

1) Würfel herrschend, das Octaëder untergeordnet, aber stets unsymmetrisch, mit theils grossen, theils kleinen Flächen auftretend wie in Fig. 1. Unter den bestimmten Krystallen fanden sich sieben Exemplare dieser Art, ferner

2) ein einzelner, ziemlich symmetrischer Krystall, bei dem das Octaëder *o* herrschend, der Würfel *a* untergeordnet ist (Fig. 2);

3) ein nach einer Axe verlängertes Granatoëder (scheinbar quadratisches Prisma) *d*, mit vierflächiger Zuspitzung (Fig. 3); selten findet sich an einer Ecke eine Würfelfläche (Fig. 4).

41. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation von Chinin vermittelt Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach derselben Methode wie das Anilin und Toluidin¹⁾ haben wir auch das Chinin oxydirt, nur haben wir zur Beschleunigung der Reaction statt des Wasserbades ein Chlorcalciumbad angewandt, welches gestattet, die Flüssigkeit in dem Oxydationskolben zum Kochen zu bringen.

Wir verwandten das Chinin als schwefelsaures Salz; zu den quantitativen Versuchen wurde es vorher bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Verbraucht wurden 8.5 bis 9.5 g Kaliumpermanganat und 16 g getrocknetes schwefelsaures Chinin. Bei Portionen von 20 g währte die Oxydation beiläufig 12 Stunden.

Die Menge der Oxalsäure, welche erhalten wurde, schwankte zwischen 22 und 26 pCt. derjenigen Menge, welche hätte erhalten werden können, wenn aller Kohlenstoff zu Oxalsäure oxydirt worden wäre.

Die Ausbeute an Ammoniak betrug in drei verschiedenen Operationen 41.2, 41.5, 43.4 pCt. der Menge Ammoniak, welche sich hätte bilden können, wenn aller Stickstoff aus dem Chinin in Ammoniak verwandelt worden wäre. Das Ammoniak wurde in bekannter Weise isolirt und durch Glühen des Platindoppelsalzes bestimmt. Durch den gefundenen Platingehalt wurde zu gleicher Zeit die Abwesenheit anderer Amine dargethan.

Wiewohl die erhaltenen Zahlen die Vermuthung nahe legen, dass bei der Oxydation des Chinins die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, ist es uns doch nicht gelungen, der bei dieser Annahme geforderten Zahl von 50 pCt. näher zu kommen. Dieses scheint daher zu rühren, dass ein geringer Theil des Chinins der Zersetzung entgeht. Wir konnten wenigstens aus den abfiltrirten Manganoxiden

¹⁾ Diese Berichte X, 1936; XI, 1202.

kleine Mengen eines Körpers gewinnen, der allem Anscheine nach Chinin ist.

Es musste uns nach diesen Resultaten vor Allem daran liegen, zu erforschen, in welcher Form die andere Hälfte des Stickstoffs bei dieser Oxydation des Chinins auftritt.

Nach einigen Versuchen gelang es uns, eine stickstoffhaltige Säure nachzuweisen, welche in folgender Weise isolirt wurde. Die Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des Manganniederschlags mit Schwefelsäure neutralisirt und durch Einengen der grösste Theil des schwefelsauren Kaliums nebst etwas oxalsaurem Kalium entfernt. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Chlorbarium versetzt, der voluminöse Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt, und die Flüssigkeit nach Entfernung des Bariumsulfats eingedampft. Die erhaltene, feste Masse enthält die Säure, noch stark mit anorganischen Salzen und Oxalsäure verunreinigt. Zieht man dann mit Aether-Alkohol aus, so geht die neue Säure in Lösung. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird die Säure durch Kochen mit Bariumcarbonat und Wasser in das schwerlösliche Barytsalz verwandelt, welches gut ausgewaschen wird und nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration beim Eindampfen auf ein kleines Volum die neue Säure in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen liefert. Meist ist sie noch durch etwas Oxalsäure verunreinigt, die leicht durch Umkrystallisiren entfernt werden kann.

Die Säure stellt durchsichtige Krystalle dar, welche bei auffallendem Licht schwach grünlich gefärbt sind, bei 100° durch Krystallwasserverlust zu verwittern anfangen, im Capillarröhrchen erhitzt, über 190° allmählig schwarz werden und ungefähr bei 244° (uncorr.) schmelzen. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und wie es scheint auch Wasser. Man erhält ein krystallinisches, stickstoffhaltiges Sublimat, das saure Reaktion zeigt. Ehe sie schmilzt, ist die Säure offenbar schon zersetzt, weshalb wohl der Schmelzpunkt etwas wechselnd gefunden wurde.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Spiritus, fast nicht in Aether und Benzol. Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwachrothe Färbung.

Wir haben die Säure und einige ihrer Salze untersucht. Nach unseren Analysen, welche wir an einem anderen Orte zu veröffentlichen beabsichtigen, ist sie dreibasisch und nach der Formel $C_8H_5NO_6$ zusammengesetzt. Lufttrocken enthält sie 1.5 Moleküle Krystallwasser, das wie erwähnt langsam bei 100°, rascher bei 120° entweicht.

Das neutrale Barytsalz, $C_8H_2Ba_3NO_6$, erhält man sowohl durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit essigsaurem Baryt, als auch durch direkte Fällung der Säurelösung mit demselben

Reagenz. Es ist fast unlöslich in Wasser und wird amorph erhalten, wenn man es in der Kälte durch essigsauren Baryt aus der wässrigen Säurelösung fällt. Erhitzt man den Niederschlag sammt der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so verwandelt sich derselbe in kleine Nadeln.

Das neutrale Calciumsalz, $C_8H_2Ca_3NO_6$, wurde durch Fällen der Säurelösung mit essigsaurem Kalk oder auch durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser dargestellt. Es ist schwer löslich in Wasser und stellt kleine, concentrisch gruppirte Nadeln dar.

Das neutrale Silbersalz, $C_8H_2Ag_3NO_6$, wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat anscheinend amorph gefällt.

Ein saures Silbersalz, $C_8H_3Ag_2NO_6$, wird durch Fällen der Säurelösung mit Silbernitrat als amorph, später krystallinisch werdender Niederschlag erhalten.

Das neutrale Kaliumsalz, $C_8H_2K_3NO_6$, wurde bereitet, indem man die wässrige Säurelösung mit Kalilauge neutralisirte und eindampfte, dann in wenig Wasser löste und vorsichtig Spiritus hinzufügte. Man erhält in dieser Weise das Salz als weisse, stark glänzende Blättchen.

Durch Fällung der Säurelösung mit essigsaurem Kupfer erhält man einen hellblauen, schwerlöslichen, amorphem Niederschlag, essigsaures und basisch essigsaures Blei geben weisse Niederschläge.

Die Ausbeute an Säure beträgt ungefähr 15 pCt. des bei der Oxydation angewandten krystallisirten schwefelsauren Chinins; indessen sammeln sich kleine Mengen in den Laugen an, welche man bei der Darstellung des Barytsalzes erhält.

Diese Mutterlaugen enthalten wahrscheinlich noch andere, stickstoffhaltige Oxydationsprodukte des Chinins, mit deren Reindarstellung wir noch beschäftigt sind.

Wir machen darauf aufmerksam, dass Ramsay und Dobbie (d. Ber. XI, 324) eine bei der Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure beschrieben haben, welche mit der unsrigen in vielen Hinsichten Aehnlichkeit zeigt.

Chinidin (Conchinin nach Hesse) und auch Cinchonin liefern allem Anscheine nach bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Säure wie Chinin; man erhält für die drei Säuren dieselben analytischen Zahlen, und ist ihr Verhalten gegen Salzlösungen gleich.

Wahrscheinlich wird unsere Säure, welche wie erwähnt dreibasisch ist, als Tricarboxypiridensäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, anzusprechen sein. Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung, dass man bei der trocknen Destillation des Kalksalzes mit überschüssigem Kalk

ein Oel erhält, dessen Geruch an den der Dippel'schen Basen erinnert.

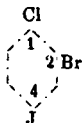
Mit der weiteren Untersuchung der Säuren und ihrer Umwandlungsprodukte sind wir noch beschäftigt.

Rotterdam, Amsterdam, im Januar 1879.

42. E. Wroblevsky: Zur Frage über die Structurformeln der aromatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 20. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zahlreichen Isomeren der Benzolderivate werden auf eine andere Art als die Derivate des Methans oder überhaupt organische Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette bezeichnet. Die jetzt angewandte Art der Bezeichnung ist in vieler Hinsicht unbequem. Um die verschiedenen Combinationen auszudrücken, muss man entweder die graphische Darstellung anwenden, oder man hat ausser den Formeln noch die Zahlen zu schreiben, welche die relative Stellung der eintretenden Gruppen bezeichnen, dazu noch die Buchstaben p. m. o. So z. B. wendet man, um die Structur des Derivates C_6H_3ClBrJ auszudrücken, die Figur



an, oder man schreibt die Formel C_6H_3ClBrJ (1:2:4) oder C_6H_3ClBrJ . Am anschaulichsten drückt noch die Figur die Structur eines solchen Isomeren aus, aber sie nimmt zu viel Platz ein.

Es scheint mir, dass es möglich ist, die Darstellung der Isomeren bedeutend zu vereinfachen, wenn man die Bezeichnung durch Buchstaben und Zahlen aufgibt und als Basis ein etwas anderes Princip annimmt, bei welchem die Formeln nichts von ihrer Anschaulichkeit verlieren.

Das Princip, welches ich vorzuschlagen mir erlaube, wird am deutlichsten aus den Formeln zu ersehen sein, durch welche ich z. B. die Chlorderivate des Benzols ausdrücke:

empirisch	symmetrisch	unsymmetrisch	benachbart ¹⁾
$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_2ClH_2Cl$	C_6H_3ClHCl	$C_6H_3Cl_2H$
$C_6H_3Cl_3$	$C_6HClHClHCl$	$C_6H_2ClHCl_2$	$C_6H_2Cl_3H$
$C_6H_2Cl_4$	$C_6HCl_2HCl_2$	$C_6HClHCl_3$	C_6HCl_4H

¹⁾ In den Formeln, welche die benachbarten Derivate bezeichnen sollen, ist ein Wasserstoffatom besonders geschrieben zum Unterschiede von den empirischen Formeln.