

- Jakob v. Salis, cand. chem., Mülhausen i. E., Ecole supérieure de Chimie (durch O. Billeter und H. Schmid);
 Dr. Paul Radenhausen, Assist. am Univ.-Laborat. Bern
 (durch V. Schwarzenberg und N. Gerber);
 David A. Mac Houll, stud. chem.,
 p.Adr.: H. Lange, Lottumstr. 17, I } (durch C. Liebermann
 Otto Kromberg, stud. chem., } und O. Hörmann);
 Barmen, Albertstr. 19
 Robert Zimmermann, Fluntern-Zürich, Zürichbergstr. 28
 (durch W. Michler und Carl Meyer).
 C. A. Rüggeberg, Netzeim a. Ruhr, (durch A. W. Hofmann
 Aug. Fuchs, Crefeld } und G. Krell).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- Bodewig, C. Krystallographisch-optische Untersuchungen organischer Körper.
 II. Reihe. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
 Albrecht, Max. Die Prüfung der Schmieröle. Sep. Abdr. Riga, Moscau und Odessa
 1879. (Vom Verf.)
 Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. III. Jahrg. Heft 5. (Von Herrn
 Nevole.)
 Wiadomości Farmaceutyczne. 1879. No. 5.
 Obach, Eugen. Hilfstabellen für Messungen elektrischer Leitungswiderstände ver-
 mittelst der Kirchhoff-Wheatstone'schen Drathcombination. München 1879.
 (Vom Verf.)

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

279. H. Weidel und M. v. Schmidt: Ueber die Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin und deren Identität mit Pyridindicarbonsäure.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien; vorgelegt am 23. Mai 1879.]
 (Eingegangen am 3. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da Cinchonin und Cinchonidin bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselben Zersetzungsprodukte liefern, wie der Eine von uns seinerzeit gezeigt hat, so glaubten wir diese Untersuchung auch auf das Chinin ausdehnen zu müssen um zu constatiren, ob sich letzteres in derselben oder in einer von den beiden anderen Alkaloiden verschiedenen Weise verhält.

In der That verläuft die Reaction, wie wir gleich vorausschicken wollen, etwas anders, da statt der vielen Säuren, welche beim Cinchonin gebildet werden, hier nur eine entsteht.

Wir haben vollkommen reines, aus schwefelsaurem Chinin durch Fällen mit Ammoniak, Ausschütteln mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel dargestelltes Chinin¹⁾ verwendet.

Die Base wurde in Salpetersäure gelöst und mit der 25—30fachen Menge Säure so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Ammoniak nicht mehr gefällt wurde. Um diesen Punkt zu erreichen, muss man die Flüssigkeit 2—3 Tage lang unter steter Erneuerung der verdampften Säure im Sieden erhalten.

Die Einwirkung der Salpetersäure ist anfangs ziemlich heftig, mässigt sich aber bald und erreicht nur sehr langsam und unter ganz mässiger Entwicklung rother Dämpfe ihr Ende. Ist so alles Chinin oxydirt, so destillirt man den Ueberschuss der Säure ab und verjagt den letzten Rest derselben in einer Schale auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein honiggelber, dünner Syrup, der nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt ist. Tritt keine Vermehrung der Krystalle mehr ein, so saugt man mittelst der Pumpe die Mutterlauge (a) von den Krystallen (b) ab.

Die Mutterlauge erhitzt man wieder mit Salpetersäure, verfährt wie vorhin angegeben und gewinnt so neue Mengen der Krystalle (b). Das Oxydiren der jedesmaligen Mutterlauge lässt sich so lange fortsetzen, bis Alles in die Krystalle (b) umgewandelt worden ist.

Die vereinigten gleichartigen, krystallinischen Ausscheidungen (b) sind schon nach dem Absaugen nahezu farblos und sehen auch unter dem Mikroskop vollkommen homogen aus. Man kann sich leicht überzeugen, dass neben ganz geringen Spuren von Oxalsäure nur eine stickstoffhaltige Säure vorliegt, welche man aus diesen Rohkrystallisationen auf folgende Art darstellt.

Die Ausscheidungen (b) werden in sehr viel Wasser aufgenommen (die Lösung tritt erst in der Kochhitze und da nur allmähig ein) und die erhaltene Lösung mit chemisch reinem, kohlen sauren Kalk genau neutralisirt. Die vom überschüssigen kohlen sauren Kalk und dem ausgeschiedenen oxalsaurigen Kalk abfiltrirte Lösung des Kalksalzes wird nach dem Concentriren, wobei sich meist schon Krystalle desselben abscheiden, mit Salpetersäure versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen ist fast die ganze Säure als ein schwach gelb gefärbtes Haufwerk von nadelförmigen Krystallen abgeschieden. Letztere sammelt man auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser gut aus. Aus dem Filtrate lassen sich noch kleine Mengen durch Concentriren und Stehenlassen gewinnen.

¹⁾ Die Analyse ergab:

	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C	74.07	73.86
H	7.41	7.58.

Um die Krystalle farblos und völlig rein zu erhalten, löst man sie nochmals in Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt (Wasser allein würde zu einem grossen Verlust an Substanz Veranlassung geben) und kocht durch einige Zeit mit Thierkohle. Aus dem entfärbten Filtrate scheidet sich beim Concentriren die Säure in Form von zarten, weissen, prismatischen Nadeln aus, die salpetersäurehaltige Mutterlauge enthält noch einen geringen Rest davon.

Die Ausbeute an dieser Säure ist eine gute zu nennen, denn wir erhielten 28 pCt. reiner Säure vom angewandten Chinin.

Die Säure ist, einmal krystallisirt, nur sehr schwierig in siedendem Wasser löslich. Sie enthält kein Krystallwasser und liefert, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

In 100 Theilen:

C	49.71	50.16	—	—
H	3.09	3.10	—	—
N	—	—	8.38	8.85.

Die Säure schmilzt bei 249 — 251° unter theilweiser Zersetzung und bräunt sich schon vorher. Sie wurde an ihren weiteren Eigenschaften sowie an dem angegebenen Schmelzpunkt als identisch mit der von Einem von uns aus Cinchonin erhaltenen Cinchomeronsäure¹⁾ erkannt, für welche Säure die Formel $C_{11}H_8N_2O_6$ seinerzeit aufgestellt wurde. Diese Formel verlangt Zahlen, die im Wesentlichen mit den oben angeführten übereinstimmen, nur im Stickstoffgehalt ist eine erhebliche Differenz ersichtlich.

	$C_{11}H_8N_2O_6$	Gefunden im Mittel
C	50.00	49.94
H	3.03	3.10
N	10.60	8.67.

Die Säure von der Formel C_{11} wurde in der citirten Abhandlung als dreibasisch bezeichnet.

Wir haben uns zunächst bemüht, die drei möglichen Reihen von Salzen herzustellen. Es gelang uns jedoch nur zwei derselben zu erhalten, so dass wir annehmen müssen, die aus Chinin gebildete Säure sei überhaupt nur eine zweibasische, von welchem Gesichtspunkte ausgehend man aus den gefundenen Zahlen die Formel $C_7H_5NO_4$ berechnen kann, mit welcher alle späterhin zu beschreibenden Eigenschaften der Säure vollkommen im Einklang stehen.

	$C_7H_5NO_4$
C	50.29
H	2.99
N	8.38.

Diese Formel wurde bestätigt gefunden durch folgende Salze.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 96.

Saures Natronsalz.

Zur Darstellung desselben wurden je 2 g der freien Säure genau abgewogen. Die eine Partie wurde in kochendem Wasser gelöst, mit kohlen saurem Natron genau neutralisirt und hierauf die zweite Hälfte der Säure hinzugefügt. Nach längerem Kochen wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei sich das saure Natronsalz krystallinisch abschied. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit, hierauf wiederholt aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten sie auf diese Weise nahezu farblos, in kleinen, anscheinend prismatischen Krystallen, die aus der Mutterlauge genommen, rasch opak wurden. In Wasser lösen sie sich sehr leicht, in Alkohol nur schwierig. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

In 100 Theilen:

		$C_7H_4NaNO_4$
C	44.16	44.44
H	2.32	2.12
N	7.59	7.47
Na	12.10	12.16.

Neutrales Natronsalz.

Durch genaues Absättigen der freien Säure mit kohlen saurem Natron und Eindampfen der gewonnenen Lösung dargestellt. Es bildet kleine, glänzende Krystalle, die sich in Wasser und auch in Alkohol ziemlich leicht lösen und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die sie bei 110° verlieren. Die Natronbestimmung ergab einen Natriumgehalt von 21.91 pCt., die Formel $C_7H_3Na_2NO_4$ verlangt 21.80 pCt.

Neutrales Kalksalz.

Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes sind schon in der Abhandlung über das Cinchonin genau angegeben. Bei der Analyse erhielten wir folgende Werthe:

In 100 Theilen:

				$C_7H_3CaNO_4$
C	40.73	—	—	40.97
H	1.59	—	—	1.46
N	—	6.69	—	6.82
Ca	—	—	19.26	19.51.

Das Salz enthält lufttrocken 21.96 pCt. Wasser; aus der Formel $C_7H_3CaNO_4 + 3H_2O$ berechnen sich 21.23 pCt.

Durch die Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure sind gleichzeitig entstanden: Cinchoninsäure (Carbochinolinsäure), Chinolsäure, Cinchomeron- und Oxycinchomeronsäure, und schon in der citirten

Abhandlung ist hervorgehoben, dass die Trennung dieser Säuren nur höchst schwierig zu bewerkstelligen ist. In der That hat sich gezeigt, dass die damals erhaltene Cinchomeronsäure verunreinigt war durch Chinolsäure und so erklärt sich wohl der höher gefundene Stickstoffgehalt. Aus dem Chinin hingegen bildet sich, wie erwähnt, nur eine Säure, deren Reinigung leicht gelingt, und darum waren wir in der Lage, trotz der verhältnissmässig geringen Mengen zu absolut reinen Präparaten zu gelangen.

Die nunmehr aufgestellte Formel $C_7H_5NO_4$ entspricht der von Devar dargestellten Pyridendicarbonsäure $C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, welche er aus Picolin erhalten haben will.

Mit der Säure Devar's ist jedoch die Cinchomeronsäure, welchen Namen wir beibehalten wollen, um sie von den andern möglichen Pyridendicarbonsäuren zu unterscheiden, nicht identisch, denn Devar's Säure hat den Schmelzpunkt 241° und giebt mit Eisenvitriollösung eine charakteristische, rothe Färbung.

Dass die Cinchomeronsäure eine Dicarbonsäure des Pyridins ist, hat Skraup ¹⁾ vermuthungsweise ausgesprochen.

Unsere Cinchomeronsäure ist ebensowenig identisch mit der von Ramsay und Dobbie ²⁾ durch Oxydation mit Kaliumhyperpermanganat aus dem Chinin dargestellten Säure. $C_7H_5NO_4$, die ebenfalls eine rothe Eisenreaction besitzen soll, als auch mit der von Hoogewerff und van Dorp ³⁾ aus diesem Alkaloid dargestellten Säure, welche bei 244° schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und welche sie als Pyridentricarbonäure betrachten.

Mit der Auffassung, dass die Cinchomeronsäure nach der Formel $C_7H_5NO_4$ zusammengesetzt ist, steht die Thatsache, dass die Salze dieser Säure, mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, ziemlich glatt Pyridin liefern, wie der Eine von uns nachgewiesen hat, viel besser im Einklang.

Die Cinchomeronsäure liefert, wenn man die wässrige Lösung ihres Natronsalzes mit nascirendem Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, behandelt, eine stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung conform der früheren Formel $C_{11}H_8N_2O_6$ zu $C_{11}H_{14}O_9$ (Cinchonsäure) berechnet wurde.

Aus den gefundenen Zahlen lässt sich jedoch auch eine Formel mit sieben Kohlenstoffen berechnen u. z.

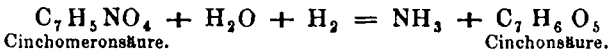
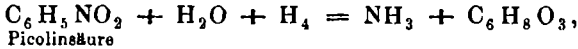
	$C_{11}H_{14}O_9$	$C_7H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$
C	45.51	44.68
H	4.82	4.25

¹⁾ Diese Berichte XII, 243.

²⁾ Ebendasselbst XI, 324.

³⁾ Ebendasselbst XII, 185.

und es kann daher die Umsetzung der Cinchomeronsäure in die Cinchonsäure ähnlich verlaufen wie der Uebergang der Picolinsäure¹⁾ in die zugehörige stickstofffreie Säure, wie die folgenden Gleichungen zeigen:



Die Cinchonsäure zerfällt beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Kohlensäure und giebt die als Pyrocinchonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$, bezeichnete Säure. Dieses Pyroprodukt besitzt so charakteristische Eigenschaften, dass es leicht zu erkennen ist.

Da die Menge des Materials, das uns zur Verfügung stand, nicht allzugross war, wir daher nicht viel Substanz mit der Reinigung derselben verlieren wollten, so stellten wir die Pyrosäure aus dem Rohprodukte sofort dar. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Gramm Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, die erhaltene, farblose Lösung wurde mit Salzsäure sauer gemacht, zur Trockene eingedampft, mit Alkohol extrahirt, und die so erhaltene, rohe Cinchonsäure nach dem Verjagen des Alkohols sofort aus kleinen Retörtchen destillirt.

Anfangs ging Alkohol und Wasser, später ein Oel über, welches auf Uhrgläsern aufgefangen, gleich erstarrte. Das Rohdestillat wurde zwischen Fließpapier gepresst, um schmierige Produkte zu entfernen, und noch mehrmals umdestillirt, endlich aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Pyrocinchonsäure besass den Schmelzpunkt von 90° (frühere Angabe 91°), der Siedepunkt derselben liegt zwischen $212 - 215^\circ$ (uncorr.). Die aus Wasser umkrystallisirte Säure wurde in der beschriebenen Form (rhom-bische, perlmutterglänzende Tafeln) erhalten, besitzt einen süssen Geschmack und saure Reaction. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit den früher gefundenen, auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ berechneten, vollkommen übereinstimmen.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$
C	57.08	57.14
H	5.00	4.76.

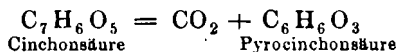
Da die Säure sich destilliren lässt, versuchten wir eine Molekularbestimmung mit Hülfe der Dampfdichte auszuführen, und wirklich gelingt dies nach der Methode von Goldschmiedt und Ciamician²⁾. Wir gelangten so zu der Dampfdichte 4.16, welche mit jener, die sich aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ berechnen lässt, gut übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet
D	4.16	4.35.

¹⁾ Weidel: Ak. Ber. 1879. Maiheft.

²⁾ Diese Berichte X, 641.

Ein Körper von der Formel $C_6H_6O_3$ muss bei der Verbrennung offenbar Zahlen liefern, die mit den für $C_{10}H_{10}O_5$ berechneten absolut zusammenfallen müssen. Es ist sonach die Pyrocinchonsäure nach der Formel $C_6H_6O_3$ zusammengesetzt, wodurch zugleich ein Beweis für die Formel der Cinchon- und auch der Cinchomeronsäure erbracht ist, da die erstere aus der Cinchonsäure offenbar nach der Gleichung:



hervorgegangen ist.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung des Einen von uns wurde gezeigt, dass die Cinchoninsäure, welche vor Kurzem von Koenigs¹⁾ näher untersucht wurde, bei der Behandlung mit Salpetersäure Chinolsäure ($C_9H_6N_2O_6$) und Cinchomeronsäure liefert. Offenbar muss die Chinolsäure vorher gebildet werden und aus dieser dann erst die Cinchomeronsäure entstehen. In der That hat der Versuch diese Annahme bestätigt.

Erhitzt man Chinolsäure mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, so scheint lange keine Einwirkung statt zu haben. Erst wenn man das Erhitzen lange bei einer Temperatur von 170^0 andauern lässt, vollzieht sich die Bildung klainer Mengen dieser Säure, wobei allerdings der grösste Theil der zum Versuch verwendeten Chinolsäure zerstört wird.

Die gebildete Cinchomeronsäure kann man durch Abdampfen und Umkrystallisiren gewinnen.

Diese Thatsache, dass aus einem Chinolinderivat, als welches die Chinolsäure unbedingnt aufzufassen ist, eine Pyridindicarbonsäure gebildet wird, stimmt mit der kürzlich von Hoogwerff und van Dorp²⁾ gefundenen überein, welche direct durch Oxydation des Chinolins eine Säure von der Formel $C_7H_5NO_4$ erhalten haben.

Nach dem nun Mitgetheilten verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf das Chinin wesentlich anders als auf Cinchonin und Cinchonidin, denn

Cinchonin und Cinchonidin liefern	Chinin liefert nur
Cinchoninsäure . $C_{10}H_7NO_2$,	Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$
Chinolsäure . . $C_9H_6N_2O_6$	
Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$	
und $C_8H_5NO_6$ ³⁾	

¹⁾ Diese Berichte XII, 97.

²⁾ Ebendasselbst XII, 747.

³⁾ Die Oxycinchomeronsäure, für welche die Formel $C_{11}H_6N_2O_8$ aufgestellt wurde, dürfte als Pyridintricarbonsäure $C_9H_5NO_6$ zu betrachten sein. Die Procentgehalte beider Säuren differiren nur im Stickstoffgehalt.

Wir beabsichtigen, uns grössere Quantitäten der Cinchomeronsäure darzustellen, um hauptsächlich die Cinchon- und Pyrocinchousäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, damit der Zusammenhang dieser Säuren mit anderen schon bekannten klar gelegt werde.

Wien, im Mai 1879, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

280. G. A. Schmidt: Ueber Nitrophenanthren und Derivate.

Vorläufige Mittheilung.

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

Die Nitroderivate des Phenanthrens und deren Abkömmlinge sind bisher noch nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Graebe beschreibt in seiner umfassenden Abhandlung über das Phenanthren¹⁾ ein Mononitrophenanthren vom Schmelzpunkt 70—80° und ein Dinitrophenanthren, das nicht ganz constant zwischen 150 und 160° schmolz. Einem näheren Studium dieser Verbindungen glaubte ich nun einige Bedeutung beimessen zu können, einerseits in der Voraussetzung, dass das Phenanthren, dieser bei der Anthracengewinnung in so erheblicher Menge auftretende Kohlenwasserstoff, in seinen Amido-, Azo- und Diazoverbindungen möglicherweise eine Quelle neuer, verwerthbarer Farbkörper geben könnte, andererseits um gewisse Beziehungen des Phenanthrens zum Diphenyl, dessen Abkömmling es ist, näher beleuchten.

Bekanntlich erhielt Wald²⁾ bei der Reduction des Dinitrodiphenyls kein Azodiphenyl, sondern Dinitroazoxydiphenyl und Dinitroazodiphenyl, sowie es auch Claus²⁾ nicht möglich war, von demselben zum Azophenylen zu gelaugen. Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich das noch complicirtere Phenanthrenmolekül in dieser Beziehung verhalten würde.

Ogleich ich hiermit noch nicht zum Abschluss gelangt bin, halte ich es für geboten, meine bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen, da ich genöthigt bin, diese Arbeit auf kurze Zeit zu unterbrechen und mir das Recht der Fortsetzung derselben wahren möchte.

Als Ausgangspunkt wählte ich zuerst das Mononitrophenanthren. Zur Darstellung desselben diente mir ein von C. F. Kahlbaum in Berlin bezogenes, gereinigtes Phenanthren, dessen Schmelzpunkt zwischen 98 und 101° lag und das dabei ziemlich rein weiss und gut krystallisirt war, also ein zum Nitriren voraussichtlich genügend reines Material bot. Die Darstellung des Mononitrophenanthrens in grösserer Menge, nach der Vorschrift von Graebe⁴⁾ bot mir jedoch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 155.

²⁾ Diese Berichte X, 137.

³⁾ Diese Berichte VIII, 37.

⁴⁾ L. c.