Durch diese im Vorhergehenden kurz entwickelten Annahmen soll natürlich keineswegs die früher allgemein geltende Anschauung, daß die Theerkohlenwasserstoffe durch Polymerisation von Acetylen bez. Allylen entstehen, aus dem Weg gedrängt werden — daß wenigstens ein Theil der Kohlenwasserstoffe durch Synthese seine Entstehung findet, ist unbestreitbare Thatsache — ich möchte hierdurch nur die Entstehung der Kohlenwasserstoffe durch Reduction der Phenole in den Vordergrund gestellt wissen und gleichzeitig Anregung zu ausgedehnteren und eingehenderen Versuchen über die Spaltung der Steinkohlen bei verschiedenen Temperaturen gegeben haben.

Ueber Dicinchonin:

von O. Hesse.

(Eingelaufen den 1. November 1884.)

Die Cinchonarinden enthalten unter anderem zwei amorphe Basen, von welchen die eine mit Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung giebt wie Chinin und Conchinin, während die andere keine Farbenreaction damit zeigt. Mit Bezug auf ihre Zusammensetzung und Abstammung, so weit sich letztere aus den betreffenden Eigenschaften zu ergeben schien, habe ich die erstere Basis *Diconchinin* genannt, die andere dagegen *Dicinchonin*; ein kurzes Referat darüber wurde in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2157 (1878) gegeben *).

*) In Betreff der Bezeichnung „Dicinchonin“ siehe auch diese Annalen **205**, 334 die Anmerkung.

Leider war es mir bis heute noch nicht möglich, die Untersuchung über Diconchinin in gewünschter Weise zu Ende zu bringen, so daß ich die Fachgenossen bitten muß, mir in dieser Beziehung eine weitere Frist gewähren zu wollen; dagegen möchte ich mir jetzt erlauben, über das *Dicinchonin*, dessen Untersuchung ich als abgeschlossen betrachte, ausführlich zu berichten.

Fragliches Alkaloid findet sich hauptsächlich in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und *C. succirubra* vor und zwar bei letzterer Cinchone vorzugsweise in der Rinde der dünnen Zweige. Nicht sicher konnte sein Vorkommen in den Rinden von *C. Calisaya* var. *Javanica*, *C. Pahudiana*, *C. officinalis*, *C. Pitayensis* und *C. lancifolia* ermittelt werden, dagegen erweisen sich die Rinden von *C. Calisaya* var. *Boliviana* und var. *Ledgeriana*, *C. Tucujensis* und *C. Pelletierana*, sowie die von *Remijia pedunculata* und *R. Purdieana* frei von *Dicinchonin*.

Bei der Chininfabrikation bleibt das *Dicinchonin* eventuell in der Mutterlauge des Chinins gelöst und geht endlich in das Chinoïdin über.

Zur Darstellung des *Dicinchonins* eignet sich nach meinen bisherigen Erfahrungen am besten die Rinde von *C. rosulenta*, welche außer Cinchonidin, Homocinchonidin und Cinchonin, sowie Spuren von Chinamin und Conchinamin etwa 0,2 bis 0,3 pC. *Dicinchonin* enthält. Von diesen Alkaloiden werden die ersten zwei aus der neutralen schwefelsauren Lösung durch Seignettesalz beseitigt; dann wird die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt, wobei das Cinchonin in der Hauptsache zur Abscheidung gelangt. Aus der jetzt resultirenden ätherischen Lösung werden nun die Alkaloïde an verdünnte Essigsäure übergeführt und nach vorherigem Neutralisiren der letzteren Lösung mit Rhodankaliumsolution fractionirt. Zu Anfang scheidet sich

Dicinchoninrhodanat ab, welches jedoch die noch etwa vorhandenen Reste von Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin in Verbindung mit Rhodanwasserstoffsäure beigemischt enthält, dann folgt Dicinchoninrhodanat und endlich dieses gemischt mit Chinamin- und Conchinaminsalz. Die erste Fällung wird beseitigt, die dritte und weitere mit der zur Lösung geringsten Menge kochenden Wassers behandelt. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich Dicinchoninrhodanat aus *). Sämmtliches Roh-Dicinchoninrhodanat wird dann mit Natronlauge vermischt, das Alkaloid mit Aether ausgeschüttelt und diese Lösung nach dem Waschen mit Wasser an der Luft verdunstet. Den Rückstand löst man hierauf in etwas Alkohol und sättigt diese Lösung mit Salzsäure; beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt dann salzsaures Dicinchonin.

Schwieriger gestaltet sich die Darstellung dieses Alkaloids aus der Rinde von *C. succirubra*. Diese Rinde enthält nämlich einestheils etwas Diconchinin, andernteils erhebliche Mengen Chinamin, so daß nur eine äußerst langwierige Fractionirung mit Rhodankalium zum Ziel führt.

Aus Chinoïdin selbst läßt sich das Dicinchonin nicht direct darstellen, weil die amorphen Chinabasen, um als Chinoïdin gewissen Ansprüchen zu genügen, geschmolzen werden müssen, wobei sich dunkelgefärbte Substanzen bilden, welche später die Krystallisation des salzsauren Dicinchonins verhindern. Dagegen gelingt dessen Darstellung, wenn auch sehr schwierig, aus der fraglichen Alkaloidmasse, bevor sie geschmolzen wird, vorausgesetzt, daß die obengenannten

*) Die erkaltete Lösung enthält noch erhebliche Mengen Dicinchoninrhodanat gelöst, die wegen des gleichzeitigen Chinamin- und Conchinamingehalts, dessen Beseitigung mir nicht gelang, nicht weiter berücksichtigt wurde.

dicinchoninhaltigen Rinden zur Verarbeitung gelangten. Auch hier wird mit Rhodankalium in neutraler Alkalöidlösung fractionirt. Dabei fällt anfänglich Conchinin- und Diconchinin-rhodanat nieder, dann Diconchininrhodanat, hierauf dieses gemischt mit rhodanwasserstoffsaurem Dicinchonin u. s. w. Wird die geeignete Fraction (etwa die zweite oder dritte) in der zur Auflösung derselben erforderlichen Menge kochenden Wassers gelöst, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung im Wesentlichen Dicinchoninsalz ab, während die Lösung gewissermaßen an rhodanwasserstoffsaurem Dicinchonin anreichert wird. Die erkaltete Lösung wird dann für sich mit Natronlauge gefällt, das erhaltene Gemenge von Basen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt und diese Lösung in gelinder Temperatur verdunstet. Der dunkelbraune Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, diese Lösung zur Beseitigung von braunen amorphen Flocken durch etwas Thierkohle filtrirt und verdunstet. Im Lauf einiger Monate krySTALLISIRT nun aus der rückständigen Masse, welche, um ein völliges Austrocknen derselben zu vermeiden, von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser vermischt wird, salzsaures Dicinchonin, das von seinen braunen amorphen, in Wasser leicht löslichen Begleitern durch Aufbringen des Gemisches auf Thonplatten und dergleichen und öfteres Befeuchten desselben mit Wasser befreit werden kann. Das zurückbleibende salzsaure Dicinchonin wird alsdann durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt.

Zur Gewinnung des Alkalöids selbst wird die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit einem Ueberschuß von Natronlauge vermischt und das gefällte Alkalöid mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, welche es beim freiwilligen Verdunsten als einen schwach gelblichen Rückstand hinterlassen, der sich bei etwa 40°, dem Schmelzpunkt der Basis, im luftverdünnten Raum gut austrocknen läßt.

Zu den folgenden Analysen diene jedoch die bei 100° getrocknete Substanz und zwar von verschiedener Darstellung.

- I. 0,2735 g Substanz gaben 0,777 CO₂ und 0,189 H₂O.
 II. 0,3135 g " " 0,8895 " " 0,210 "
 III. 0,2612 g " " 0,7455 " " 0,1745 "

	Berechnet für C ₃₈ H ₄₄ N ₄ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	77,55	77,49	77,41	77,88
H	7,48	7,69	7,44	7,42.

Dieses Alkaloid hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cinchonin; jedoch nehme ich für dasselbe aus den weiter unten angegebenen Gründen das doppelte Moleculargewicht, also die Formel C₃₈H₄₄N₄O₂ an.

Das Dicinchonin löst sich leicht in Aether, Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, weniger in Wasser und in Petroleumbenzin, nicht in Natronlauge. Seine alkoholische Lösung reagirt stark basisch, schmeckt intensiv bitter, giebt mit Chlor oder unterchlorigsaurem Kalk und Ammoniak keine Färbung und lenkt die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts ab.

In letzterer Beziehung wurden folgende Bestimmungen ausgeführt :

Bei $p = 1,516$ in 97 vpc. Alkohol und $t = 15^\circ$ betrug $(\alpha)_D = + 91,7^\circ$.

Bei $p = 1$ und 3 Mol. HCl, in Wasser, und $t = 15^\circ$ betrug $(\alpha)_D = + 80,4^\circ$.

Ferner wurde für das salzsaure Salz gefunden :

bei $p = 5$, in Wasser, $t = 15^\circ$, $(\alpha)_D = + 58,7^\circ$,

woraus sich nach Abzug der Salzsäure (im Mittel 10,58 pC.) für das Alkaloid $(\alpha)_D = + 65,6^\circ$ ergibt.

Das Dicinchonin kommt also in Betreff dieses Verhaltens zwischen Cinchonin und Cinchonicin zu stehen, nähert sich aber mehr dem letzteren Alkaloid als wie dem Cinchonin.

Das Alkaloid löst sich leicht in verdünnten Säuren auf; diese Lösungen geben auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge harzigen Niederschlag, der sich in Ammoniak und des-

sen Salzen allmählich wieder löst. Es vermag die Säuren zu neutralisiren und bildet damit Salze, die zum Theil recht leicht krystallisiren. Wird indeß die Base einige Zeit bei 120 bis 130° geschmolzen, wobei sie sich dunkelbraun färbt, so krystallisiren alsdann fragliche Salze sehr schwer. Vermuthlich verwandelt sich bei dieser Temperatur ein Theil der Base in Diapocinchonin.

Salzsaures Dicinchonin wird wie oben angegeben erhalten. Es bildet derbe vierseitige, oft fast würfelförmige farblose Prismen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und kein Krystallwasser enthalten. Das Salz wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet. Es gaben dann :

I. 0,2343 g Substanz 0,5995 CO₂ und 0,152 H₂O.

0,2884 g „ 0,023142 N.

0,2430 g „ 0,0995 AgCl.

II. 0,2795 g „ 0,1175 „

	Berechnet für C ₂₈ H ₄₄ N ₄ O ₂ , (HCl) ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	68,98	69,78	—
H	6,96	7,21	—
N	8,47	8,62	—
Cl	10,73	10,13	10,39.

Das *Chloroplatinat* entsteht beim Vermischen der salzsauren Lösung des Alkaloïds oder der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchloridlösung in Form eines orangegelben amorphen flockigen Niederschlags, der sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure löst. Bei der Analyse dieses Salzes wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,2841 g gaben bei 120° 0,0123 H₂O und beim Verbrennen 0,0614 Pt

II. 0,3479 g „ „ „ 0,0185 „ „ „ „ 0,0914 „

III. 0,4148 g „ „ „ 0,0216 „ „ „ „ 0,1095 „

IV. 0,2904 g „ „ „ 0,0146 „ „ „ „ 0,0754 „

V. 0,3272 g „ „ „ 0,0157 „ „ „ „ 0,0865 „

	Berechnet für $C_{28}H_{44}N_4O_8, 2 PtCl_5H_2 + 4 H_2O$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Pt	26,35	26,22	26,27	26,40	25,96	26,43
H ₂ O	4,86	5,25	5,31	5,20	5,02	4,80.

Das *Goldsalz* ist ein gelber flockiger Niederschlag.

Jodwasserstoffsäures Dicinchonin, in entsprechender Weise wie das Chlorhydrat erhalten, scheidet sich in derben farblosen Krystallen ab, welche sich sehr leicht in Wasser, nicht in gesättigter Kochsalz- oder Jodkaliumsolution lösen.

Sulfoeyanwasserstoffsäures Dicinchonin ist amorph, ziemlich löslich in heissem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten als ölige Masse abscheidet. In Rhodankaliumsolution löst es sich sehr schwer.

Oxalsaures Dicinchonin, neutrales, wird in derben grossen farblosen Prismen erhalten, welche sich leicht in kaltem Wasser lösen. Seine Darstellung in dieser Form gelingt nur, wenn man zur ätherischen Lösung der Base nach und nach ätherische Oxalsäurelösung in kleinen Mengen hinzubringt. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Base mit Oxalsäure und Verdunsten dieser Lösung wird das Salz nur als ein amorpher Rückstand erhalten.

Es wurde oben angedeutet, dass das *Dicinchonin* dem *Cinchonin* sehr nahe stehe; indess haben die Versuche, welche eine Ueberführung desselben in *Cinchonin* bezweckten, ein negatives Resultat ergeben. Dabei wurde so verfahren, dass man die Base (1 Mol.) in verdünnter Schwefelsäure (2 Mol.) löste und den beim Verdunsten dieser Lösung erhaltenen hellbraunen amorphen Rückstand einige Minuten auf 130 bis 140° erhitzte, wie früher *) bei der Darstellung von

*) Diese Annalen 176, 253.

Cinchonicin aus Cinchonin geschehen war. Fragliche Masse färbte sich jedoch während dieser kurzen Zeit des Erhitzens intensiv dunkelbraun und enthielt nun ein Alkaloid, dessen neutrales Oxalat vollkommen amorph und somit verschieden vom oxalsauren Cinchonicin war. Vermuthlich geht bei diesem Proceß das *Dicinchonin* in *Diapocinchonin* über.

Die analytischen Ergebnisse, welche bei der Untersuchung des salzsauren *Dicinchonins* erhalten wurden, legten die Vermuthung nahe, daß das *Dicinchonin* gar nicht nach $C_{38}H_{44}N_4O_4$ zusammengesetzt sei, sondern nach $C_{20}H_{24}N_2O$, und sich dasselbe wahrscheinlich zum Cinchonin verhalte, wie etwa das Homobrenzcatechin zu Brenzcatechin, d. h. daß es Methylcinchonin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$, wäre. Würde thatsächlich ein Methylcinchonin vorliegen, so würde beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr Chlormethyl entstehen und vielleicht auch Apocinchonin. Der Versuch jedoch ergab weder die Bildung von Chlormethyl, noch die von Apocinchonin zu erkennen, dagegen war die Base nach sechsständigem Erhitzen bei 140 bis 160° vollständig in *Diapocinchonin* übergegangen.

Letztere Base bildet sich bekanntlich unter den gleichen Bedingungen aus Cinchonin; sie entsteht auch, wenn anstatt Salzsäure (von 1,125 spec. Gewicht) eine äquivalente Menge Schwefelsäure angewendet wird.

Damit ist nun aber der Zusammenhang des *Dicinchonins* mit dem Cinchonin dargethan. Aus dem isomeren Cinchonidin und Homocinchonidin entsteht unter den gleichen Bedingungen kein *Diapocinchonin*, überhaupt kein amorphes Alkaloid.

Wenn man berücksichtigt, daß das mit Chlor und Ammoniak sich grünfärbende amorphe Alkaloid der Chinarinden, das Diconchiin, nach seiner Zusammensetzung zu urtheilen, von 2 Mol. $C_{20}H_{24}N_2O_2$ derivirt, so wird man das Gleiche wohl von dem *Dicinchonin* voraussetzen dürfen. Der einzige

Unterschied in Betreff der Bildung des Dicinchonins würde nur der sein, daß es durch Aneinanderlagerung von 2 Mol. Cinchonin *ohne* Austritt von 1 Mol. H_2O entstand. Nur diese Betrachtungen bestimmten mich, für dieses Alkaloid anstatt der einfacheren Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ die complicirtere $C_{38}H_{44}N_4O_2$ zu wählen. Bei Zugrundelegung dieser Formel würde dann das Dicinchonin zu dem Cinchonin etwa in demselben Verhältniß stehen wie das Diapocinchonin zu dem Apocinchonin und würde die Bildung von Diapocinchonin aus dem Dicinchonin nichts anderes als einfach eine moleculare Umlagerung des letzteren bedeuten.

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Graz.

Ueber die Zersetzung wässriger Lösungen von Unterchlorsäure und von Chlor im Sonnenlicht;

von *Alfred Pepper*.

(Eingelaufen den 26. November 1884.)

Nach Angaben von Millon zersetzt sich eine wässrige Lösung von Unterchlorsäure langsam in zerstreutem, schneller in directem Sonnenlicht unter Bildung von Chlorsäure und Entwicklung von etwas Chlor und Sauerstoff; nach Cohn erfolgt die Zersetzung schon im Dunkeln unter Bildung kleiner Mengen von Chlorsäure und Ueberchlorsäure. Aus Chlorwasser soll allen Angaben zufolge im Licht nur Chlorwasserstoff und Sauerstoff entstehen.

Herr Professor von Pebal veranlaßte mich, zunächst die Zersetzungsproducte der Unterchlorsäure und, da im Verlauf der Untersuchung Bedenken gegen die Richtigkeit der