

und wird in derselben Weise gereinigt. Es bildet weisse, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Krystalle. Der Körper krystallisirt am schönsten aus kaltem Wasser, in welchem er ziemlich schwierig löslich ist. Er schmilzt bei 53—55^o und erstarrt nach dem Erkalten sofort krystallinisch; bei Atmosphärendruck destillirt, wird er zum geringen Theile zersetzt. Er löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe. Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₅ H ₉ O ₂ N.	Gefunden.
C	52.17	52.17
H	7.83	7.93
N	12.17	12.03.

Die Substanz kann nach ihrer Bildungsweise als Nitrosoäthylaceton oder Nitrosomethylpropylketon bezeichnet werden.

Reactionen der beschriebenen Nitrosokörper.

In ihren Reactionen zeigen die beschriebenen Körper grosse Uebereinstimmung. In Alkalien lösen sie sich mit derselben gelben Farbe. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure geben sie intensiv rothe Lösungen (also auffallenderweise nicht die Liebermann'sche Reaction; die letztere zeigt eines der oben erwähnten Zersetzungsproducte des Nitrosomethylacetessigäthers).

Nitrosoacetessigäther giebt eine mehr orangerothe, die beiden Nitrosoketone genau dieselbe corallinrothe Lösung. Mit Anilin und Eisessig (Baeyer'sche Reaction) reagiren die drei Körper in genau derselben, sehr charakteristischen Weise. In Anilin gelöst geben sie auf Zusatz von Eisessig sofort eine feurig saffraninrothe Lösung, deren Farbe beim Erwärmen matt gelbroth wird, um auf Zusatz von mehr Eisessig wieder in der ursprünglichen Schönheit aufzutreten. Diese, sowie die sonstigen Reactionen der beschriebenen Körper sollen näher untersucht werden.

Zürich, Februar 1878.

75. W. Ramsay u. J. J. Dobbie: Zur Kenntniss des Chinins und der verwandten Alkaloide.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Obwohl sich manche Chemiker mit dem Verhalten des Chinins gegen verschiedene Reagentien beschäftigt haben, ist es doch bis jetzt nicht gelungen irgend ein einfaches Spaltungsprodukt daraus zu gewinnen. Die Reactionen, die bis jetzt entdeckt worden sind, haben vielmehr den Zweck gehabt, dieses Alkaloïd von anderen zu unterscheiden und dasselbe zu identificiren, als Licht auf seine Constitution

zu werfen. Doch giebt es einige Zersetzungen dieses interessanten Körpers, die vielleicht eine Idee, wenn auch nur eine sehr unvollständige, über den Weg gestatten, welchen man bei einem Versuch in dieser Richtung einschlagen sollte.

Schon vor längerer Zeit haben Clöez und Guignet durch Oxydation des Chinins mittelst KMnO_4 Kaliumcarbonat und Nitrat zusammen mit einer unbekanntenen Säure erhalten. Mit der Absicht, diese Säure näher zu untersuchen, haben wir ihren Versuch schon vor einem Jahre wiederholt.

Oxydation des Chinins mittelst KMnO_4 .

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 Gr. Chinin wurden mit 50 Gr. KMnO_4 innig gemischt und in 500 Gr. Wasser aufgelöst. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sieht man die Lösung sich entfärben, indem gleichzeitig eine Temperaturerhöhung bemerkbar wird. Sobald die Reduction des Permanganats vollständig war, wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltrirt und die sämtlichen darin enthaltenen Säuren nach Neutralisation des durch die Reduction des Uebermanganats frei gewordenen Kalihydrats mittelst Salpetersäure, durch Bleinitrat niedergeschlagen. Der weisse käsige Niederschlag wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, und die dadurch erhaltene Lösung zur Trockne abgedampft. Während des Einengens setzte sich eine beträchtliche Menge einer rothen Substanz ab, die wir unten näher beschreiben werden. Die vom rothen Körper getrennte Lösung behandelten wir bei der Siedetemperatur mit Silbernitrat. Der silberhaltige Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine saure Lösung, woraus, beim langsamen Abdampfen über Schwefelsäure, schöne weisse Prismen sich absetzten.

Diese Säure erwies sich als Dicarboxypyridensäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$.

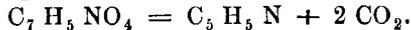
Mit einem Präparate haben wir folgende Versuche gemacht: Schmelzpunktsbestimmung, Titration mit Natronhydrat und Bestimmung der Menge des im Silbersalze enthaltenen Silbers. Mit einem zweiten Präparate wiederholten wir eine Schmelzpunktbestimmung, titrirten wir mit Kalihydrat und unterwarfen wir die aus der Lösung des Kalisalzes wiedergewonnene Säure einer Verbrennung. Da der Eine von uns eine genaue Untersuchung der aus Picolin gewonnenen Dicarboxypyridensäure zum Gegenstand einer ausführlichen Arbeit in der letzten Zeit gemacht hat (Phil. Mag., Oct. 1877, S. 241—253), so sind wir im Stande gewesen, die zwei Säuren genau mit einander zu vergleichen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	Säure aus Chinin.		Dicarbopyridensäure.
Schmelzpunkt . . .	250 — 251°	sich schwärzend bei 200°	237.5°.
Wassergehalt	9.6 pCt.	—	9.83 pCt.
Kohlenstoff	44.56 -	—	50.30 -
Wasserstoff	3.16 -	—	3.00 -
Kaliumsalz enthält . .	32.50 pCt. R.	—	32.15 - K.
Natriumsalz enthält . .	21.76 - No.	—	21.80 - No.
Silbersalz enthält . . .	56.21 - Ag.	—	56.69 - Ag.

Einige Bemerkungen über diese Zahlen müssen wir uns erlauben. Der Schmelzpunkt der Dicarbopyridensäure ist vielmehr ein Zersetzungspunkt. Die Zahl 237.5°, die als Schmelzpunkt der reinen Säure angegeben ist, stammt aus Versuchen mit einer sorgfältig dargestellten und ganz reinen Säure. Des hohen Preises des Chinins wegen konnten wir bei den ersten Versuchen keine grosse Menge dieser Säure darstellen, denn die Ausbeute an Säure ist sehr unbefriedigend. Bei der Verbrennung ging etwas Kohlensäure verloren, und die Menge, die wir unter den Händen hatten, reichte zu einer zweiten Bestimmung nicht aus. Da wir jetzt wissen, wie die Säure sich am besten präpariren lässt, haben wir eine grössere Menge bereitet und hoffen, bald Näheres darüber mittheilen zu können. Die anderen Analysen stimmen gut überein.

Es bleiben noch zwei schlagende Beweise der Identität der beiden Säuren übrig: 1) Beide, auf Platinblech erwärmt, geben den leicht erkennbaren Geruch von Pyridin, $C_5 H_5 N$, dessen Bildung durch nachstehende Gleichung versinnlicht ist:



2) Beide Säuren geben eine rothe Farbe, wenn man sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zusammen bringt. Diese Reaction ist eine sehr charakteristische, welche die Dicarbopyridensäure mit keiner anderen Säure theilt.

Die schon erwähnte rothe Substanz, die aus der Lösung der Säure beim Abdampfen sich absetzte, glaubten wir, möglicher Weise, mit einem von Marchand durch Oxydation des Chinins mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhalten, und von ihm Chinetin genannten Körper identificiren zu können. Diese Ansicht wird durch nachstehende Beobachtungen bestätigt. Wird die Lösung während der Oxydation des Chinins nicht erwärmt, so bildet sich eine beträchtliche Menge dieses rothen Körpers; erwärmt man die Lösung dagegen, so scheint der rothe Körper in kleinerer Menge zu entstehen, oder sich überhaupt nicht zu bilden. Daraus liess sich vermuthen, dass dieser Körper zu Dicarbopyridensäure oxydirt wird. Hr. Marchand war so freundlich, uns eine genaue Beschreibung seiner Methode mitzutheilen; wir bereiteten etwas Chinetin nach seiner Angabe, welches in der That durch Oxydation mit Permanganat eine Säure gab, die, ob-

gleich in sehr kleiner Menge erhalten, mit der schon beschriebenen Säure identisch zu sein schien.

Oxydirt man Cinchonin in ähnlicher Weise, so bildet sich auch eine Säure, die, nach ihrem Verhalten beim Erhitzen, sowie auch ihrer Reaction mit Fe SO_4 , sich als identisch mit Dicarboxyridensäure vermuthen liess. Zu gleicher Zeit bildet sich eine andere Säure, mit deren Trennung wir uns eben beschäftigen. Wir beabsichtigen, diese Versuche auf das Verhalten der sämmtlichen aus Chinarinde bereiteten Alkaloïden gegen Oxydationsmittel auszudehnen, und haben schon das mit dem Chinin isomere Chinidin der Oxydation unterworfen.

Glasgow, University, 19. Januar 1878.

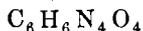
76. L. M. Norton und J. F. Elliott: Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLVIII.)

Gelegentlich seiner schönen Untersuchung über Pikrylverbindungen machte C. Clemm¹⁾ die Beobachtung, dass Schwefelammonium auf Pikramid unter Bildung eines rothen Körpers einwirkt. Es ist uns gelungen, diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten und seine Constitution festzustellen.

Man verfährt zur Darstellung des rothen Körpers auf folgende Weise: Pikramid wird in alkoholischem Ammoniak suspendirt und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei das Pikramid in Lösung geht; nach längerem Stehen scheidet sich der neue Körper aus der Lösung in Gestalt eines Niederschlags aus. Noch vortheilhafter erhält man denselben Körper durch fünf bis sechsständiges Erhitzen von Pikramid mit einer alkoholischen Schwefelammonium-Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 130° . Zur Reinigung der Substanz wird das Rohproduct zunächst mit concentrirter Salzsäure ausgezogen, wobei der grösste Theil in Lösung geht; das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, giebt einen rothen Niederschlag, welcher leicht durch Behandlung mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	36.36	36.78	—	—
H	3.03	3.42	—	—
N	28.28	—	28.42	28.91

¹⁾ Journ. pr. Chem. 109, 158.