ved Kogning med Vinaand. Det krystalliserede vandfrit deraf i concentrisk ordnede Naale²⁾ og var meget tungt opløseligt deri; men efter en Times Kogning begyndte den ovenstaaende Vædske at blive grøn, og lidt efter lidt gik alt i Opløsning. Næste Dag var der udskilt en stor Mængde rent β Cinchonindibromid. Filtratet, der var græsgrønt, kogtes yderligere i flere Timer. Det blev herved endnu mørkere grønt og efterlod ved Inddampning en grøn,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25 (1892). Pg. 1540.

²⁾ Samme Steds angive K. & C., at β Forbindelsen krystalliserer vandfrit i lancetformede Smaablade, ofte forenede til stjerneformede Grupper.

amorf, tjæreagtig Masse, der reagerede ubetydeligt sur. Denne grønne Masse opløstes i saa lidt varmt Vand som muligt, tilsattes lidt fortyndet Natronlud i Overskud og gav hermed et stort hvidt krystallinsk Bundfald. En lille Prøve af dette Bundfald opløstes meget let i Salpetersyre, det indeholder altsaa intet uforandret Dibromid. Hovedportionen omkrystalliseredes gentagne Gange. Det saa da ganske ud som Monobromcinchonin og havde dettes Smeltepunkt 225° — 226° , idet Forbindelsen under Smeltningen blev brun. Filtratet fra det ved Natron fremkomne Bundfald var nu brunt, det indeholdt en betydelig Mængde Brombrinte og gav med Vand et tjæreagtigt Bundfald, hvoraf der yderligere lod sig fremstille en ret betydelig Mængde Monobromcinchonin. Den Proces, der er foregaaet ved Kogning med Vinaanden, maa jeg — ligesom for Cinchonidindibromidets Vedkommende — anse for at være den, at en Del af Alkaloidet har virket som Base og foranlediget en Fraspaltning af 1 Molekule Brombrinte fra andre Molekuler. Resultatet har da været en Dannelse af Monobromcinchoninbromhydrat, der er forblevet i Opløsningen, og en Udkrystallisation af uomdannet Cinchonindibromid, der — som nævnt ovenfor — er meget tungt opløseligt i Vinaand. At der her ogsaa — ligesom for Cinchonidindibromidets Vedkommende — er foregaaet andre Reaktionen, viser Dannelsen af det grønne Stof, som jeg intet ved om, og ligeledes har jeg fundet, at den Mængde Brombrinte, der dannes ved lang Tids Kogning, betydeligt kan overstige Halvdelen af, hvad der svarer til hele den tilstedeværende Mængde af Dibromid. I et Forsøg har jeg endogsaa ved meget lang Tids Kogning faaet dannet 28 % Brombrinte, medens Dibromid kun indeholder lidt over 35 %.

Forhold til vinaandigt Kali.

Som tidligere omtalt, har jeg ved mine Forsøg fundet Koenigs og Comstocks Angivelse, at baade α og β Cinchonindibromid danne et og samme Dehydrocinchonin¹⁾, bekræftet. Yderligere vil det af det følgende fremgaa, at begge Dibromider ved en lemfældig, kortvarig Behandling med vinaandigt Kali danne det af mig tidligere beskrevne Monobromcinchonin, at de altsaa begge ved Fraspaltning af 1 Molekule Brombrinte danne en og samme Forbindelse.

Monobromcinchonin fremstillet af α Cinchonindibromid var vandfrit, Smp. var 225 — 226° . — 2,0728 Gram opløstes i 100 Ccm. Chloroformvinaand; $l = 2$. $t = 17^{\circ}$. Drejningen var da $+7,90$, $(\alpha)_D = +190,5$.

Monobromcinchonin fremstillet af β Cinchonindibromid var ligeledes vandfrit og viste ganske samme Smeltepunkt som det af α Dibromid fremstillede.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. Pg. 2516.

2,0712 Gram opløstes i 100 Ccm. Chloroformvinaand. Med samme Rørlængde og ved samme Temperatur, som brugtes ved ovennævnte Bestemmelse af α Dibromidets Monobromforbindelse, var Drejningen $+7,92^\circ$. (α)_D er da $= +191,1$. — Tallene ere (for α og β) ganske de samme og afvige ikke mere fra det af mig tidligere fundne Tal, 185,7, end Forsøgsfejl kunne være Skyld i.

De to Dibromider give da ikke alene et og samme Dehydrocinchonin, men ogsaa et og samme Monobromcinchonin ved Behandling med vinaandigt Kali.

Koenigs og Comstock fremsatte deres Iagttagelse om, at der maa eksistere to isomere Cinchonindibromider, med Forbehold¹⁾. Forbindelserne adskille sig fra hinanden ved, at α Forbindelsen krystalliserer med 1 Molekule Vand, β derimod krystalliserer vandfri. Men «iøvrigt ligne de hinanden saa meget i deres Forhold til indifferente Opløsningsmidler, Syrer og Alkalier, at man maa lade det henstaa, om de ere forskellige Stoffer eller ej». Nitrater og Bromhydrater ere saaledes for begges Vedkommende tungt opløselige, om end β Bromhydratet synes lettere opløseligt.

De udtale endvidere, at hvis det skulde bekræfte sig, at der virkelig eksisterer 2 Forbindelser, da maa Cinchoninets Molekule indeholde 2 dobbelte Bindinger. I en senere Afhandling²⁾ vise de, at hverken α eller β Dibromidet formaar at addere Brombrinte, hverken ved lang Tids Henstand med rygende Brombrintesyre — mættet ved $\div 17^\circ$ — eller ved Opvarmning i tilsmeltet Rør. Iøvrigt omtale de her kun Forbindelsernes tidligere nævnte Forskelligheder og deres Krystallisationsforhold uden at fremføre noget nyt om dem.

Af det her følgende vil det fremgaa, at der virkelig eksisterer et α og et β Cinchonindibromid, ligesom dette foran er vist for Cinchonidindibromid. Naar nu Koenigs og Comstock synes at mene, at dette ikke kan være Tilfældet, uden at Cinchoninets Molekule maa indeholde to dobbelte Bindinger, da tillader den af mig gjorte Iagttagelse, at α og β Cinchonindibromid danne et og samme Monobromcinchonin, en anden Opfattelse af dette Spørgsmaal, idet vi nu kunne forklare Isomerien i Overensstemmelse med Æthylendibromid og Æthylidendibromid, hvis Forskellighed maa bero paa, at de 2 Bromatomer i det ene Tilfælde ere bundne til et og samme, i det andet til hvert sit Kulstofatom.

Vilde vi skrive Cinchonin som en substitueret Æthylen, maa der ved Bromadditionen først dannes en til Æthylenbromid svarende Forbindelse. Nu afgiver β Cinchonindibromid let Brombrinte og danner Monobromcinchonin, og jeg har tidligere³⁾ vist, at dette allerede sker ved Fremstillingen — i det mindste ved den af mig benyttede. Det er da rimeligt, at det er β Forbindelsen, der dannes først, at den har Sammensætningen som

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. Pg. 2516.

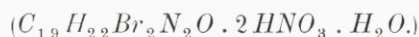
²⁾ " " " " " 25. (1892). Pg. 1540.

³⁾ K. D. V. Selsk. Skr. 6te R. nat. og math. Afdl. IX. 5. Pg. 279.

Æthylendibromid, og at den delvis spaltes under Dannelse af Brombrinte og Monobrom-cinchonin. Det vil nu ikke være urimeligt at tænke sig, at dette sidstnævnte Alkaloid atter samtidigt optager Elementerne af det fraspaltede Brombrintemolekule, men i omvendt Orden, saaledes at den bestandigere α Forbindelse dannes. Denne vil da have begge Bromatomerne bundne til et og samme Kulstofatom, og dens Sammensætning vil svare til Æthylidendibromidets.

Forhold til Salpetersyre.

α Cinchonindibromidnitrat.



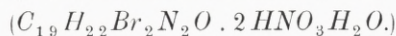
Dette Salt fremstillede jeg ved at opløse det af Bromhydratet udfældede Alkaloid i fortyndet Svovlsyre og ved derpaa at tilsætte Salpetersyre. Det fældedes da i klare Krystaller, der vare farveløse og naaleformede, ofte fjerformet ordnede, ofte ogsaa linseformede, mindende om Natriumantimonat. Saltet er tungt opløseligt i Vand og endnu tungere opløseligt i Salpetersyre, ret let opløseligt i kogende Vand. Det 2 Gange omkrystalliserede Salt analyseredes.

0,9889 Gram afgav ved i længere Tid at henstaa over Svovlsyre i Vacuum 0,0282 Gram = 2,85 % Vand.

1,0085 Gram opløstes i Vand, Opløsningen blev fældet med kulsurt Natron, og i Filtratet bestemtes Salpetersyren efter Ulsch's Methode. Til Filtreringen af det dannede Ammoniak brugtes 50 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre og 16,84 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthio-sulfatopløsning. Altsaa er 33,16 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. Syre mættet af den dannede Ammoniak. Dette svarer til 0,2089 Gram HNO_3 = 20,71 % HNO_3 .

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O.$		Fundet.
HNO_3	21,07 %	20,71 %
Vand.....	3,01 "	2,85 "

β Cinchonindibromidnitrat.



Saltet dannede lange, smalle og tynde Tavler, ofte kløftede (se Pg. 345).

Vandbestemmelse. 1,0179 Gram henstod over Svovlsyre i Vacuum i over en Maaned.

Det havde da afgivet: 0,0391 Gram = 3,84 % Vand. Nøjagtigt det samme Tab, som β Cinchonidindibromidnitrat led i Svovlsyreklokken (i Vacuum¹⁾). Ved derpaa at henstaa ved 110° tabte det yderligere 1,4 Milligram, idet det farvedes svagt gult.

¹⁾ Se Pg. 334.

*HNO*₃ Bestemmelse. 1,0007 Gram taget i Arb., Alkaloidet fældedes med *Na*₂*CO*₃. Filtratet concentr. til 25 Ccm., og heri bestemtes *HNO*₃ efter Ulsch's Methode. Brugt 40 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. *H*₂*SO*₄ og 7,36 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. *Na*₂*S*₂*O*₃. Altsaa 32,64 Ccm. Syre brugt til Mætning af *NH*₃ = 0,2056 Gram *HNO*₃ = 20,54 % *HNO*₃.

Beregnet for <i>C</i> ₁₉ <i>H</i> ₂₂ <i>Br</i> ₂ <i>N</i> ₂ <i>O</i> . 2 <i>HNO</i> ₃ . <i>H</i> ₂ <i>O</i> .		Fundet.
<i>HNO</i> ₃	21,07 %	20,54 %
Vand	3,01 "	3,84 "

Forhold til Brombrinte.

α Cinchonindibromidbromhydrat.



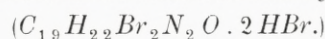
Dette Salt blev, som omtalt, vundet direkte ved Bromering af Cinchonin opløst i Brombrinte og stærk Eddikesyre. Efter 2 Gange at være omkrystalliseret var det rent. Selvfølgelig kan det faas ved at opløse selve Alkaloidet, *β* Cinchonindibromid, i Vand og Brombrinte.

Saltet er tungt opløseligt i koldt Vand, meget lettere, men dog ikke særlig let, opløseligt i kogende Vand. Det krystalliserer i lange Naale eller tilspidsede Prismer og er hvidt.

Saltet er vandfrit. Ved i flere Timer at tørres ved 110° tabte det ikke i Vægt.

1,215 Gram gav ved Fældning med *AgNO*₃ i salpetersur Vædske, efter at Alkaloidet forud var udfældet med *Na*₂*CO*₃, *AgBr* svarende til 0,3165 Gram *Br* (som *HBr*) = 26,08 %. Beregnet 25,97 %.

β Cinchonindibromidbromhydrat.

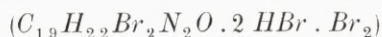


Dette Salt, der dannes ved at opløse Alkaloidet i et Overskud af Brombrinte og Vand, udkrystalliserer i tætte smaa Krystaller, der se ud som Oktaedrer. Saltet var gulligt og dannede ofte temmelig store halvkugleformede Krystalgrupper. Det var vandfrit og tabte ikke i Vægt ved 105°.

1,0076 Gram gav (efter at Alkaloidet var fældet med *Na*₂*CO*₃) 0,2642 Gram *Br* (som *HBr*) = 26,22 % *Br*. — Beregnet 25,97 %.

Forhold til Brombrinte og Brom.

α Cinchonindibromidbromhydratperbromid



fremstilledes ved, at Alkaloidet opløst i Iseddike blev hældt (c. 60° varm) i et Overskud af Brom og 50 % holdig Brombrinte i Iseddike. Tilsætningen maa ske langsomt, saa der i

Varmen slet ikke finder nogen amorf (halvflydende) Udskilning Sted. Snart efter begyndte Forbindelsen at udkrystallisere, idet der afkøledes meget langsomt og under stadig Omrystning. Næste Dag var der dannet et stort krystallinsk Bundfald. En Smule var dog amorft, men det klæbede fast ved Kolbens Bund, saaledes at Krystallerne let kunde frahældes med Vædsken. Iøvrigt gik dette amorge Bundfald efter nogle Dages Henstand med Vædsken fuldstændigt over i den krystallinske Form. Efter Udvaskning, først med Iseddike, derpaa med Æther, dannede Forbindelsen et gult, kornet Pulver, der under Mikroskopet viste sig at bestaa af smaa gule Naale eller Prismer.

Friere Brom.

Til 0,5641 Gram brugt 14,1 Ccm. $Na_2S_2O_3$ ($1/10$ n.) = 20,00 %.

Friere Brom + HBr.

0,5832 Gram gav Bromsølv svarende til 0,2368 Gram Br = 40,6 % Br + HBr (beregnet som Br).

Hele Brommængden.

0,2055 Gram behandlede efter Carius' Methode.

Fundet AgBr svarende til 0,1256 Gram Br = 61,1 % Br.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$.	Fundet.
Friere Br 20,62 %	20,00 %
Friere Br + HBr 41,24 » (beregnet som Br)	40,60 »
Hele Br Mængde 61,86 »	61,1 »

Mængden af friere Brom er lidt for lav. Forbindelsen har altsaa indeholdt lidt Bromhydrat. De to andre Bestemmelser passe nøjagtigt hermed, idet de nemlig begge afvige lige saa meget fra det beregnede som første Bestemmelse.

Noget højere Perbromid syntes ikke at kunne dannes. Ved at hælde Alkaloidopløsning i Brombrinte i Iseddike, som ovenfor beskrevet, men med Anvendelse af den dobbelte Brommængde, udskiltes et halvflydende Bundfald, der først efter lang Tids Henstand stivnede under Dannelse af ovennævnte Perbromid med 2 Atomer Brom. Ved efter Reduktion med Svovlsyrling at fælde Alkaloidet viste dette sig krystallinsk som α Cinchonindibromid og dannede dettes Nitrat og Bromhydrat.

β Cinchonindibromidbromhydratperbromid kunde jeg ikke fremstille. Ved at behandle Alkaloidet med Brombrinte og Brom, som angivet under α Forbindelsen, fik jeg en halvflydende Udskilning, som ikke selv efter flere Maaneders Forløb stivnede, men naar jeg dannede Alkaloidet deraf, viste dette sig amorft som β Forbindelsen, og gav med HNO_3 β Nitrat og med HBr β Bromhydrat.

Forhold til Svovlsyre.

Med fortyndet Svovlsyre gav lige Ækvivalenter af begge Alkaloider tungt opløselige Monosulfater, der let opløstes i mere Svovlsyre; med et større Overskud deraf dannede ingen af dem tungt opløseligt Tetrasulfat. Ved at udrøres med koncentreret Svovlsyre danne de Forbindelser, der efter Koenigs og Comstocks Mening skulde være svovlsure Ætherarter¹⁾. Disse Forbindelser har jeg ikke undersøgt. Se iøvrigt Pg. 339 o. flg.

Forbindelser med Blytetrachlorid.

Friedrich²⁾ har fremstillet Ammoniumblytetrachlorid og fundet dets Sammensætning: $(NH_4)_2PbCl_6$. Wells³⁾ har bekræftet dette og tillige fremstillet de tilsvarende Kalium, Rubidium og Cæsiumsalte: K_2PbCl_6 , Rb_2PbCl_6 og Cs_2PbCl_6 . Af tilsvarende Alkaloidsalte er der kun fremstillet nogle faa af Pyridinbaserne og Chinolin af A. Classen og Zahorsky⁴⁾. Chinolinsaltet havde Sammensætningen $PbCl_4(C_9H_7N.HCl)_2$, medens Pyridinsaltets Sammensætning angives: $2PbCl_4 \cdot 5(C_5H_5NHCl)$, hvilken Formel svarer til den, Forfatterne havde fundet for Ammoniumdobbelttsaltet, og som efter Friedrich og efter Wells er urigtig. Pyridinsaltets er da tvivlsom. Ligeledes ser Formlen af Goebbels⁵⁾ $3PbCl_4 \cdot 7(C_6H_7NHCl)$ noget mærkelig ud og stemmer ikke med Lutidinsaltet, som han fandt: $2(C_7H_9NHCl)PbCl_4$. For de naturlige Alkaloiders Vedkommende er, saavidt mig bekendt, ikke fremstillet Salte med Blytetrachlorid, endskønt disse Salte som svarende til Platinchloriddobbelttsaltene maa antages at være tungtopløselige. Vanskeligheden ved at fremstille dem ligger i, at Blytetrachlorid for let afgiver Chlor, som da virker paa Alkaloidet.

Skal man da fremstille disse Forbindelser, maa man sætte Blytetrachloridopløsningen i stærk Saltsyre (ved at overhælde frisk fædet og udvasket Chlorbly med koncentreret Saltsyre og indlede Chlor) til en stærk saltsur Opløsning af Alkaloidets Chlorhydrat. Opløsningen maa være stærkt saltsur, da Vand dekomponerer Forbindelserne. Ved at gaa frem paa denne Maade vil man kunne passe, at Blytetrachloridet stadigt er i Underskud, og naar Alkaloiddobbelttsaltet er tilstrækkelig tungt opløseligt, saa det tilsatte Blytetrachlorid straks fjernes, kunde der være Mulighed for deres Dannelse.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. Pg. 1595.

²⁾ " " " " " " 26. Pg. 1434.

³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 4. Pg. 335.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 4. Pg. 100.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. Pg. 1434.

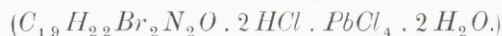
Jeg har kun forsøgt at fremstille Forbindelserne af de tre Chinaalkaloider, Chinin, Cinchonin og Cinchonidin, og i Virkeligheden fik jeg ogsaa ved at gaa frem paa denne Maade i alle 3 Tilfælde gule, krystallinske Bundfald. Chininforbindelsen var straks amorf, men kort efter blev den krystallinsk og af livlig gul Farve. Samtidigt begyndte den aabenbart at dekomponeres, idet der udskiltes Chlorbly; men Opløsningen lugtede ikke af Chlor, Alkaloidet har altsaa optaget det virksomme Chlor. Ved hurtigst muligt at filtrere og suge Vædsken fra Krystallerne, udvaske disse med stærk Saltsyre og tørre dem paa en porøs Lerplade, fik jeg Forbindelsen som et livlig gult Bundfald, der imidlertid ikke var rent, men indeholdt Chlorblykrystaller.

Cinchonidinforbindelsen var af svag, gul Farve og bestod af smaa Prismer. Den syntes ikke at forandres ved at henstaa et Par Timer i Fældningsvædsken; men under Tørringen paa en porøs Lerplade omdannedes den og trak sig sammen til en klæbrig, gul, amorf Masse, der ikke var til at behandle.

Cinchonin gav et livlig gult, smukt krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet saa ensartet ud, som Rosetter af koncentrisk ordnede Naale. Alkaloidet var ligesom i de 2 andre Tilfælde taget i ringe Overskud. Bundfaldet forandrede sig ikke synligt ved Tørringen; men da jeg analyserede det, viste det sig at indeholde Chlorbly, medens Alkaloidet paa den anden Side var chloreret og havde optaget 14,6 % Chlor.

Den Vanskelighed, der her viser sig, Chlorets Indvirkning paa Alkaloidet, vil ikke komme i Betragtning for Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter. Og i Virkeligheden er det da ogsaa lykkedes mig for disse Alkaloiders Vedkommende at fremstille Forbindelser med Blytetrachlorid i ren Tilstand.

α Cinchonidindibromidchlorhydratblytetrachlorid.



Da Chlorhydratet af dette Alkaloid er meget tungtopløseligt, maatte Forbindelsen med Blytetrachlorid fremstilles i en stærkt fortyndet Opløsning, og da disse Forbindelser alle spaltes af Vand under Dannelse af Blyoverilte, maatte der for at forhindre en saadan Spaltning være rigelig Saltsyre tilstede. Jeg opløste 6 Gram af Alkaloidet i $1\frac{1}{2}$ Litr. c. 8 % holdig Saltsyre, og til denne Opløsning sattes nu lidt efter lidt den beregnede, eller snarere lidt mindre end den beregnede, Mængde Blytetrachlorid. (For at kende Mængden af det anvendte Blytetrachlorid gik jeg ud fra en vejet Mængde Blyoverilte, som ved 0° lidt efter lidt blev sat til stærk Saltsyre. Den ringe Mængde Chlorbly, der udskiltes, fik jeg opløst ved paafølgende Tilledning af Chlor. Vædsken afhældtes senere fra et ubetydeligt afsat Bundfald). Der udskiltes da et lysegult krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet helt igennem havde et ensartet Udseende og bestod af smaa, svagt gule Søjler. Efter kort

Tids Henstand frahældtes, frafiltreredes og frasugedes Opløsningen, Krystallerne udvaskedes med c. 30 % holdig Saltsyre og tørredes paa en porøs Lerplade. Præparatet lugtede ikke af Chlor; men, som rimeligt er, kan det ikke tørres paa Filtrerpapir. Dette viste sig tydeligt ved, at Præparatet blev hvidt, hvor det berørte Papiret.

Analytiske Metoder.

Til Bestemmelse af Bly behandlede jeg Forbindelsen med yderst fortyndet svovlsyrningholdigt Vand, idet jeg slutteligt opvarmede meget svagt, indtil Bundfaldet var ganske hvidt. Der tilsattes en rigelig Mængde Svovlsyre og derpaa 1 Rf. Vinaand. Det samlede Rumfang af Vædsken udgjorde omtrent 300 Ccm.; Blandingen maa nemlig være stærkt fortyndet, for at der ikke skal fældes Alkaloidsalt sammen med Blyulfatet. Næste Dag samledes Blyulfatet, udvaskedes fuldstændigt med Vinaand og behandlede videre efter de analytiske Regler.

I Filtratet herfra kan Chlorbrinten ikke bestemmes; thi ved Vinaandens Bortdampning (efter at Syrens er mættet) vil der spaltes Brombrinte fra Alkaloidet. Der maa tages en ny Portion i Arbejde, som — efter fuldstændig Sønderdeling med svovlsyrningholdigt Vand og lidt Svovlsyre, og efter at Blyulfatet er frafiltreret — fældes med Ammoniak. Naar det herved fældede Alkaloid er fraskilt, Filtratet syret med Salpetersyre, og der er tilsat lidt $K_2Cr_2O_7$ for at ilte Svovlsyrningoverskud, fældes Chlorbrinten med Sølvnitrat.

Jeg har dog ogsaa til Kontrol dekomponeret Forbindelsen med Svovlbrintevand i rigelig Fortyndingsgrad. Den videre Behandling af Svovlblyet gav samme Resultat som den ovennævnte Methode; men Chlorbrintebestemmelsen var lidt lavere her, da det, som bekendt, næppe er muligt at faa Svovlblyet ganske chlorbrintefrit¹⁾.

Det friere (løse bundne) Chlor bestemte jeg efter Bunsens Methode²⁾. Den afvejede Stofmængde rystedes i en med Kulsyre fyldt og med Glasprop lukket Flaske med en afmaalt Mængde meget fortyndet Svovlsyrningvand. Efter fuldendt Reduktion fortyndede jeg med luftfrit Vand, hvortil der var sat lidt Stivelsevand, og Svovlsyrningoverskud bestemtes ved Titration med $\frac{1}{10}$ norm. Jodopløsning. Titration med Natriumthiosulfat lod sig ikke anvende, hverken efter Tilsætning af en vinaandig eller efter Tilsætning af en vandig Jodkaliumopløsning. Heller ikke kan det ved Spaltning med Vand dannede Blyoverilte tjene til denne Bestemmelse; thi selv ved Tilsætning af kulsurt Natron indeholder Bundfaldet lavere Iiter af Blyet.

Endelig har jeg bestemt den samlede Mængde af Halogener i Forbindelsen efter Carius' Methode eller ved Glødning med kulsurt Natron o. s. v. Ved fra Resultatet at trække

¹⁾ Fresenius. Kvantit. chem. Analyse. 6te Aufl. I. Pg. 314

²⁾ Liebig's Ann. 86. Pg. 265.

den paa ovennævnte Maade fundne Mængde Chlorsølv, der maatte svare til den benyttede Stofmængde, fik jeg som Differens den i Alkaloidet værende Brommængde, og derigennem lod Alkaloidmængden sig beregne.

Til Bestemmelse af Blylte toges 1,0357 Gram i Arbejde. Fundet 0,3447 Gram $PbSO_4 = 0,2536$ Gram $PbO = 24,48\%$ PbO .

Til Bestemmelse af HCl toges 0,5191 Gram i Arbejde. Fundet Chlorsølv svarende til 0,12113 Gram $Cl = 23,33\%$ Cl .

Til Bestemmelse af «friere Chlor» toges 0,523 Gram. Hertil brugtes 25 Ccm. Svovlsyrlingvand svarende til 18,45 $\frac{1}{10}$ norm. og ved Tilbagetitrering 6,78 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jodopløsning. Altsaa er 18,45 — 6,78 = 11,67 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyrling brugt af det friere Chlor = 0,04143 Gram $Cl = 7,92\%$ friere Chlor.

Vand bestemtes ved, at Forbindelsen hensattes over Svovlsyre til konstant Vægt. 1,0635 Gram tabte kun 0,0186 = 1,75%; det er dog ikke sikkert, at Forbindelsen taber alt Vand herved.

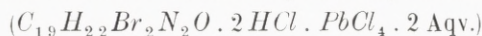
Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2H_2O$.	Fundet.
Cl 23,35 %	23,33 %
PbO 24,45 »	24,48 »
Friere Cl 7,78 »	7,92 »
Br -Alkaloidet 17,54 »	17,20 »
Vand 3,9 »	?

Af 0,4614 Gram Stof fik jeg, efter Glødning med kulsurt Natron, og efter at Op-løsningen var syret med Salpetersyre og opvarmet forsigtigt i nogen Tid, 0,6212 Gram $AgCl + AgBr$. Da ifg. Cl Bestemmelsen 0,4350 Gram heraf maa være Chlorsølv, er Resten eller 0,1862 Gram Bromsølv, hvilket svarer til 0,0723 Gram Br eller til 17,20 %.

Jeg undersøgte det af Forbindelsen frigjorte Alkaloid. Det viste sig lige overfor Salpetersyre og — opløst i Eddikesyre — lige overfor Brombrinte og Brom at være det uforandrede α Cinchonidindibromid.

β Cinchonidindibromidchlorhydratblytetrachlorid fremstillede jeg paa samme Maade. Det var et amorft Bundfald, der ikke ved Henstand blev krystallinsk. Det lykkedes mig ikke at faa det i ren Tilstand.

α Cinchonidindibromidchlorhydratblytetrachlorid.



Denne Forbindelse fremstillede jeg ganske paa samme Maade som α Cinchonidindibromidsaltet, altsaa ved lidt efter lidt at hælde Blytetrachloridopløsningen i et lille Overskud

af Cinchonindibromidchlorhydratet. Dette var opløst i 8 % holdig Saltsyre (6 Gram i c. 1500 Ccm.). Herved kom der en fyldig gul amorf Fældning, som meget snart trak sig sammen til et lille tungt, livlig gult Bundfald. Set under Mikroskopet bestod det nu af concentrisk ordnede Naale.

Det analyseredes paa samme Maade som α Cinchonindibromidforbindelsen (Pg. 354).

Til Bestemmelse af friere Chlor toges 0,5588 Gram i Arbejde. Der blev tilsat 25 Ccm. Svovlsyrlingvand svarende til 18,45 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal. Ved Tilbagetitreringen brugtes 6,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Jodopløsning: $18,45 - 6,3 = 12,15$ Ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Svovlsyrling brugt af Chloret = 0,04313 Gram friere Chlor = 7,71 %.

Til Bestemmelse af hele Chlormængden toges 0,5139 Gram i Arbejde. Fundet Chlorsølv svarende til 0,1187 Gram Cl = 23,1 %.

Til Blybestemmelsen toges 1,0641 Gram. Heraf fik jeg 0,3502 Gram Blyulfat = 0,2577 Gram PbO = 24,22 % PbO .

1,0246 Gram table ved Henstand over Svovlsyre i Vacuum 0,0109 Gram = 1,06 %.

Den samlede Haloidmængde bestemte jeg her efter Carius' Methode. 0,226 Gram gav 0,3036 Gram $AgBr + AgCl$. Da ifg. Bestemmelsen af hele Chlormængden 0,226 Gram indeholde Chlor svarende til 0,2110 Gram $AgCl$, er det af samme Stofmængde erholdte $AgBr$: $0,3036 - 0,2110 = 0,0926$ Gram $AgBr$. Dette svarer til 0,0394 Gram Br = 17,43 %.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot PbCl_4 \cdot 2Aq.$	Fundet.	
Virksomt Chlor.	7,78 %	7,71 %
Hele Chlormængden.	23,35 "	23,10 "
Blyilte (PbO)	24,45 "	24,22 "
Brom i Alkaloidet.	17,54 "	17,43 "

β Cinchonindibromidchlorhydratblytetrachlorid.

Ved at behandle β Cinchonindibromid opløst i Saltsyre ganske paa samme Maade med Blytetrachlorid fik jeg et amorft gult Bundfald, som ved Henstand ikke blev krystalinsk, og som ved Analysen viste sig ikke at være rent, om end Bly- og Chlormængden ogsaa her forholdt sig som 1 Atom af det første til 5 af det sidste.

A. Classen og Zahorsky¹⁾ fandt, at det af dem fremstillede Blytetrachloridchinolinchlorhydrat med Bromkalium (eller Jodkalium) omsatte sig under Dannelse af en paa tilsvarende Maade sammensat Brom- (eller Jod-) Forbindelse.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 4. Pg. 100.

Naar jeg overhældte det frisk fældede α Cinchonidindibromidchlorhydratblytetrachlorid med en stærk Bromkaliumopløsning, omsatte det sig øjensynligt. Det antog en stærkere gul Farve — omtrent som Svovlkadmium, medens Chlorforbindelsen er svovlgul — og under Mikroskopet viste det sig som ensartede, tilsyneladende kvadratiske, gule Smaa-blade eller Søjler. Imidlertid viste det dannede Produkt ikke samme Forhold over for Vand som Chlorforbindelsen, der spaltedes under Udskilning af Blyoverilte. Der gik kun Bly i Opløsning som $PbBr_2$, kun et Spor af frit Brom og slet intet af Alkaloidet. Dette synes at tyde paa, at Forbindelsen, hvis den overhovedet eksisterer, omsætter sig med Vand under Dannelse af Perbromidet af Alkaloidet, hvilken Forbindelse jo ogsaa er gulfarvet, og som under Mikroskopet vel kunde se ud som de nævnte Krystaller.

Jeg forsøgte at fremstille Forbindelsen direkte og fik ved følgende Fremgangsmaade et helt igennem krystallinsk Bundfald, der ganske saa ud som det, jeg havde faaet ved Omsætning mellem den tilsvarende Chlorforbindelse og Bromkalium.

5 Gram β Cinchonidindibromid opløstes i 500 Ccm. 35 % holdig Eddikesyre. Den beregnede Mængde $PbBr_2$ + noget mere end den beregnede Mængde Brom opløstes ligeledes i 35 % holdig Eddikesyre og i et rigeligt Overskud af Brombrinte, og til denne Opløsning blev nu Alkaloidopløsningen sat lidt efter lidt. Ved de mange Analyser, jeg foretog af det dannede Produkt, svarede Brombestemmelserne ganske vist til Formlen $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot PbBr_4$; men Blymængden var i de forskellige Portioner varierende og altid for lav. Dette viser, at Forbindelsen har været blandet med Overbromidet, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$; thi i denne Forbindelse er Brommængden (friere $Br + HBr$) omtrent den samme som i det ventede Blytetrabromiddobbelt salt, nemlig i første 41,24 %, i sidste 41,99 %.

I en Portion fremstillet paa denne Maade fandt jeg

40,38 % Brom (Brombrinte + virksomt Brom) og
16,81 % Blyilte.

I en anden Portion fremstillet paa samme Maade

39,3 % Brom.
13,5 % Blyilte.

I en tredje Portion fremstillet ved Omsætning mellem Chlorforbindelsen og en stærk Bromkaliumopløsning fandt jeg

40,21 % Brom.
15,76 % Blyilte.

Den for Forbindelsen $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot PbBr_4$ beregnede Mængde Blyilte er 19,5 %.

Manganichloridchlorhydratforbindelser.

Neuman¹⁾ har først fremstillet Kaliumchlorid- og Ammoniumchloriddobbeltssalte af Manganichlorid af Formlen $2KCl \cdot MnCl_3$. Senere har C. E. Rice²⁾ fremstillet de samme Forbindelser paa samme Maade, nemlig ved til en Opløsning af Manganoverilte i koncentreret Saltsyre at sætte Alkalichloridet. I Aaret 1900 har R. J. Meyer og H. Best³⁾ faaet disse og andre Forbindelser enten ved at opløse højere Manganilte i vinaandig Saltsyre og ved derpaa at tilsætte det chlorbrintesure Salt af Basen, eller ved at anvende Iseddike og Permanganat, hvilket sidste blev delvis reduceret ved passende Opvarmning af Blandingen, hvorpaa luftformig Chlorbrinte indledes, og det chlorbrintesure Salt tilsættes. Efter den sidste Fremgangsmaade have Forfatterne endogsaa fremstillet Mangantetrachloridchlorkalium og af Filtratet fra det udkrystalliserede Salt Mangantrichloridpyridinchlorhydrat og den tilsvarende Chinolinforbindelse. Denne sidste fremstilledes ogsaa direkte af Calciumpermanganat og Iseddike, medens den ikke som Pyridinforbindelsen kunde faas af højere Manganilte og vinaandig Saltsyre. Disse to Forbindelser ere — saavidt mig bekendt — de eneste hidtil fremstillede Dobbeltsforbindelser mellem Manganichlorid og organiske Basers Chlorhydrater. Efter hvad Forfatterne angive, afgive de let Chlor og reduceres under Dannelse af Manganochlorid, navnlig er Chinolinforbindelsen ubestandig, og af den er der ikke anført nogen Analyse.

For at fremstille de tilsvarende Forbindelser af Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter har jeg enten udrørt Manganoveriltehydrat med Iseddike, tilsat Alkaloidet opløst i samme Syre og nu lidt efter lidt tildryppet den beregnede Mængde 40 % holdig Saltsyre eller indledet Chlorbrinteluft.

Ifg. O. T. Christensens Afhandling «Om Manganiforbindelser»⁴⁾ maatte det anses for rimeligt, at den sikreste Maade til Fremstilling af disse i Iseddike yderst tungtopløselige Forbindelser maatte være at blande Alkaloidacetatet med Manganiacetat, begge opløste i Iseddike, og derpaa fælde med Saltsyre.

Da dette syntes at bekræfte sig, idet de af R. J. Meyer og H. Best angivne Fremgangsmaader af forskellige Grunde ikke eller vanskeligt lode sig anvende, og da Manganiacetat efter de af O. T. Christensen givne Metoder let faas rent og i større Mængder, gik jeg over til udelukkende at bruge denne Fremgangsmaade. Saafremt jeg kunde anvende 40 % holdig Saltsyre, tilsatte jeg denne lidt efter lidt til Blandingen af Acetaterne i Iseddike og brugte lidt mindre end den beregnede Mængde, for at ikke et Saltsyreoverskud

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 1894. Pg. 489.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1898. 73. Pg. 258.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 22. 1900. Pg. 169.

⁴⁾ K. D. V. Selskabs Oversigter. 1900. Pg. 423.

skulde give Anledning til Dannelsen af de meget tungtopløselige Chlorhydrater af disse Alkaloider. Naar Forbindelsen hydrolyseredes herved, maatte jeg indlede luftformig Chlorbrinte, og jeg fortsatte da Tilledningen, indtil Kolbeindholdet var blevet ganske grønt.

Til Analyse af Forbindelserne anvendte jeg følgende Metoder: Den afvejede Stofmængde opløstes i meget fortyndet Svovlsyrlingvand. Til Opløsningen satte jeg derpaa Salpetersyre og henstillede den til næste Dag; herved udkrystalliserede største Delen af Alkaloidet som det tungtopløselige Nitrat. Filtrat + Udvaskningsvand herfra fældede jeg med kulsurt Natron. I Bundfaldet bestemtes Mangan. Herved var der at iagttage, at den tilbageblevne Mængde af det bromholdige Alkaloid bevirkede Dannelsen af lidt Manganobromid. Glødningsresten kan derfor ikke ligefrem vejes, men maa genopløses i Saltsyre, fældes med kulsurt Natron o. s. v. efter almindelige analytiske Regler.

I Filtratet fra Alkaloidet og Manganocarbonatet bestemtes Saltsyren, efter Overmætning med Salpetersyre, ved Fældning med Sølvnitrat.

Bestemmelsen af friere Chlor voldte Vanskeligheder. Jeg gik frem paa følgende Maade. Den pulveriserede, afvejede Stofmængde (c. 0,5 Gram) overhældtes i Flaske med Glasprop med en vandig Jodkaliumopløsning. Efter Henstand og Omrystning tilsattes lidt Saltsyre og noget mere end 1 Vol. Vinaand; herved gik Overjodiderne i Opløsning, og Jodet titreredes med Natriumthiosulfat.

Hele Haloidmængden (Cl + Brom fra Alkaloidet) har jeg bestemt efter Carius' Methode. Da jeg ved at subtrahere Chlormængden, der jo særskilt er bestemt, kan finde Bromindholdet, har jeg herigennem ogsaa fundet Alkaloidmængden.

α Cinchonidindibromidechlorhydratmanganichlorid.



Forbindelsen dannedes af Manganiacetat og *α* Cinchonidindibromid opløste i Iseddike ved Fældning med 40 % holdig Saltsyre. Det først fremkomne grønne amorf Bundfald blev snart krystallinsk. Bundfaldet samledes endnu samme Dag ved Filtration gennem Glasuld. Moderluden frasugedes godt, og Bundfaldet vaskedes med Iseddike, hvorpaa det tørredes paa en porøs Lerplade. Under Mikroskopet viste det sig at bestaa af temmelig store, grønne Krystaller. Ved Tilsætning af Vand blev Forbindelsen straks brun under Udskillelse af højere Manganiliter. Ved Tilsætning af Jodkalium og Saltsyre udskiltes Overjodid, der opløstes i Vinaand, idet denne farvedes stærkt af Jod. Af 5,5 Gram Alkaloid fik jeg 7,2 Gram af Forbindelsen, næsten det beregnede Udbytte.

Bestemmelse af virksomt Chlor. 0,5075 Gram taget i Arbejde. Brugt 6,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ til det ved Jodkalium og Vinaand frigjorte Jod = 0,02269 Gram Cl = 4,47 %.

Hele Chlormængden I. 0,767 Gram afvejet. Heraf fik jeg Chlorsølv svarende til 0,18472 Gram $Cl = 24,08\%$. II. 0,7612 Gram Stof gav Chlorsølv svarende til 0,4832 Gram $Cl = 24,06\%$.

Mangan bestemtes i samme Portion; fundet 0,0826 Gram $Mn_3O_4 = 0,0595$ Gram $Mn = 7,75\%$.

Hele Haloidmængden. 0,2400 Gram behandlet efter Carius' Methode. Heraf fik jeg 0,362 Gram $AgCl + AgBr$. Ifølge ovenstaaende Bestemmelse af Chloret indeholder 0,240 Gram af Forbindelsen saa meget Chlor, som svarer til 0,2353 Gram $AgCl$. Differensen mellem disse Tal, 0,1267 Gram, er da det i Bundfaldet værende Bromsølv svarende til 0,0539 Gram Brom $= 22,46\%$.

Disse Tal, der indbyrdes stemme overens, give tilsammen et for lavt Tal. Det synes da som om Forbindelsen er vandholdig. Tallene passe med et Vandindhold af to Molekuler; men dette har det ikke været mig muligt at bestemme, da Forbindelsen meget let afgiver Chlor, hvad der allerede sker ved almindelig Temperatur, og navnlig meget let i Sollyset. Det kan neppe undgaas, at der under Tørringen ved selve Præparationen tabes Chlor. Den fundne Mængde af aktivt Chlor er da ogsaa for lav, men da der ved denne Bestemmelse paa det nærmeste mangler lige saa meget som ved Bestemmelsen af hele Chlormængden, maa jeg antage det ad jodometrisk Vej fundne Resultat for at være rigtigt.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot MnCl_3 \cdot 2H_2O$.	Fundet.
Virksomt Chlor 4,90 %	4,47 %
Hele Chlormængden 24,50 %	I. 24,08 % II. 24,06 %
Brom 22,08 %	22,46 %
Mangan 7,73 %	7,75 %
Vand	?

β Cinchonidindibromidmanganichlorid.

$(C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot MnCl_3 \cdot Aqv.)$

Saltet fremstilledes som α Forbindelsen med den Forskel, at der benyttedes luftformig Chlorbrinte til Fældningen. Det danner et grønt Pulver, lysere end α Forbindelsen. Under Mikroskopet viser det sig som grønne, grenede eller koncentrisk ordnede Smaakrystaller. Forbindelsen er endnu mere ubestendig end α Forbindelsen; den afgiver, navnlig i Lyset, let Chlor.

I den analyserede Prøve kunde jeg desværre paa Grund af Omstændighederne først faa «virksomt Chlor» bestemt nogle Dage efter at Mangan- og «hele Chlormængden» var funden. Der var da bortgaaet ikke ubetydeligt af det friere Chlor.

I 0,9617 Gram Stof fandtes 0,104 Gram $Mn_3O_4 = 0,0749$ Gram $Mn = 7,78$ % og Chlorsølv svarende til 0,2344 Gram Chlor = 24,37 %.

I 0,587 Gram fandtes virksomt Chlor svarende til 6,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfatopløsning = 0,02414 Gram $Cl = 4,1$ %.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot MnCl_3 \cdot 2Aqr.$	Fundet.
Virksomt Chlor	4,9 % 4,1 %
Hele Chlormængden . .	24,50 " 24,37 "
Mangan	7,73 " 7,78 "

Som det ses, stemme Tallene for Mangan og total Chlormængde med Forbindelsens Analyse, men Saltet er meget ubestandigt. Endogsaa naar det henstaar i lukket Glas (med Glasprop) afgiver det Chlor, hvis Lugt mærkes stærkt, naar Proppen tages af.

Baade α og β Cinchonindibromid gave, opløste i Iseddike, med Manganiacetat og luftformig Chlorbrinte grønne Bundfald. Disse vare amorfe og bleve ikke krystallinske ved Henstand. De vare begge yderst hygroskopiske og kunde ikke tørres i Luften, da de straks fløde hen til en sort-brun Vædske. De maatte da tørres i Exsiccator over Kalk; men her ved afgave de betydelige Mængder Chlor, saa det ikke var muligt at faa dem i nogenlunde ren Tilstand.

Ferrichloridchlorhydratforbindelser.

Dobbeltsalte af Kaliumchlorid og af Ammoniumchlorid med Ferrichlorid af Formlen $2RCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$ ¹⁾ have længe været kendte. I Aaret 1894²⁾ har P. T. Walden fremstillet en Række tilsvarende Chlorider og Bromider af Alkalimetallerne, ogsaa af Cæsium og Rubidium; disse havde almindeligvis Formlen som de af Fritsche fremstillede Ka og NH_4 Forbindelser; men 2 af dem, $CsFeCl_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ og $NH_4FeBr_4 \cdot 2H_2O$ havde dog en anden Sammensætning og svarede til Syren $HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$ ³⁾, der er fremstillet af Engel. Derimod er der, saavidt mig bekendt, kun fremstillet et Alkaloidchlorhydratferrichlorid, nemlig Chinolinforbindelsen, $C_9H_7N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, som Borsbach⁴⁾ fremstillede sammen med en Del andre Chinolinforbindelser.

Naar jeg til en Opløsning af Chinaalkaloidernes Dibromadditionsprodukter i fortyndet Saltsyre satte Jerntvechlor og derefter lidt efter lidt (draabevis) 40 % holdig Saltsyre, kom

¹⁾ Fritsche. Jahrb. f. prakt. Chem. 18. Pg. 483.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 7. 1894. Pg. 331.

³⁾ Compt. rendus. 104. 1708.

⁴⁾ Borsbach. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 23. Pg. 431.

der straks et amorph, gult Bundfald, der atter opløste sig ved Omrystning. Endvidere bemærkede jeg, at medens Opløsningen vel ved de først tilsatte Draaber Saltsyre blev lysere gul (ligesom en Jerntvechloropløsning bliver det), antog den snart ved fortsat Tilsætning en intensiv gul Farve. Naar der flere Gange var tilsat Saltsyre og Bundfaldet opløst ved Omrystning, kom der et Punkt, da det ikke længere opløstes, men udskiltes krystallinsk, og dette vedblev ved yderligere Saltsyretilsætning, saaledes at slutteligt næsten hele Alkaloidmængden var udskilt, naar man blot sørgede for at have Jerntvechlor tilstede i rigeligt Overskud. Ved at prøve samme Fremgangsmaade paa selve Chinaalkaloiderne viste det sig, at disse forholdt sig ganske paa samme Maade, og i det Hele taget har det vist sig, at alle de Alkaloider, jeg har prøvet, gjorde det samme, og at det saaledes er en almindelig Reaktion for Alkaloiderne, at deres Chlorhydrater danne Dobbeltalte med Ferrichlorid under Tilstedeværelse af tilstrækkelig Saltsyre. I Almindelighed ere disse Forbindelser gule, dog ere nogle anderledes farvede. Saaledes er Strychninforbindelsen rødbrun, Morfinforbindelsen brun og Brucinforbindelsen graabrun. Opløseligheden er meget forskellig; nogle som Cocainets Forbindelse fældes allerede før Tilsætning af stærk Saltsyre, andre som Morfinets fældes ikke uden ved Indledning af luftformig Chlorbrinte. Chinaalkaloidernes ere sammensatte efter den almindelige Formel: $\text{Alk. } 2\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$ og ere vandholdige. De andre svare til Formlen: $\text{Alk. HCl} \cdot \text{FeCl}_3$. S sammensætningen svarer da ganske til Guldchloriddobbeltaltens.

De tilsvarende Bromforbindelser eksistere ogsaa og fremstilles paa tilsvarende Maade. De ere som oftest smukt røde eller rødbrune, krystallinske Salte.

Analysen af Saltene frembyder ingen Vanskelighed. For de flestes Vedkommende har jeg bestemt Alkaloidmængden, og Methoden er her noget forskellig efter vedkommende Bases Opløselighedsforhold o. s. v. Jeg har altid kunnet konstatere, at Alkaloidet var uforandret; det havde uforandret Smeltepunkt og gav de sædvanlige Reaktionen.

Chininchlorhydratferrichlorid.



En Opløsning af Chinin i 15 %'s HCl (10 Gram i 50 Gram) blandedes med omtrent det dobbelte af den beregnede Mængde Jerntvechlor i 50 Gram Vand, og der tildryppedes, meget langsomt og under Omrystning, 40 % holdig Saltsyre, saaledes at Bundfaldet efter hver Tildrypning var opløst. Efter nogen Tids fortsat Behandling paa denne Maade begyndte Forbindelsen at udkrystallisere. Der tilsattes endnu yderligere meget langsomt og under Afbrydelser stærk Saltsyre, indtil der ikke udskiltes mere. Bundfaldet samledes da paa en Tragt uden andet Filter end en lille «Spids» af hærdet Papir. Derefter udvaskedes det paa Tragten, under kraftig Afsugning, med 30 %'s HCl , hvori det kun var lidt opløseligt, og slutteligt tørredes det paa en Plade af porøst Ler.

Forbindelsen dannede et svovlgult, krystallinsk Pulver, der let opløstes i Vand. Under Mikroskopet viste det sig at bestå af gule, sekssidede Søjler.

Saltsyre og Jern bestemtes i en og samme Portion paa følgende Maade: 0,7515 Gram Stof afvejedes og opløstes i Vand. Opløsningen blev fældet med Ammoniakvand, og i Filtratet bestemtes Saltsyre ved Fældning med Sølvnitrat i salpetersur Vædske. Fundet 0,9375 Gram $AgCl$ svarende til 0,2319 Gram $Cl = 30,85\%$.

Det fuldstændigt udvaskede Bundfald af Jernveiltehydrat og Chinin tørredes skarpt og glødedes forsigtigt, slutteligt i Luften, gennemvædedes med Salpetersyre og glødedes paa ny. Det dannede Fe_2O_3 vejede 0,1060 Gram $= 14,00\%$ Fe_2O_3 .

I en anden Portion, 1,2444 Gram, bestemtes Vandmængden ved 105° . Stoffet tabte 0,0345 Gram $= 2,77\%$ Vand.

Til den samme Portion, der var anvendt til Vandbestemmelsen og derefter opløst i lidt Vand, sattes rigeligt Natron, hvorpaa der flere Gange udrystedes med Æther. Ætheropløsningen indtørredes, og ved Vejning af den ved 100° tørrede Rest bestemtes Chininmængden. Resten vejede 0,701 Gram $= 56,33\%$ Chinin.

Beregnet for $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$.	Fundet.
Chlor 30,73 %	30,85 %
Fe_2O_3 13,85 "	14,00 "
Chinin 56,10 "	56,33 "
Vand 3,10 "	2,77 "

Cinchonidinchlorhydratferrichlorid.



Et gult storkrystallinsk Pulver, under Mikroskopet var det gule Søjler, skraat afskaarne. Udvaskeles med 30% holdig Saltsyre og behandleles i det Hele taget ganske som angivet ovenfor under Chininforbindelsen. Saltet syntes ikke at være forvittret, efter at det i længere Tid havde henligget til Tørring paa en porøs Lerplade, saa al Saltsyren var indtrukken i denne eller fordampet. Saltet kunde udvaskeles med Æther, hvori det kun var lidt opløseligt.

I 1,0404 Gram fandtes Saltsyre svarende til 1,3144 Gram $AgCl = 0,32516$ Gram $Cl = 31,25\%$, og 0,1470 Gr. $Fe_2O_3 = 14,12\%$.

I 1,0986 Gram fandtes ved 105° : 0,0722 Gram Vand $= 6,57\%$ og 0,559 Gram Alkaloid $= 50,9\%$. Dette bestemtes paa følgende Maade: Saltet henstod i længere Tid med et rigeligt Overskud af Ammoniakvand, samledes paa Filter og udvaskeles fuldstændigt. Resten, $Fe_2O_3 +$ Alkaloid, ekstraheredes i Soxhlets Apparat med Vinaand, og efter dennes

Afdampning (forsigtig) vejedes Resten. Hertil adderedes en lille Størrelse, som erholdtes ved at inddampe det ammoniakalske Filtrat til et lille Rf., tilsætte Ammoniak igen, frafiltrere, udvaske og veje det lille Bundfald. Uheldigvis tabtes lidt, idet Alkaloidet let giver Anledning til Sprøjtning, naar det udskilles. Bedst er det derfor at fælde Alkaloidet af den stærke vinaandige Opløsning med Vand og nu bortdampe Vinaand og Vand.

Alkaloidbestemmelsen gentaget paa samme Maade. Fundet: 0,9921 Gram gav 0,5203 Gram Alkaloid = 52,43 %. Alkaloidet smeltede ved 203—204°.

Beregnet for $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2H_2O$.	Fundet.
Fe_2O_3 14,15 %	14,12 %
Cl 31,38 %	31,25 %
Alkaloid 51,89 %	I. 50,9 % II. 52,43 %
Vand 6,37 %	6,57 %

Cinchoninchlorhydratferrichlorid.



Ved at behandles paa samme Maade som Chinin gav Cinchonin et gult krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viste sig som Buske (eller Vifter) af tilsyneladende retvinklede Krystaller. De opløstes i ret rigelig Mængde ved Udvaskningen med 30 %'s Saltsyre, ogsaa i Æther vare de ret opløselige, og herved flød de hen og klæbede sammen. Det synes, som om de indeholde Krystalvand, men ere forvittrende; thi det paa porøse Lerplader tørrede Salt indeholdt kun 1,71 % Vand, medens 1 Vandmolekule svarer til 3,28 %.

Saltet analyseredes som Chininforbindelsen (Pg. 362).

Til Bestemmelse af Fe_2O_3 og Chlor toges 1,061 Gram i Arbejde. Heraf fik jeg 1,4111 Gram $AgCl$ = 0,34908 Gram Cl = 32,90 % og 0,1601 Gram Fe_2O_3 = 15,09 %.

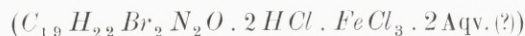
Alkaloidet bestemtes paa samme Maade som i Cinchonidinforbindelsen. I 1,03 Gram vandfrit Salt fandtes 0,5721 Gram Alkaloid = 55,54 %.

1,0478 Gram afgav ved 105°: 0,0179 Gram Vand, se ovenfor. Saltet saa ud til at være forvittret. Beregnet paa vandfrit Salt er Analysen:

Beregnet for vandfrit Salt.	Fundet i vandfrit Salt.
Cl 33,52 %	33,47 %
Fe_2O_3 15,11 %	15,26 %
Cinchonin 55,52 %	55,54 %

Efter Hesse (A. 205, Pg. 213) kan Smp. af Cinchonin variere fra 236—252°. Det af Forbindelsen vundne Cinchonin smeltede ved fra 236—240°.

α Cinchonidindibromidchlorhydratferrichlorid.

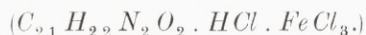


Fremstilledes ved at opløse Alkaloidet i fortyndet Eddikesyre, da Chlorhydratet er meget tungt opløseligt. Denne Opløsning i Eddikesyre lod sig imidlertid uden Udskilning blande med Ferrichloridopløsning, og ved successiv Tilsætning af 40 % holdig Saltsyre dannedes der nu et stort gult Bundfald bestaaende af lange buskede Naale.

I 0,6489 Gram fandtes I) ved 105°: 0,0295 Gram Vand = 4,54 %, II) 0,6482 Gram *AgCl* = 0,1603 Gram *Cl* = 24,70 %. Beregnet paa vandfrit Stof 25,87 % *Cl*, og III) 0,0742 Gram *Fe₂O₃* = 11,43 %. Beregnet paa vandfrit Stof 11,97 % *Fe₂O₃*.

Beregnet for $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$ (vandfr.).	Fundet (i vandfr. Stof).
<i>Cl</i> 25,74 %	25,87 %
<i>Fe₂O₃</i> 11,60 »	11,97 »
2 Mol. Vand. 4,96 »	4,54 »

Strychninchlorhydratferrichlorid.



Behandles som nævnt under Chinin, idet der dog maatte anvendes Opvarmning for at faa Strychninet opløst (10 Gram i 50 Ccm. 15 % holdig Saltsyre og 50 Gram Vand). Efter at Jernvechloret (20 Gram vandholdigt Salt) var tilsat, antog Opløsningen en mørkebrun Farve. Ved langsom Tilsætning af 40 % holdig Saltsyre dannedes et amorf Bundfald, der opløste sig under Omrystning og slutteligt gav Plads for et tungt, rødbrunt, kryst. Bundfald. Den ovenstaaende Vædske var nu kun svagt farvet.

Under Mikroskopet var Bundfaldet gulbrune Krystaller, tilsyneladende hexagonale, ofte Tvillingkrystaller.

1,0355 Gram gav 1,1148 Gram *AgCl* = 0,2758 Gram *Cl* = 26,63 % og 0,1557 Gram *Fe₂O₃* = 15,03 %.

1,079 Gram tabte ved 105° 2 Milligram. Stoffet er altsaa vandfrit. I samme Vægtmængde fandtes ved Fremgangsmaaden som angivet under Cinchonidinforbindelsen (Pg. 362) 0,4371 Gram Alkaloid = 62,78 %.

Beregnet for $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3$.	Fundet.
<i>Cl</i> 26,64 %	26,63 %
<i>Fe₂O₃</i> 15,02 »	15,03 »
Strychnin 62,66 »	62,78 »

Alkaloidet smeltede ved 265—267°, og er da uforandret Strychnin, hvis Smp. er 268° C.

Brucinchlorhydratferrichlorid.



Naar jeg til en saltsur Opløsning af Alkaloidet satte en stærk Jerntvechloropløsning, blev Vædsken sort-grøn. Ved Tilsætning af stærk Saltsyre kom der et gulligt, amorft Bundfald; men naar Vædsken opvarmedes svagt, gik dette ved Henstand over til et tungere graabrunt Bundfald, der snart — i Modsætning til det amorfte, voluminøse — satte sig til Bunds og i hvert Fald delvis var krystallinsk, dannende Sphærokrystaller.

1,0341 Gram Stof tabte ved 105° : 0,0597 Gram = 5,77 %.

Af disse 1,0341 Gram Stof fik jeg Chlorsølv svarende til 0,23585 Gram Cl = 22,80 % og 0,1352 Gram Fe_2O_3 = 13,07 %.

2 Mol. Vand svarer til et Tab af 5,72 %; men Stoffet var aabenbart ikke ganske rent; thi naar der til den vandige Opløsning sattes et Overskud af Ammoniakvand, var Filtratet farvet gult. De fundne Mængder af Fe_2O_3 og af Cl ere begge en Smule for høje.

Beregnet for $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot 2 Aqv.$	Fundet.
Cl 22,57 %	22,80 %
Fe_2O_3 12,72 %	13,07 %
Vand 5,72 %	5,77 %

Cocainchlorhydratferrichlorid.



Naar jeg blandede en stærk Opløsning af Alkaloidet i fortyndet Saltsyre med Jerntvechlor, kom der allerede Bundfald før Tilsætning af stærk Saltsyre. Dette Bundfald opløstes ved Tilsætning af den nødvendige Mængde Vand, og der blev nu tilsat 40 % holdig Saltsyre, hvorved Forbindelsen straks udskiltes krystallinsk. Efter Moderludens Frasugning og efter Udvaskning med 30 % holdig Saltsyre tørredes Saltet paa en porøs Lerplade. Det dannede da et lyst svovlgult, krystallinsk Pulver, der under Mikroskopet viste sig som lange, tynde, stumpet tilspidsede Krystaller.

Jernteveite og Chlor bestemtes som sædvanligt, Alkaloidet ved Udrystning med Æther efter Tilsætning af Natron. Alkaloidet tørredes i en tør Luftstrøm ved $c. 50^\circ$.

Ved Tørring til 105° afgav 1 Gram af Forbindelsen kun et Par Milligram, altsaa er Stoffet vandfrit.

1,0126 Gram	gav	1,1551 Gram	$AgCl$	=	0,2857 Gram	Cl	=	28,11 %.
»	»	»	0,1633	»	Fe_2O_3	=	16,10 %.	
0,8363	»	»	0,5061	»	Cocain	=	60,6 %.	

Beregnet for $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot FeCl_3$.	Fundet.
Cocain 60,36 0/0	60,6 0/0
Fe_2O_3 15,94 »	16,10 »
Cl 28,26 »	28,11 »

Det af anvendt Chlorhydrat fremstillede Alkaloid smeltede ved 95—96°. Det af Ferrichloriddobbelt saltet isolerede Alkaloid smeltede ligeledes ved 95—96°.

Morfinchlorhydratferrichlorid.



Naar jeg til en mættet Opløsning af Morfinchlorhydrat i Vand satte en stærk Jern-
tvechloropløsning og derpaa Saltsyre, kom der ikke noget Bundfald, kun forsvandt Blan-
dingens blaa-grønne Farve, idet den gik over til gul. Naar jeg derimod opløste Morfinet i
Eddikesyre — hvorved jeg kunde faa en langt stærkere Opløsning — derpaa blandede med
en stærk Opløsning af omtrent dobbelt saa meget Jerntvechlor som beregnet og nu ind-
ledede Chlorbrinteluft, kom der et brunt, tjæreagtigt Bundfald. Under Chlorbrinte-
tilledningen afkøledes Vædsken i koldt Vand, men den havde dog ofte en Temperatur af
40—50°, og ved denne Varmegrad begyndte Bundfaldet snart at blive krystallinsk. Det ud-
vaskedes med højst koncentreret Saltsyre, efter at Moderluden var suget godt fra, og tør-
redes paa porøs Lerplade.

Efter Tørring dannede det et brunt krystallinsk Pulver, under Mikroskopet viste
det sig at bestaa af buskede, brune Naale.

1,0456 Gram afgav ved at henstaa over Svovlsyre 0,0456 Gram = 4,36 0/0 Vand.

I 1,0028 Gram bestemtes Chlorbrinte og Jerntveilt.

Fundet Chlorsølv svarende til 0,28295 Gram Chlor = 28,22 0/0 og 0,1597 Gram Jern-
tveilt = 15,93 0/0.

Beregnet for $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$.	Fundet.
Chlor 28,28 0/0	28,22 0/0
Jerntveilt 15,94 »	15,93 »
Vand 3,58 »	4,36 »

Vandbestemmelsen er ganske vist for høj, om det nu ligger i, at Saltet har inde-
holdt lidt Fugtighed, eller der er gaaet lidt Chlorbrinte tabt ved Tørringen. Udregner man
Chlorbrinte- og Jerntveiltmængden for vandfrit Salt, udgør den henholdsvis 29,50 0/0 og
16,65 0/0, medens Theorien fordrer 29,34 0/0 Chlor og 16,53 0/0 Jerntveilt.

Hvis man ved Analysens Udførelse fælder den fortyndede, vandige Opløsning med
Ammoniak i Varmen, er Filtratet stærkt brunfarvet, uklart og indeholder største Delen af

Jern og Morfin. Opløser man derimod i ganske lidt Vand, udkrystalliserer en stor Del af Morfinet som Chlorhydrat, og den frafiltrerede Opløsning lader sig nu fælde med kulsurt Natron, saaledes at Filtratet kun bliver svagt farvet. Dette inddampedes nu med rigeligt Overskud af Carbonatet og glødedes svagt. Der udludedes med Vand og, efter at Opløsningen var blandet med Chlorbrinten fra det udkrystalliserede Morfinsalt, som var fældet for sig, bestemtes Chloret ved Sølvnitrat. Jernet bestemtes i de ved ovennævnte Fældninger fremkomne Bundfald ved Glødning, Opløsning i Saltsyre, Fældning med Ammoniak o. s. v.

Forbindelsen er let opløselig i Vand, med blaa Farve. Den bekendte Reaktion for Morfin, at dets Saltopløsninger farves blaa med lidt Jerntvechlorid, synes da at bero paa Dannelsen af Morfinchlorhydratferrichlorid. Som ovenfor omtalt, spaltedes Forbindelsen med lidt Vand, idet Chlorhydrat udkrystalliserede, medens en mindre Mængde af det gik i Opløsning sammen med alt Ferrichlorid. Det udskilte Salt svarede i et og alt til Morfinchlorhydrat. Det viste alle Morfinets Reaktionen, saa under Mikroskopet ud ganske som Morfin, og da jeg fremstillede det tilsvarende Alkaloid ved Fældning med Ammoniak og lidt Æther, fik jeg Krystaller, der saa ud som Morfin, og som ved Ophedning forholdt sig som dette. De blev brune ved over 200°s Varme og syntes at smelte ved omkring 240°.

Coffeinchlorhydratferrichlorid.



Fremstilledes som de foregaaende. Bundfaldet blev snart fuldstændig krystallinsk og viste sig under Mikroskopet som sekssidede korte Krystaller.

1,0527 Gram gav: 1,4844 Gram $AgCl$ = 0,3672 Gram Cl = 34,88 % og: 0,2059 Gram Fe_2O_3 = 19,56 %.

1,0179 Gram afgav ved 105°: 0,0436 Gram = 4,28 % Vand.

Forbindelsen decomponeredes ved at udrøres med Vand og et Overskud af $BaCO_3$, og efter Indtørring ekstraheredes med Chloroform i Soxhlets Apparat. Efter Chloroformens Fordampning og efter Opvarmning til 100° vejede Resten (fra den til Vandbest. anvendte Portion) 0,4913 Gram = 48,26 %. At Resultatet er for højt, maa ligge i, at Coffeinet ikke er rent; thi det opløstes ikke klart i kogende Vand, men gav en stærkt uklar Opløsning, der ikke lod sig filtrere. Vædsken klarede sig ikke ved Saltsyre, den indeholdt hverken Baryt eller Saltsyre. Rimeligvis skyldes Uklarheden lidt $BaSO_4$ dannet af Gibs fra Filterhætten og $BaCl_2$. Fejlen er imidlertid ikke særlig stor.

Coffeinbestemmelsen gentoges ved Indtørring med Kalkmælk og Ekstraktion i Soxhlets Apparat med Chloroform. 1,0046 Gram taget i Arbejde. Heri fundet 0,4735 Gram Coffein = 47,13 %. Alkaloidet smeltede ved 235°.

Beregnet for $C_8H_{10}N_4O_2.HCl, FeCl_3.H_2O.$	Fundet.
Cl 34,55 %	I. 34,88 %, II. 34,86 %
Fe_2O_3 19,46 %	19,56 %
Coffein 47,20 %	I. 48,26 %, II. 47,13 %
Vand 4,38 %	4,28 %

Pyridinchlorhydratferrichlorid.



Fremstilledes af Pyridin (Kahlbaum), der indeholdt (ifg. Opgivelse) højere Homologer. Resultaterne vise ogsaa, at saavel Jernmængden som Chlormængden ere fundne lidt for lave, men de stemme indbyrdes overens med Formlen, idet der for hvert Atom Jern findes nøjagtigt 4 Mol. HCl .

Det fremstilledes som de foregaaende Forbindelser, idet der dog tilsidst indlededes HCl Luft. Saltet dannede et livlig gult Bundfald bestaaende af 4-sidede tilspidsede Prismer. Det blev først ved Henstand fuldstændig krystallinsk.

0,8124 gav 0,2209 Gram $Fe_2O_3 = 27,19$ %.

0,8124 " 1,5869 Gram $AgCl = 0,3925$ Gram $Cl = 48,31$ %.

0,9763 Gram tabte ved 105° , idet det smeltede, men efter Afkøling atter stivnede til en gul krystallinsk Masse, 0,0251 Gram i Vægt = 2,57 %.

Beregnet for vandfrit Salt $C_5H_5N.HCl.FeCl_3.$	Fundet, omregnet paa vandfrit Salt.
Fe_2O_3 28,77 %	27,91 %
Cl 51,08 %	49,58 %

Af $\frac{Cl_4}{\frac{1}{2}Fe_2O_3} = \frac{49,58}{x}$ faas $x = 27,93$. Tallene passe altsaa indbyrdes. Naar de ere for lave, ligger det i, at Pyridinet indeholder højere Homologer. En anden Portion fældedes brudt ved Indledning af Saltsyreluft i Blandingen af $FeCl_3$ og Chlorhydratet af Alkaloidet. Det sidst fældede analyseredes, men Resultatet blev ligeledes for lavt.

Chinolinchlorhydratferrichlorid.



Ved Blanding af Chinolin opløst i fortyndet Saltsyre med et Overskud af en Jern-vechloropløsning og ved Tilsætning af concentreret Saltsyre kom der et stort gult, krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viste sig som lange tilspidsede Søjler, meget let opløselige i Vand.

0,8838 Gram gav 0,2145 Gram $Fe_2O_3 = 24,27\%$ og

— " 1,5348 " $AgCl = 0,3797$ Gram $Cl = 42,96\%$.

1,0384 Gram afgav ved 105° : 0,012 Gram = $1,15\%$. Forbindelsen antog herved en brun Farve. Et Molekule Vand vilde svare til $5,2\%$'s Tab. 1,7998 Gram hensattes i Exsiccatoren over Svovlsyre i Vacuum. Det tabte i c. 14 Dage 0,014 Gram = $0,77\%$.

Beregnet for vandfrit Salt.	Fundet, beregn. for vandfr. Salt (ifg. Henst. over Svovlsyre)
$Cl 43,23\%$	$43,29\%$
$Fe_2O_3 . . 24,39\%$	$24,45\%$

Ved at tørres i Vacuum blev Forbindelsen ikke brun, saaledes som ved Tørring under Opvarmning. Den vedblev at have Tilbøjelighed til at klæbe eller cindre sammen.

Det synes herefter at være en almindelig Regel, at Alkaloidernes Chlorhydrater danne i Saltsyre tungtopløselige Dobbeltsalte med Ferrichlorid. Da disse Forbindelser almindeligvis kunne skaffes vandfrie ved 100° 's Varme og da de i Reglen let faas rene og krystallinske, kunde de muligvis anvendes til Bestemmelse af Alkaloidernes Ækvivalenttal. Hertil synes de at egne sig, fordi saavel Chlor som Jern kunne bestemmes nøjagtigt og i smaa Mængder, hvis Jernet bestemmes ved Titring, men ogsaa fordi selve Alkaloidet let kan isoleres, og bestemmes direkte ved Ekstraktion i Soxhlets Apparat, med Æther, Chloroform eller Vinaand.

Det maa være mig tilladt her at bringe Carlsberg-Fondets Direktion min bedste Tak for den Understøttelse, som derfra er tilstaaet mig til dette Arbejdes Fremme.

A. Christensen.