

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 Brom<sup>1)</sup> anwandte, erhielt ich günstigere Resultate. Erhitzt man während mehrerer Tage ein Ge-

<sup>1)</sup> 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.

misch von Cinchonin, Brom und Wasser im zugeschmolzenen Robre auf  $150^{\circ}\text{C}$ ., so findet starke Kohlensäureabspaltung statt, welche jedoch, wie ich glaube, nicht auf eine Oxydation sondern auf einen Bromirungsprocess zurückzuführen ist, ähnlich dem, wie er von Merz, Weith, Gessner, Wahl und Anderen beobachtet worden ist. Ich glaube daher, dass der Zusatz von Wasser zu dem Brom überflüssig war, und werde in Zukunft mich nur jodhaltigen Broms bedienen. Es ist nicht meine Absicht, hier eine vollständige Darlegung meiner Versuche zu geben, über welche ich überdies noch nichts veröffentlicht hätte, wären nicht mehrere Fachgenossen augenblicklich mit den Chinaalkaloiden beschäftigt.

In dem Wasser, welches sich beim Oeffnen der Röhre in demselben befindet, habe ich Bromammonium nachgewiesen. Diese wässerige Flüssigkeit ist in den Röhren von einer Krystallmasse durchsetzt, in welcher sich gelbe und weisse Individuen unterscheiden lassen.

Ausserdem beobachtete ich einen harzartigen Körper und ein amorphes Produkt, welches letzteres sich in Kalilauge löste und durch Säuren wiederum in braunen Flocken gefällt wurde.

Die gelbe Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, nur von heissem Chloroform wird sie reichlich aufgenommen und krystallisirt hieraus beim Erkalten wieder aus. Es ist jedoch unthunlich dieselbe auf diesem Wege zu reinigen, denn das Produkt bleibt stets mit dem hartnäckig anhaftenden Harze gemengt; es ist daher nothwendig, das Produkt zwei bis dreimal in einem Kohlensäurestrom (bei einer Temperatur von ca.  $190\text{--}200^{\circ}$  fängt die Sublimation an, bei  $250^{\circ}\text{C}$ . vollendet sie sich rasch) umzusublimiren, und dabei zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Operationen die Krystalle mit Aether zu waschen. Auf diese Weise erzielt man gelbe, stark glänzende Blättchen, welche sich bei der Analyse als ein bromirter Kohlenwasserstoff erwiesen <sup>1)</sup>.

|    |        |      |      |
|----|--------|------|------|
| C  | 17.45  | —    | —    |
| Br | 82.50  | 82.2 | 82.9 |
|    | 99.95. |      |      |

Das Verhältniss zwischen der Anzahl von Kohlenstoff- und Brom-Atomen ist demnach wie 1,4 : 1 oder wie 7 : 5 oder auch wie 14 : 10. Ich halte es demnach für wahrscheinlich, ein Perbromanthracen,  $\text{C}_{14}\text{Br}_{10}$ , in Händen zu haben, welches

|    |        |
|----|--------|
| C  | 17.35  |
| Br | 82.65  |
|    | 100.00 |

verlangt und durch directe Bromirung des Kohlenwasserstoffs noch

<sup>1)</sup> Das bei der Verbrennung erhaltene Wasser wog 4 mg, was 0.2 pCt. Wasserstoff entsprechen würde. Ich habe dasselbe daher vernachlässigt.

nicht erhalten wurde. Diehl erzielte ein Produkt von der Formel  $C_{14}Br_8H_2$ , aber es ist wohl möglich, dass aus der Existenz einiger Seitenketten im Anthracen ein neuer Gleichgewichtszustand sich ergebe, welcher eine vollständige Bromirung des Kerns erlaubt. Uebrigens ist das Aussehen der Krystalle und ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen übereinstimmend mit dem, was Diehl von seinen Brom- und Chloranthracenen angiebt. Um jedoch die Natur meines Körpers definitiv aufzuklären, ist es nöthig, sich weiteres Material zu verschaffen, wovon ich nur soviel besass, als zu den Analysen ausreichte.

Bei einer meiner Brombestimmungen erhielt ich eine zu geringe Menge Brom, und es ist mir nicht klar, ob ich jenen Umstand einem Verlust bei der Analyse zuzuschreiben habe. Trotzdem halte ich es für sicher, es mit einem Anthracenderivat zu thun zu haben und glaube demnach, dass die Anthracengruppe den Hauptkern des Moleküls des Cinchonins und vielleicht auch des Chinins und noch anderer Alkaloide ausmacht.

Die weisse, krystallisirte Substanz, von welcher ich am Anfange sprach, ist Perbromäthan. Ich besass davon zu einer Analyse nicht genug, jedoch habe ich es an seiner Eigenschaft, sich bei  $200-210^{\circ}$  in Brom und  $C_2Br_4$  (Schmpkt.  $53^{\circ}$ ) zu zersetzen, und an seinen Löslichkeitsverhältnissen erkannt.

Ob sich neben den angeführten Substanzen noch andere bei der Bromirung des Cinchonins bilden, kann ich vorerst nicht angeben, jedoch gedenke ich mich hierüber zu belehren, wenn ich, wie ich die Absicht habe, die angeführten Versuche in grösserem Maassstabe wiederholen und sie auch auf die dem Cinchonin nahestehenden Alkaloide ausdehnen werde.

Es sind dies Versuche, welche sehr zeitraubend sind, denn die Darstellung der geringen Menge vorhandener Substanz hat mich mehrere Monate in Anspruch genommen.

Rom, Istituto chimico, 2. März 1879.

### 107. O. Hesse: Notiz über Conchininsulfat.

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurde früher<sup>1)</sup> von mir nachgewiesen, dass die grüne Fluorescenz, welche Schaer an einer längere Zeit aufbewahrten Auflösung von „Chinidinsulfat in Chloroform“ beobachtete, nicht durch Conchininsulfat veranlasst sei, wie Schaer behauptete, sondern event. durch Cinchonidinsulfat, indem nur dieses Sulfat (abgesehen von Spuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1166.