

Das Wasser wurde durch Trocknen auf 120° bestimmt. Die trockene Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{16}H_{13}N_3O)H_2SO_4$
C	—	61.54
H	—	4.49
N	13.13	13.47
O	—	5.12
SO <sub>4</sub>	15.84	15.38.

## 62. Zd. H. Skraup: Oxydationsprodukte der Chinabasen.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlicht Hr. Königs eine Untersuchung über die Oxydation des Cinchonins mittelst Chromsäure, die von mir erzielte Resultate so nahe berührt, dass ich mich veranlasst sehe, über meine Arbeit schon heute zu berichten, so ungeschlossen deren Ergebnisse in mehr als einer Richtung auch sind.

Frühere Untersuchungen über die Zusammensetzung des Cinchonins, sowie über dessen Spaltung in Ameisensäure und Cinchotenin machten es mir wahrscheinlich, dass die Cinchoninsäure Weidel's, falls sie überhaupt ein Zerfallsprodukt und nicht etwa ein durch Kohlenstofffixirung entstandenes Derivat ist, die ihr von Weidel beigelegte Formel nicht besitzen dürfte.

Zunächst habe ich die Säure untersucht, die sich unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die erwähnte Chinabase findet, die von Caventou und Willm als Carboxycinchoninsäure zuerst beschrieben wurde, von der Weidel annahm, dass sie Cinchoninsäure sei, und von der ich schon früher mitgetheilt habe, dass sie erst bei energischerer Operation also aus dem Cinchotenin entstehe.

Weidel's Vermuthung hat sich bestätigt, nur habe ich die caffeinartig krystallisirende Säure, die nach jenem wasserfrei sein soll, auch nach wochenlangem Liegen an freier Luft wasserhaltig gefunden. Der Trockenverlust war jedoch bei verschiedenen Präparaten nicht ganz constant und schwankte zwischen 7.4—8.2 pCt., welche Zahlen der Formel  $C_{10}H_7NO_2 + H_2O$ , die 9.4 pCt. verlangt, am nächsten kommen, jedenfalls aber darthun, dass auch die freien Krystallnadeln der Cinchoninsäure mit Wasser anschliessen, welches an trockener Luft theilweise entweicht. Saure Salze der Cinchoninsäure darzustellen, wollte mir nicht gelingen.

Um über die Molekulargrösse der Säure, deren Zusammensetzung durch Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, ihres Kupfer- und Silbersalzes controlirt und thatsächlich der einfachsten Formel  $C_{10}H_7NO_2$  entsprechend gefunden wurde, Klarheit zu bekommen, habe ich den Methyläther derselben (aus dem Silbersalz und Jodmethyl durch Erhitzen im verschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur) dargestellt, in der Hoffnung, dass derselbe leichter vergasbar sei, als die freie Säure, die, in ganz minimaler Quantität erhitzt, sich zwar mit Leichtigkeit und anscheinend unverändert verflüchtigt, nicht aber, wenn ihr Gewicht auch nur einige Milligramme beträgt. Die Ausföhrung der Dampfdichtebestimmung scheiterte bisher an dem Umstande, dass der in Aether und Alkohol ziemlich leicht lösliche Methyläther aus allen bisher versuchten Lösungsmitteln nur überaus schwierig krystallisirt und deshalb auch nicht in genügender Quantität rein dargestellt werden konnte. Erwähnt sei noch, das derselbe in nicht ganz reinem Zustande lebhaft roth gefärbt ist, ähnlich wie Nitroprussidnatrium, sich mit weit weniger intensiver Farbe auflöst und centimeterlange, gut ausgebildete Prismen bildet.

In der Absicht, die Cinchoninsäure in grösseren Mengen zu beschaffen, habe ich geradeso wie Königs die Oxydation mit Chromsäure versucht.

Schon vor mehreren Jahren fand ich, dass bei gemässigter Einwirkung von Chromsäure auf Cinchonin (2 Mol.  $CrO_3$  auf 1 Mol.  $C_{19}H_{22}N_2O$ ) ausser einer bedeutenden Menge einer Base, die ihrer vom Cinchonin theilweise abweichenden Eigenschaften halber von Rochleder und mir als ein Oxydationsprodukt angesehen wurde, sich aber, wie ich vor Kurzem mittheilte, als unverändertes Cinchonin herausgestellt hat, eine in Wasser schwer lösliche Säure entstehe, die ich aber damals nicht näher untersuchte. Dieselbe erwies sich nun als identisch mit Cinchoninsäure, und nach einigen Versuchen, bei denen die sich bildende Säure als Silber- oder Kupfersalz abgeschieden und gewogen wurde, fand ich folgende Verhältnisse am vortheilhaftesten, mit denen die von Königs gewählten sehr gut übereinstimmen.

Auf 10 Th. Cinchonin wurden 21 Th. Chromsäure und die zur Lösung des Chromoxydes nothwendige Menge Schwefelsäure genommen und in nicht zu verdünnter Lösung gekocht, bis die Farbe derselben rein grün geworden war. Die Reaction beginnt erst in der Wärme und verläuft, wie auch Königs angiebt, unter Kohlensäureentwicklung. Bei Anwendung von Chromsäure ist die Ausbeute an Säure gradatim kleiner; wird mehr Oxydationsmittel genommen, so bleibt die Reaction endlich stehen und die Farbe des Kolbeninhalts auch bei länger fortgesetztem Kochen missfarbig, ein Zeichen des Chromsäureüberschusses.

Die Säure wurde aus der Oxydationsflüssigkeit entweder geradeso abgeschieden, wie auch Königs verfuhr, oder auch derart, dass mit Ammoniak heiss gefällt wurde. Es gelingt ziemlich leicht den Punkt genau zu treffen, wo weder Chromsalz noch Chromoxyd in Lösung ist. Die filtrirte Salzlösung wird dann durch Abdampfen im Wasserbade verarbeitet, wobei unter Ammoniakverlust die freie Säure sich abscheidet, oder auch durch Zusatz von etwas Essigsäure, einer genügenden Menge von Kupferacetat und Einengen bis etwa auf's halbe Volum, wobei das in Wasser so gut wie unlösliche Kupfersalz sich abscheidet und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. In einem Versuche, wo die Abscheidung der Säure vermittelst Ausfällen mit Silbernitrat ohne vorhergehendes Einengen erfolgte, wurden über 50 pCt. des angewendeten Cinchonins an wasserfreier Säure (als Silbersalz gewogen) erhalten, in einem zweiten vermittelst des Kupfersalzes 43 pCt.

Es mag gleich hier erwähnt werden, dass Cinchonidin<sup>1)</sup>, genau in derselben Weise behandelt, ebenfalls eine gleich erfreuliche Ausbeute an Cinchoninsäure liefert, welche auch durch Oxydation des Cinchotenins und des Cinchotenidins erhalten wird, bei welcher letzteren zwei Körpern eine Kohlensäureentwicklung nicht statthat, die beim Cinchonidin geradeso wie beim Cinchonin eintritt.

Dieser Umstand macht es mehr denn wahrscheinlich, dass die Bildung von Kohlensäure bei der Oxydation des Cinchonins und seiner Isomeren mit Chromsäure einem analogen Process zuzuschreiben ist, wie die Bildung von Ameisensäure bei gemässiger Einwirkung von übermangansaurem Kali, und dass sie nicht Folge tief eingreifender Prozesse ist. Ich habe mich vergeblich bemüht, unter den mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukten Cinchotenin aufzufinden, und erklärt sich dies dadurch, dass übermangansaures Kali schon in der Kälte und bei grosser Verdünnung einwirkt, die Chromsäure aber erst in der Wärme und bei gesteigerter Concentration, wobei die primär gebildeten Produkte, Ameisensäure und Cinchotenin, sogleich weiter verändert werden, ersteres zu Kohlensäure verbrannt, letzteres in Cinchoninsäure und andere, bisher nicht gekannte Produkte gespalten wird.

Bezüglich letzterer verdient es mitgetheilt zu werden, dass bei der Oxydation aller vier genannter Basen flüchtige Produkte saurer Natur gebildet werden.

Es lag nahe, auch das Chinin und das Conchinin in diese Untersuchung mit einzubegreifen, und wurde gefunden, dass auch diese Substanzen von Chromsäure unter Kohlensäureentwicklung erst in der

<sup>1)</sup> Ebenso die aus einem „Homocinchonidinsulfat“ des Handels gewonnene Base.

Wärme angegriffen werden und neben mit Wasserdampf übergehenden Säuren je eine nicht flüchtige Säure in ganz beträchtlicher Menge liefern, die von der Cinchoninsäure bestimmt verschieden sind; ob dieselben untereinander identisch sind oder nicht, muss erst festgestellt werden.

Nicht unmöglich ist es, dass die Verschiedenheit der Cinchoninsäure mit der aus dem Chinin darstellbaren Substanz mit den Resultaten der im Juni v. J. von den Herren Butlerow und Wischnegradsky vorläufig mitgetheilten Arbeit im Zusammenhange steht, nach der aus dem Chinin nicht Chinolin entsteht, wie aus dem Cinchonin, sondern ein anderer, höher siedender Körper.

Ich bin damit beschäftigt, die neben der Cinchoninsäure aus dem Cinchonin, Cinchonidin, dem Cinchotenin und Cinchotenidin entstehenden Produkte, sowie jene, die beim analogen Process aus dem Chinin und dem Conchinin deriviren, festzustellen.

Ist der obige Vergleich zwischen der Oxydation mit Kaliumpermanganat und jener mit Chromsäure richtig, so müssten die Nebenprodukte aus dem Cinchonin identisch oder doch nahe verwandt sein mit jenen aus dem Cinchotenin, und jene des Cinchonidins mit denen des Cinchotenidins.

Was speciell die Cinchoninsäure betrifft, so habe ich den Schmelzpunkt derselben, der bisher nicht angegeben ist, bei  $256^{\circ}$  (uncorr.) gefunden. Die Säure erweicht bei etwa  $245$ , färbt sich dunkel, schmilzt endlich plötzlich und erstarrt beim Abkühlen zu einer dunkelkrystallinischen Masse. In verdünnter Salzsäure gelöst und auf kleines Volumen verdampft, liefert sie prachtvolle, meist sternförmig gruppirte, lange Nadeln einer Salzsäureverbindung, die von überschüssiger Salzsäure durch Abpressen befreit und mit viel Wasser zusammengebracht, Cinchoninsäure regenerirt, und letztere auf länger fortgesetztem Trocknen im Wasserbade unter Salzsäureabspaltung liefert.

Das Kalksalz der Cinchoninsäure, mit Aetzkalk trocken destillirt, lieferte mir, geradeso wie es Königs beschreibt, ausser reichlichen Mengen einer öligen Flüssigkeit, die die Chinolinreactionen lieferte, einen kleinen Antheil von Krystallen, die nicht näher untersucht wurden.

Mit Rücksicht auf diese Reaction, mit Beziehung auf den Umstand, dass die Cinchoninsäure aus dem Cinchonin und Cinchonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , dann dem Cinchotenin und Cinchotenidin,  $C_{18}H_{20}N_2O_3$ , entsteht und in Mengen, die eine secundäre Reaction nicht wahrscheinlich machen, glaube ich mich bestimmt dahin aussprechen zu können, dass sie die Formel  $C_{10}H_7NO_2$  besitzt und Chinolinmonocarbonsäure ist.

Weidel hat nun gerade die doppelte Formel gewählt, weil ihm die Cinchoninsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure im ge-

schlossenen Rohre Chinolsäure,  $C_9H_6N_2O_4$ , und Cinchomeronsäure,  $C_{11}H_8N_2O_6$ , lieferte. Die Zusammensetzung der letzteren scheint mir nun zweifelhaft geworden zu sein, da aber Weidel zweifellos festgestellt hat, dass die Chinolsäure ein Chinolin-, die Cinchomeronsäure ein Pyridinderivat ist, erscheint mir eine neuerliche Untersuchung letzterer, respective die Umwandlung von Cinchoninsäure in die beiden vermeintlichen Spaltungskörper von grossem Interesse.

Ich vermüthe nämlich, dass die Cinchomeronsäure eine Pyridendicarbonsäure,  $C_7H_5NO_4$ , ist, deren Zusammensetzung mit den Analysen Weidel's zum Theil gut übereinstimmt. Bestätigt sich dies, so ist eine Beziehung zwischen dem Chinolin und dem Pyridin gewonnen, die an jener zwischen Naphtalin und Benzol ein Analogon findet, und es erhalte dann die Ueberführung der Cinchomeronsäure und deren Oxyderivat in stickstofffreie Körper, wie sie Weidel gelang, erhöhte Bedeutung.

Durch Vorstehendes hoffe ich um so mehr mir die ungestörte Vollendung dieser vorläufig mitgetheilten Arbeit gesichert zu haben, als die bisher angedeuteten Resultate in Verfolgung früherer Beobachtungen erreicht wurden. Auf die seiner Zeit von Hrn. O. Hesse angerathene „Beruhigung“, betreffend die von mir angezweifelte Verschiedenheit von Cinchonidin und Homocinchonidin, werde ich demnächst ausführlich antworten.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben, Februar 1879.

### 63. E. W. Büchner: Beitrag zur Kenntniss des Ultramarins.

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Behandlung der Elemente Natrium, Aluminium und Silicium im Schwefelwasserstoffstrom bei höherer Temperatur erhielt ich eine schwarze Masse, welche, nachdem dieselbe mit Wasser ausgewaschen und dann für sich an der Luft stark erhitzt wurde, in Ultramarinblau überging. Krystalle konnten im Letzteren unter dem Mikroskop nicht nachgewiesen werden. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Reaction weiter zu studiren und zu verfolgen, und werde weitere Mittheilungen machen, sobald meine Untersuchungen hierüber weit genug gediehen sind. Betreffs der Constitution des Ultramarins lässt sich aus diesen Versuchen einstweilen wohl soviel mit Bestimmtheit sagen, dass Schwefelmetalle in demselben nicht vorhanden sind.

Die nach dem Glühen von Aluminium, Silicium und Natrium und dem Auswaschen erhaltene, schwarze Masse, in welcher selbst bei 800facher Vergrösserung keine blauen Partikelchen wahrzunehmen