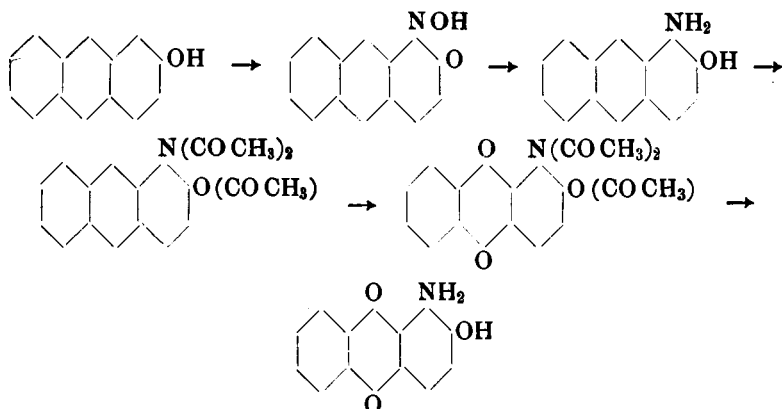
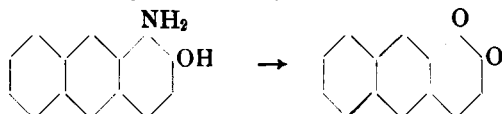


anthracen, Triacetylamidooxyanthracen und Triacetylamidooxyanthrachinon, wie aus den beigefügten Formeln leicht ersichtlich ist:



Diese Verbindungen sind somit als 1.2-Anthracenderivate zu betrachten. Aus dieser Thatsache ergibt sich schliesslich auch die Constitution des  $\beta$ -Anthrachinons, welches bekanntlich durch Oxydation des 1.2-Amidooxyanthracens gewonnen wird:



und damit als 1.2-Anthrachinon aufzufassen ist.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. cand. C. Wichrowski aufs beste unterstützt. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 390. O. Hesse: Notizen über hydrirtes Cinchonin, Hydrochlorcinchonin und Hydrochlorapocinchonin.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Konek Edler von Norwall veröffentlicht in den Monatsheften für Chemie 16, 321 eine Abhandlung über Hydrirungsversuche mit Cinchonin, die ich durch die folgenden Notizen ergänzen, beziehungsweise berichtigen möchte.

Bekanntlich wollte Zorn mehrere Hydrocinchonine durch Einwirkung von Natriumamalgam u. s. w. aus Cinchonin dargestellt haben, wozu das käufliche Präparat diente. Obgleich Caventou und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1026.

Willm vordem behaupteten, dass das käufliche Cinchonin stets etwas Hydrocinchonin beigemischt enthielte, das nur durch Oxydation mit Kaliumpermanganat isolirt werden könnte, so fehlte doch damals der sichere Nachweis für die Präexistenz des Hydrocinchonins im Cinchonin, während in der Folge nachgewiesen wurde, dass jedes Cinchonin, wenn nicht ganz besonders gereinigt, mehr oder weniger Hydrocinchonin enthält. Diese Reinigungsart war aber zu der Zeit, als Zorn seine Versuche ausführte, nicht bekannt, und so darf meines Erachtens als sicher angenommen werden, dass das krystallisirte Hydrocinchonin von Zorn nichts anderes war als das Hydrocinchonin von Caventou und Willm. Allerdings bestehen in den betreffenden Angaben über das neutrale Sulfat kleine Differenzen, allein diese haben sich inzwischen erledigt, wie ich an einem anderen Orte zeigen werde. Dass Konek von Norwall in seinen Versuchen dieses Hydrocinchonin nicht erhielt, beruht eben darauf, dass er reines Cinchonin anwandte.

Das reine Cinchonin wird dagegen durch Natriumamalgam u. s. w. in das sogenannte amorphe Hydrocinchonin übergeführt, das schliesslich nach  $C_{15}H_{26}N_2O$  zusammengesetzt zu sein scheint und wohl dem Tetrahydrochinolin entspricht. Da nach D. Howard dieses Product auch aus Cinchonidin erhältlich ist, so folgt daraus, dass dasselbe nur Tetrahydrocinchonin bzw. bei unvollständiger Hydrirung Dihydrocinchonin sein kann. Da nun aber bei dem Uebergang von Cinchonin in Cinchonin, wie v. Miller und Rohde<sup>1)</sup> neulich zeigten, der Atomcomplex des Cinchonins eine tiefgreifende Umlagerung erleidet, so ergibt sich ganz von selbst, dass durch diese Hydrirung ein wirkliches Hydrocinchonin nicht zu erhalten ist.

Wird Cinchonin mit concentrirter Salzsäure<sup>1)</sup> auf 85° erhitzt, so verwandelt es sich binnen 48 Stunden, wie ich früher darlegte, zum grössern Theil in Hydrochlorcinchonin. Die Bildung dieser Hydrochlorbase lässt sich schon nach einstündigem Erhitzen constatiren; sie lässt sich beschleunigen, wenn das Erhitzen bei 100° vorgenommen wird. Da das Hydrochlorcinchonin in salzsaurer Lösung durch Zinn nicht verändert wird, so erklärt sich hieraus, dass Konek von Norwall, indem er Cinchonin mit concentrirter Salzsäure 5 bis 6 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzte und währenddem nach und nach Zinn eintrug, schliesslich eine gewisse Menge Hydrochlorcinchonin, aber nicht das gesuchte Hydrocinchonin erhielt.

Was diese Hydrochlorbase betrifft, die sich hierbei bildet, so erkennt dieselbe Konek von Norwall ganz richtig als identisch mit dem Hydro-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 109. Die angewandte Salzsäure hatte ein spec. Gewicht von 1.189 und erfolgte die Einwirkung auf Cinchonin im lose bedeckten Gefäss.

chlorcinchonin von Comstock und Königs<sup>1)</sup>; allein wenn dieser Chemiker weiter gefunden haben will, dass das Hydrochlorcinchonin mit dem Chlorcinchonid von Zorn und meinem Hydrochlorapocinchonin identisch sei und dass somit die Bezeichnung »Chlorcinchonid« und »Hydrochlorapocinchonin« aus der Literatur zu streichen wären, so muss ich ihm leider widersprechen. Richtig ist nur, dass das Chlorcinchonid ein Additionsproduct ist, das, wie ich vor längerer Zeit schon nachgewiesen habe, durch Addition von Salzsäure zu Apocinchonin entsteht, also als Hydrochlorapocinchonin anzusprechen ist. In wie weit aber das von Konek von Norwall dargestellte »Chlorcinchonid« mit Hydrochlorapocinchonin oder mit Hydrochlorcinchonin übereinstimmt, lässt sich freilich nicht sagen, da Konek von Norwall dasselbe nicht genau nach den Angaben von Zorn darstellte, sondern sich dabei einige kleine Abänderungen erlaubte. Da die Bedingungen, unter denen diese beiden Basen entstehen, nicht sehr von einander differiren, so halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass man bei einigen kleinen Abänderungen, welche man dem Zorn'schen Verfahren zu Theil werden lässt, nach diesem Verfahren auch Hydrochlorcinchonin erhalten kann.

Was nun die Unterscheidung der beiden Basen, des Hydrochlorcinchonins und Hydrochlorapocinchonins betrifft, so ist dieselbe, wie ich<sup>2)</sup> vor mehreren Jahren zeigte, nicht schwer. Man hat zu dem Zweck die betreffende Base nur mit alkoholischer Kalilösung zu kochen. Dabei entsteht aus Hydrochlorcinchonin  $\alpha$ -Isocinchonin, aus Hydrochlorapocinchonin dagegen  $\beta$ -Isocinchonin. Von diesen Derivaten dreht die  $\alpha$ -Base die Polarisations-ebene erheblich nach rechts, die  $\beta$ -Base nicht minder nach links, so dass auf solche Weise die Eigenartigkeit des Hydrochlorapocinchonins überaus leicht nachgewiesen werden kann. Man wird daher die Bezeichnung »Hydrochlorapocinchonin« in der Literatur weiter beizubehalten, die betreffende Identitäts-erklärung Konek von Norwall's dagegen zu streichen haben.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2519.

<sup>2)</sup> Ann d. Chem. 276, 110 und 112.