

verbindung der Oxycinchomeronsäure unlöslich ist. Es enthält ein Molekül Wasser.

Die Bestimmungen ergaben:

		$C_{11}H_4Cd_2N_2O_8$
Cd	43.31	43.41.
		$C_{11}H_4Cd_2N_2O_8 + H_2O$
H ₂ O	12.14	12.24.

Folgende Zusammenstellung möge die Unterschiede der beiden Säuren besonders hervorheben.

	Oxycinchomeronsäure	Berberonsäure
Krystallsystem	prismatisch	triklin
Wassergehalt .	10.84 pCt. verwittert nicht	14.57 pCt. verwittert sehr bald
Kalksalz . . .	nur in blumenkohlartigen Krusten, die 25.3 pCt. H ₂ O enthalten	biegsame, feine Nadeln, welche 21.1 pCt. Wasser enthalten
Cadmiumsalz .	weisses, krystallinisches Pulver mit 12.2 pCt. H ₂ O durch essigsäures Kupfer schon in der Kälte fällbar	atlasglänzende Nadeln, enthalten 8.73 pCt. H ₂ O nur in der Hitze fällbar, beim Abkühlen tritt Lösung des gebildeten Niederschlags ein

Schwefelsaures Eisen färbt die Lösungen beider roth.

Ich will zum Schlusse noch hervorheben, dass das bemerkenswertheste Verhalten aller durch die Oxydation bisher aus den Alkaloiden erhaltenen, stickstoffhaltigen Säuren (mit Ausnahme der Chinol- und Cinchoninsäure, welche Chinolin geben) darin besteht, bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze Pyridin zu liefern. Offenbar wird man einen Einblick in die Natur dieser Säuren erst dann gewinnen können, wenn die Constitution der Pyridinbasen mehr aufgeheilt sein wird.

Zu diesem Behufe habe ich bereits eine Untersuchung dieser Letzteren und des sogenannten animalischen Theers auf breitester Basis begonnen, soweit sich nicht Ramsay dieses Gebiet vorbehalten hat.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

105. L. Barth u. J. Schreder: Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Phenol und die Synthese des Phloroglucins.
[Der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 6. Febr. 1879.]
(Eingegangen am 4. März 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als vor einigen Jahren der Eine von uns die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoesäure studirte, machte er die Beobachtung, dass bei dem Versuche, das Kali durch Natron zu substituiren, der Verlauf des Processes sich anders gestalte. Die Beobachtung

wurde damals nicht weiter verfolgt. Als wir nun vor kurzer Zeit die Produkte, welche das Phenol in der Kalischmelze liefert, näher untersucht hatten, lag der Gedanke nahe, zu erforschen, wie sich wohl bei dieser Reaction das Natron verhalten würde. Wir haben dieselbe ausgeführt; die dabei erhaltenen Resultate sind überraschend und haben auch für diesen Fall die verschiedene Wirkung von Kali und Natron eclatant dargelegt, wie sie ja auch bei anderen Versuchsreihen von Kolbe, Ost u. a. beobachtet wurde.

Schmilzt man Phenol mit der sechsfachen Menge käuflichen Natronhydrats ¹⁾, so bemerkt man, dass das gebildete Phenolnatrium lange Zeit auch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schichte auf dem geschmolzenen Natronhydrat schwimmt. Nach und nach jedoch beginnt ein leichtes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoff, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige, homogene Masse verwandelt. Nachdem dieses Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum schon einzusinken beginnt, entfernt man das Feuer. Man trägt die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein, und trennt eine in beträchtlicher Quantität sich ausscheidende, schwarze, krümelige Masse durch Filtration. Das wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Filtrat hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine syrupöse, in kurzer Zeit Krystalle ansetzende Masse. Ihr Gewicht betrug ca. 20 pCt. des angewendeten Phenols. Zur Entfernung etwa gebildeter Säuren wurde dieselbe mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt erwärmt. Neuerdings mit Aether ausgeschüttelt, ging fast alles in denselben über, und nur äusserst geringe Mengen von Barytsalzen blieben in der wässrigen Lösung. Diese war dunkelbraun gefärbt und wurde für sich, wie weiter unter angegeben, verarbeitet.

Die ätherische Lösung der Hauptprodukte, nach dem Abdestilliren des Aethers einige Tage der Ruhe überlassen, schied eine ziemlich reichliche Krystallisation ab, die mittelst der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die zuerst anschliessenden, tafelförmigen Krystalle waren mit einer geringen Menge feiner, flacher Nadeln durchsetzt, während die späteren Krystallisationen davon frei waren. Diese Nadeln konnten auch durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren nie ganz rein erhalten werden, und ihre Menge war überdies so gering, dass von einer näheren Untersuchung derselben abgesehen werden musste. Die Hauptmasse, welche in den genannten Tafeln und Blättchen krystallisirte, erwies sich als Phloroglucin. Alle physikalischen Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Körpers beweisen

¹⁾ Wir operirten in geräumigen Silberschalen und verwendeten zu jeder Schmelze 100 g Phenol.

dies aufs Vollständigste. Seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaviolett und die empfindlichen Reactionen, welche Wiesensky¹⁾ und in jüngster Zeit Wiesner²⁾ angegeben, zeigt er mit ausnehmender Schärfe. Der Geschmack ist rein süß. Er enthält 2 Moleküle Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_6O_3$
C	56.78	56.80	57.14
H	4.60	4.79	4.76
H_2O	22.47	22.32	Ber. für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. 22.22.

Wir haben zum Vergleiche uns ganz reines Phloroglucin aus Maclurin dargestellt und es aufs Sorgfältigste mit dem aus Phenol dargestellten verglichen. Es zeigte sich vollkommen identisch. Nach den früheren Angaben soll der Schmelzpunkt des Phloroglucins bei 220° liegen, wir fanden für unser Präparat übereinstimmend mit dem aus Maclurin erhaltenen vollkommen reinen und farblosen 206° (uncorr.)³⁾ und bemerken dies zur Berichtigung der bisherigen Angaben.

Die vom Phloroglucin abgesaugte Flüssigkeit wurde aus einer Retorte unter Einleiten von gespannten Wasserdämpfen destillirt, so lange bis der Rückstand eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte. Es zeigte sich, dass auf diese Art eine Trennung der noch vorhandenen Substanzen nicht zu erreichen war. Um es kurz zu sagen, finden sich im Destillate neben unzersetztem Phenol sehr reichlich Brenzcatechin und Resorcin, im Rückstande dieselben Körper und ausserdem noch eine beträchtliche Menge Phloroglucin. Der Rückstand enthält überdies noch ein dickflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, das erst bei Temperaturen, die über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegen, destillirt. Durch Fällung mit Bleiacetat und fractionirte Krystallisation wurden Brenzcatechin, Resorcin, und Phloroglucin getrennt. Die gereinigten Dihydroxylbenzole wurden an allen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Eisenreaction u. s. w. als solche erkannt. Zum Ueberflusse wurde auch noch von jedem eine Analyse ausgeführt.

1) Durch Bleiacetat fällbarer Körper (Brenzcatechin) krystallisirt wasserfrei, in rhombischen Prismen, zeigt den Schmelzpunkt 102° . Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6O_3$.
C	65.25	65.45
H	5.39	5.45.

¹⁾ Diese Berichte XI, 216.

²⁾ Sitzungsber. der Wiener Akademie B. 77, 1. Abth. Januarheft 1878.

³⁾ Nicht ganz reines Phloroglucin färbt sich etwas unter der angegebenen Temperatur bräunlich, wird weich und sein Schmelzpunkt lässt sich nicht sehr genau bestimmen. Manchmal erscheint es erst bei $210-212^{\circ}$ vollständig geschmolzen.

2) Der durch Bleiacetat nicht gefällte und von dem schwerer löslichen Phloroglucin sorgfältig getrennte Körper (Resorcin) mit dem Schmelzpunkt 109° zeigt folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6O_2$.
C	65.45	65.45
H	5.16	5.45.

Der früher erwähnte braune Rückstand von der Destillation mit Wasserdämpfen wurde längere Zeit sich selbst überlassen, bis die krystallisationsfähigen Substanzen sich ausgeschieden hatten und entfernt werden konnten; dann für sich destillirt. Aus dem bis 300° Uebergegangenen konnte man noch leicht Brenzcatechin und Resorcin gewinnen, dann folgte oberhalb 360° ein nach dem Abkühlen sehr zäh und dick werdendes Oel. Dieses liess sich durch Behandeln mit Bleiacetat in einen dadurch fällbaren und einen durch dieses Reagens nicht fällbaren Körper trennen. Nach dem Entbleien und Eindampfen wurden beide wieder für sich destillirt und lieferten wieder dickflüssige Destillate ohne Spur von Krystallisation, in deren einem deutlich Brenzcatechin und in dem anderen Resorcin nachzuweisen war. Eine vollständige Trennung konnten wir nicht ausführen. Die Oele sind in Wasser ziemlich leicht löslich, nur in dem durch Bleizucker nicht fällbaren fand sich ein geringer, in Wasser schwer löslicher Antheil. Bei der notorischen Anwesenheit von Brenzcatechin und Resorcin in denselben und der Unmöglichkeit, sie krystallisirt zu erhalten, mussten wir auf die Ermittlung der Zusammensetzung verzichten. Der Gedanke lag nahe, dass diese Oele Diphenole, wahrscheinlich verschieden von den in der Kalischmelze erhaltenen seien. Wir konnten nur die Zinkstaubreaction versuchen, um uns darüber einigen Aufschluss zu verschaffen. In der That lieferten beide eine gewisse Menge Diphenyl, daneben aber auch andere Kohlenwasserstoffe, namentlich das durch Bleiacetat fällbare Oel einen bedeutend höher als Diphenyl schmelzenden. Eine Trennung konnte der geringen Quantität wegen nicht vorgenommen werden. Jedenfalls bleibt die Eigenschaft dieser hochsiedenden Körper, in Wasser relativ leicht löslich zu sein, bemerkenswerth. Die Gesamtmenge derselben betrug höchstens 2 pCt.

Sieht man von dem beim Ansäuern allerdings in beträchtlichen Quantitäten sich ausscheidenden, schwarzen, amorphen Körper ab und zieht die leicht zu charakterisirenden Körper in Betracht, so ergibt sich, dass gegen die Oxydationsprodukte die Condensationsprodukte auffallend in den Hintergrund treten. Wir können zwar über die relative Menge der ersteren nur beiläufige Angaben machen, da wie gesagt die Trennungsmethoden nicht scharf sind, glauben aber uns von der Wahrheit nicht weit zu entfernen, wenn wir für das Gemisch

von Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin 10 bis 15 pCt. angeben, die ziemlich gleichförmig auf die drei Körper vertheilt erscheinen.

Die geringe Menge der früher erwähnten, an Baryt gebundenen Säuren wurde nach dem Zerlegen mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Auflösen des Rückstandes in Wasser erhielt man eine braune, sich zusehends zersetzende Lösung.

Bleiacetat erzeugt darin einen dunklen Niederschlag, der nach Entfernung des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff eine ebenfalls dunkle, durch nichts zu entfärbende Flüssigkeit lieferte, die beim Eindampfen schwärzliche Häute ergab. Da auf diesem Wege die Säure nicht in passender Form zu erhalten war, und Alkalien und alkalische Erden sie noch dunkler färbten, wurde sie mit kohlensaurem Cadmium neutralisirt und das Filtrat im Vacuum zur Trockene gebracht. Aber auch so erhielt man nur einen amorphen, schwarzbraunen Rückstand, der zur Analyse nicht tauglich erschien. Seine Menge war verschwindend klein (aus 2000 g Phenol 0.5 bis 0.7 g). Das von Bleizucker nicht Gefällte wurde ebenfalls entbleit und eingedampft, um die Essigsäure zu verjagen. Als der geringe Rückstand (ebenfalls höchstens 0.5 bis 0.6 g) auf dem Wasserbade weiter erhitzt wurde, zeigte sich an den Rändern der Schale ein höchst geringer Anflug von wolligen Nadelchen. Die wässerige Lösung gab noch Phloroglucinreaction, was durch den Umstand erklärlich wird, dass wässerigen, namentlich neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeiten, die letzten Spuren von Phloroglucin nur äusserst schwierig durch Aether entzogen werden. Die Säure von dem Phloroglucin zu trennen, gelang bei der kleinen Menge nicht.

Die ganze Behandlung des ursprünglichen Aetherausuzuges mit Bariumcarbonat erscheint somit wohl überflüssig, da sie die Operationen vermehrt und die Ausbeute an den in wässriger Lösung ziemlich luftempfindlichen, mehratomigen Phenolen nur zu verringern geeignet ist.

Die Eingangs erwähnte, krümliche, schwarze Masse, welche sich beim Absättigen der ursprünglichen Schmelze mit Schwefelsäure abschied, beträgt über 40 pCt. des angewendeten Phenols. Beim neuerlichen Verschmelzen mit Aetznatron liefert sie in geringen Mengen wieder die früher beschriebenen Produkte. Der grösste Theil scheidet sich schon während des Schmelzens in schwarzen, klumpigen Massen ab, die auch beim Ansäuern ungelöst bleiben. Diese wie verkohlt aussehende Substanz löst sich zwar noch grösstentheils in Alkalien, ist aber in keiner Weise in eine zur Untersuchung taugliche Form zu bringen. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie etwas Diphenyl.

Wie schon erwähnt, erscheint die Reaction des schmelzenden Natronhydrats auf Phenol vorwiegend als ein Oxydationsprocess, analog

etwa der Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Benzoësäure, der verschiedenen Purpurine aus gewissen Bioxyanthrachinonen u. s. w. Neu erscheint, so viel uns bekannt ist, dass auch die Einführung von zwei Hydroxylen auf einmal gelingt, wie die Bildung von Phloroglucin darthut.

Diese Bildung von Phloroglucin aus Phenol ist, abgesehen davon, dass dieselbe vielleicht zu einer bequemen Methode, diesen immerhin noch schwer zu beschaffenden Körper darzustellen, vervollkommenet werden kann, darum besonders interessant, weil sie die erste synthetische dieser im Pflanzenreiche so verbreiteten Substanz ist und den directen Beweis für die aromatische Natur desselben liefert, der bisher in keiner Weise erbracht worden war.

Diesen Beweis können wir durch eine zweite Synthese des Phloroglucins vervollständigen, welche theoretisch noch interessanter ist, und welche wieder die grosse Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron treffend illustriert.

Die von Senhofer zuerst beschriebene Benzoltrisulfosäure lässt nach späteren Versuchen desselben ¹⁾ durch fortgesetzte Einwirkung von schmelzendem Kali bei verschiedenen Temperaturen zuerst eine, dann auch eine zweite SHO_3 -Gruppe durch Hydroxyl ersetzen, und gibt so einestheils eine neue (β)-Phenoldisulfosäure, andertheils eine Bihydroxylbenzolmonosulfosäure; den dritten Schwefelsäurerest in der Kalischmelze zu eliminiren und durch Hydroxyl zu ersetzen gelang nicht, die Substanz wurde dabei stets fast vollständig verbrannt.

Schmelzendes Aetznatron verhält sich anders. Erhitzt man die Trisulfosäure mit einem Ueberschusse von Natronhydrat, so tritt bald gelindes Schäumen ein, das allmählig stärker wird, so dass man das Erhitzen mässigen muss, um ein Uebersteigen hintanzuhalten. Man erhält kurze Zeit im Schmelzen, lässt erkalten und bringt den weissen Kuchen in verdünnte Schwefelsäure. Er löst sich fast ohne jede Spur von Trübung farblos auf unter massenhafter Entwicklung von schwefliger Säure. Man filtrirt nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Natriumsulfat und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbliche, krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mittelst Thierkohle gereinigt wurde. Die anschliessenden Krystalle waren farblos, zeigten die Formen des Phloroglucins, den süssen Geschmack und sämmtliche Reactionen desselben sowie einen Schmelzpunkt von 206° . Sie enthalten lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Die Analyse gab folgende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$
C	56.98	57.17	57.14
H	4.97	4.90	4.76
			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	22.27	22.23	22.22.

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. Wien Bd. 78, Abth. 2, Octoberheft 1878.

Die Ausbeute an Phloroglucin beträgt 25 bis 30 pCt. der theoretischen. Andere feste Produkte entstanden bei der Reaction in nachweisbarer Menge nicht. Es scheint also, dass durch Natronhydrat sämtliche Sulfogruppen gleichzeitig aufgelöst und durch Hydroxyle ersetzt werden, wenn auch bei diesem allerdings energischen Eingriffe ein grosser Theil der Trisulfosäure verbrannt wird.

Die mitgetheilten Resultate fordern zu einem eingehenden Studium der Natronschmelze auf, die, sowohl was directe Oxydation als Substitution betrifft, manche neue und interessante Thatsachen in Aussicht stellen. — Die Versuche hierüber werden fortgesetzt.

Wien, I. Universitätslaboratorium.

106. M. Fileti: Ueber das Cinchonin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn eine auf 4 l verdünnte, schwach salzsaure Lösung von 15 g Cinchonin mit Chlorgas gesättigt, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so scheidet sich an den Gefässwandungen eine weiss oder schwach gelblich gefärbte Substanz ab, jedoch nur in seltenen Fällen ist dieselbe deutlich krystallinisch. Man kann das erhaltene Produkt abfiltriren und die wässrige Flüssigkeit aufs Neue mit Chlor sättigen, wodurch eine abermalige Abscheidung von Substanz erzielt wird; auch bei noch öfterer Wiederholung dieser Operation werden noch gewisse Mengen des neuen Körpers erhalten. Man erhält so nach beendigter Reaction (nach etwa 5—6 Tagen) etwa 15 g des neuen Körpers.

Derselbe ist seiner Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wegen, sehr schwierig zu reinigen. Nur von Eisessig wird er gelöst, und Wasser fällt ihn aus dieser Lösung jedoch in einem nicht sehr einladenden Zustande. Von der anscheinend reinsten Portion machte ich eine Chlorbestimmung welche 52.6 pCt. Chlor ergab. Wäre man sicher, ein einheitliches Produkt in Händen zu haben, so könnte man vielleicht annehmen, es mit dem salzsauren Salze eines Additionsprodukts des Bichlorcinchonins mit Chlor zu thun zu haben.

Einer Formel $C_{19}H_{20}Cl_2N_2OCl_6 \cdot HCl$ würden 52.16 pCt. Chlor entsprechen.

Als ich anstatt des Chlors das Brom¹⁾ anwandte, erhielt ich günstigere Resultate. Erhitzt man während mehrerer Tage ein Ge-

¹⁾ Einen Theil des angewandten Broms hatte ich mir selbst aus reinem Bromkalium mit Chromsäuregemisch bereitet, ein anderer Theil war das käufliche, schwach chlorhaltige Produkt, und ausserdem wandte ich auch das von mir bereitete Brom unter Jodzusatz an. Mit diesen 3 Bromsorten erhielt ich stets die gleichen Resultate.