

## Über Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins.

Von Dr. **H. Weidel** und **A. Cobenzl**.

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Das hervorragende Interesse, welches die Körper der Pyridin-, respective der Chinolinreihe und deren Abkömmlinge für sich in Anspruch nehmen, lässt es wünschenswerth erscheinen, die Kenntniss dieser Körperklassen durch das Studium der Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte, sowie der Sulfosäuren zu erweitern, zumal von diesen ausgehend gerade die weittragendsten Aufschlüsse in Bezug auf die Constitution der Alkaloide zu erwarten sind, wenn durch Einführung von Seitenketten in den Chinolin-, beziehungsweise Pyridinkern neue Verbindungen erzielt werden.

Eine Untersuchung in dieser Richtung schien schon im Vorhinein vielversprechend, da die Möglichkeit, derartige Substitutionsproducte zu erzielen, durch die Arbeiten von Lubavin<sup>1</sup> und A. W. Hofmann<sup>2</sup> dargethan wurde.

Die Einwirkung der Halogene auf die genannten Körperklassen schien uns wenig Erfolg bringend, da hierbei voraussichtlich in erster Linie Additionsproducte zu erwarten waren, die verhältnissmässig schwieriger einer weiteren Bearbeitung zugänglich sind. Aus diesen und mehrfachen anderen Gründen haben wir unsere Studien mit Versuchen, Sulfosäuren herzustellen begonnen und wählten fürs Erste die Cinchoninsäure, um dann später an der Hand der gewonnenen Resultate, die weit mühsamer zu beschaffenden Körper der Pyridinreihe in ähnlicher Weise erfolgreich bearbeiten zu können.

---

<sup>1</sup> Annal. d. Chem. und Pharm., 155, 80.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 1879, 988.

Im Nachstehenden wollen wir nun die Erfahrungen, welche wir bei der Cinchoninsäure zu machen in der Lage waren, mittheilen. Lubavin l. c. konnte durch 40 stündiges Erhitzen des Chinolins mit Vitriolöl eine Sulfosäure dieser Base gewinnen. Es war daher die Entstehung eine derartige Verbindung unter denselben Umständen auch aus der Cinchoninsäure zu erwarten. Allein wir konnten uns bald überzeugen, dass rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf diese Säure ist.

Die Darstellung einer Sulfochinchoninsäure gelingt jedoch leicht nach der von Barth und Senhofer<sup>1</sup> angegebenen Methode durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Phosphor-anhydrid, oder aber auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure auf trockene Cinchoninsäure einwirken lässt.

Man wählt, wie wir durch Versuche festgestellt haben, mit Vortheil folgende Verhältnisse:

10 Grm. reiner wasserfreier Cinchoninsäure werden in einer Röhre mit 20 Grm. Phosphorsäureanhydrid und 20 Grm. Vitriolöl gemischt und nach dem Zuschmelzen während 6 Stunden auf 170—180° C.<sup>2</sup> erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach dem Abkühlen in eine zähe braungelbe, durchsichtige Masse verwandelt, die man nach dem Öffnen, wobei eine geringe Quantität schwefeliger Säure entweicht, in etwa 150 Cc. Wasser einträgt, hierbei findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Der Überschuss des Säuregemisches löst sich, während die selbst in heissem Wasser schwierig lösliche Sulfosäure herausfällt. Der grauweisse, fein krystallinische Niederschlag (A) wird, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, mittelst der Pumpe von der bräunlich gefärbten Mutterlauge (B) getrennt, und durch Nachwaschen mit Eiswasser von der Phosphorsäure und Schwefelsäure befreit.

Die Ausscheidung A wird nun behufs weiterer Reinigung zunächst aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die in grossen, glänzenden Krystallen ausgeschiedene Sulfosäure ist zwar noch

---

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1871, Juli-Heft.

<sup>2</sup> Die Bildung der Sulfosäure findet theilweise schon bei 120° C. statt, man erzielt jedoch bei Einhaltung der angegebenen Temperaturen das günstigste Resultat.

etwas braun gefärbt, aber ein zweimaliges Behandeln mit Thierkohle in verdünnter Lösung genügt um sie vollkommen farblos und rein zu erhalten.

Die Mutterlaugen B enthalten verhältnissmässig nur wenig von der Sulfosäure neben grossen Mengen von Phosphorsäure, Schwefelsäure und geringe Quantitäten unangegriffener Cinchoninsäure.<sup>1</sup> Die Trennung bewerkstelligt man am besten mit Barytwasser. Hiezu wird die, in viel Wasser gelöste Lauge in der Siedhitze mit diesem neutralisirt. Die, vom ausgeschiedenen phosphorsauren und schwefelsauren Baryt, welcher auch die färbenden Substanzen grösstentheils enthält, filtrirte Lösung wird auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit Bleizucker versetzt. Es scheidet sich nun nach einiger Zeit das sehr schwer lösliche Bleisalz (C) der Sulfosäure aus, während im Filtrate (D) die Cinchoninsäure zurückbleibt. Durch Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze kann die Sulfosäure gewonnen werden.

Aus dem Filtrate D wird das Blei und der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so, dass man durch Eindampfen den Rest der nicht in Reaction getretenen Cinchoninsäure wieder gewinnen kann.

Die Ausbeute an Monosulfocinchoninsäure ist sehr gut, denn wir erhielten über 70 Procent der theoretisch verlangten Menge.

Die Darstellung dieser Sulfosäure gelingt, wie wir Eingangs erwähnten, auch durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid<sup>2</sup> auf die Cinchoninsäure im geschlossenen Rohre. Hiezu ist zu bemerken, dass ein fünfständiges Erhitzen genügt, um eine Ausbeute zu erzielen, welche der nach der andern Methode erhaltenen gleich ist. Die Bildung der Sulfosäure erfolgt theil-

---

<sup>1</sup> Die Cinchoninsäure verschwindet nicht, wenn die Röhren auch länger als sechs Stunden erhitzt werden. Steigert man aber die Temperatur, so wird allerdings der letzte Rest der Säure in die Sulfosäure umgewandelt, doch zersetzt sich dabei auch schon ein beträchtlicher Theil derselben.

<sup>2</sup> Die Firma N. Stark, in Prag, erzeugt Schwefelsäureanhydrid im Grossen. Da man von dieser Firma beliebige Quantitäten dieses Reagens beziehen kann, der lästigen Darstellung derselben daher überhoben ist, so arbeitet man, um grosse Mengen der Sulfosäure darzustellen, zweckmässigerweise nach der zweiten Methode.

weise schon bei 100° C. Die Aufarbeitung und Trennung von der auch in diesem Falle nicht in Reaction tretenden Cinchoninsäure wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die nach den beiden Vorschriften erhaltene Sulfosäure, welche wir, um sie von den sechs überhaupt möglichen Sulfosäuren der Cinchoninsäure zu unterscheiden als

#### $\alpha$ Sulfocinchoninsäure

bezeichnen wollen, erscheint in reinstem Zustande in vollkommen farblosen, durchsichtigen und wohlausgebildeten, starkglänzenden Krystallen, die dem triklinen System angehören.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und kann selbst nur durch längeres Kochen mit diesem allmähig in Lösung gebracht werden. Sie ist sowohl in kaltem als auch in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol unlöslich. Sie verträgt ziemlich hohe Temperaturen, ohne sich zu zersetzen, schmilzt und sublimirt nicht, verbrennt bei sehr starkem Erhitzen unter Rücklassung einer dichten Kohle.

Die  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure ist eine starke Säure, zersetzt kohlen saure Salze mit Leichtigkeit. Sie besitzt einen anhaltenden, intensiv bitteren Geschmack. Ihre Lösung fällt Bleizucker weiss krystallinisch, essigsäures Kupfer bringt in einer concentrirten siedenden Lösung derselben einen licht grünen, schweren krystallinischen Niederschlag hervor. Durch salpetersaures Silber, Chlorecalcium oder Chlorbaryum wird die Säure nicht gefällt.

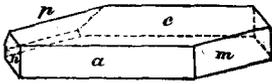
Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollkommen entweicht und kann, wenn man eine verdünnte Lösung langsam unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten lässt, in prächtig ausgebildeten Krystallen von bedeutender Grösse erhalten werden, welche Herr Dr. Březina so freundlich war, krystallographisch zu bestimmen. Er theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente:  $a : b : c = 2 \cdot 0470 : 1 : 0 \cdot 9954$ .

$\alpha = 89^\circ 33 \cdot 2$ ;  $\beta = 98^\circ 4 \cdot 7$ ;  $\gamma = 92^\circ 36 \cdot 5$ .

Fig. 1.



Formen:  $a(100)c(001)m(110)$   
 $n(\bar{1}\bar{1}0)p(\bar{1}\bar{1}1)$  letztere einseitig.

Spaltbarkeit:  $q(1\bar{1}1)$  vollkommen.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
$am$	$100 \cdot 110$	—	$61^\circ 41'$
$an$	$100 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	—	$65^\circ 49'$
$m\bar{n}$	$110 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	$52^\circ 30'$	$52^\circ 30'$
$ac$	$100 \cdot 001$	—	$81^\circ 56'$
$mc$	$110 \cdot 001$	$86^\circ 29'$	$86^\circ 35'$
$cp$	$001 \cdot \bar{1}\bar{1}1$	$50^\circ 8'$	$50^\circ 25'$
$p\bar{m}$	$\bar{1}\bar{1}1 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	$43^\circ 17'$	$43^\circ 20'$
$nq$	$\bar{1}\bar{1}0 \cdot 1\bar{1}1$	$41^\circ 5'$	$40^\circ 51'$
$qc$	$1\bar{1}1 \cdot 001$	$45^\circ 14'$	$45^\circ 43'$
$cn$	$001 \cdot \bar{1}\bar{1}0$	—	$86^\circ 18'$
$\bar{a}p$	$\bar{1}00 \cdot \bar{1}\bar{1}1$	—	$74^\circ 26'$

Optische Orientirung: auf  $q(1\bar{1}1)$  eine optische Axe mit sehr starker Axendispersion gegen die Ecke  $qac$  austretend, mit  $\rho$  gegen  $c$ .  $v$  gegen  $a$ .

Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

- I. 0.4936 Grm. Substanz gaben 0.8628 Grm. Kohlensäure und 0.1251 Grm. Wasser.
- II. 0.4166 Grm. Substanz gaben 0.7229 Grm. Kohlensäure und 0.1038 Grm. Wasser.
- III. 0.4690 Grm. Substanz gaben 24.0 Cc. Stickstoff bei  $22.5^\circ \text{C}$ . und 756.8 Mm.
- IV. 0.4016 Grm. Substanz gaben 19.9 Cc. Stickstoff bei  $20.5^\circ \text{C}$ . und 751.4 Mm.
- V. 0.5917 Grm. Substanz gaben 0.5290 Grm. schwefelsauren Baryt.
- VI. 0.6012 Grm. Substanz gaben 0.5423 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C . . . . .	47·67	47·34	—	—	—	—
H . . . . .	2·81	2·76	—	—	—	—
N . . . . .	—	—	5·74	5·59	—	—
S . . . . .	—	—	—	—	12·29	12·44

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Monosulfosäure berechnet sind, vollkommen überein

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$
C . . . . . 47·50	47·43
H . . . . . 2·78	2·76
N . . . . . 5·66	5·53
S . . . . . 12·43	12·35

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben Daten, die zeigen, dass die  $\alpha$  Monosulfocinchoninsäure mit einem Molekül Wasser krystallisirt:

- I. 0·5290 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0354 Grm. Wasser.  
 II. 0·6352 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0435 Grm. Wasser.  
 III. 0·3928 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0265 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2 + H_2O$ verlangt
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·69	6·84	6·75	6·64

Eine Anzahl von Salzen, die wir aus der Säure dargestellt haben, zeigen, dass dieselbe zweibasisch ist und bestätigen so die angegebene Formel. Saure Salze konnten wir nicht erhalten.

**Kalisalz.** Dasselbe wird durch genaues Absättigen einer Säurelösung mit Ätzkali nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in Form von feinen seideglänzenden Nadeln erhalten, die,

einmal abgeschieden, nur sehr schwer in Wasser löslich sind. Das Salz enthält 2 Kalium.

**Ammonsalz.** Das durch Auflösen der reinen Säure in verdünntem Ammoniak dargestellte Salz scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe in grossen, farblosen, stark glänzenden Krystalltafeln ab, welche in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol hingegen schwierig löslich sind.

Herr Dr. Březina theilt uns über die krystallographischen Verhältnisse dieser Verbindung Folgendes mit:

Fig. 2.



Krystallsystem: Monoklin.

Elemente:  $a : b : c = 1.19 : 1.3 : 53$ ;  $\beta = 95^\circ 14'$ .

Formen:  $c$  (001)  $m$  (110)  
 $d$  (101)  $e$  ( $\bar{1}04$ )  $h$  (011)  
 $p$  (111).

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
$cd$	001·101	—	66°41'5''
$ce$	001· $\bar{1}04$	38°18'	37°31'
$ch$	001·011	74°8'	74°6'
$h\bar{h}'$	011·0 $\bar{1}\bar{1}$	—	31°44'
$mm'$	110· $\bar{1}10$	—	80°8'
$mc$	110·001	86°38'	86°54'
$cp$	001·111	74°32'	74°38'
$pm$	111·110	12°6'	12°13'
$md$	110·101	52°17'	52°10'

Optische Orientirung: Wegen vielfacher Zusammenwachsung der Krystalle nicht ermittelbar.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Es wurde für die Analysen bei 100° getrocknet, und gab folgende Zahlen:

I. 0.4171 Grm. Substanz gaben 0.6435 Grm. Kohlensäure und 0.1753 Grm. Wasser.

II. 0·2533 Grm. Substanz gaben 0·2056 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2936 Grm. Substanz gaben 38·1 Cc. Stickstoff bei 19° C. und 746·9 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_{10}H_5(NH_4)SNO_5$
C. ....	42·08	—	—	41·81
H ....	4·67	—	—	4·53
S. ....	—	11·17	—	11·15
N. ....	—	—	14·65	14·63

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass das Ammonsalz mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·6707 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0776 Grm. Wasser.

II. 0·6241 " " " " " " 0·1775 " "

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet auf $C_{10}H_5(NH_4)_2NSO_5+2H_2O$
H <sub>2</sub> O. ....	11·15	10·93	11·15

**Kalksalz.** Wird eine verdünnte kalte Lösung des eben beschriebenen Ammonsalzes mit einer Lösung von Chlorecalcium versetzt, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Salz in kleinen, schwach glänzenden, zu Drüsen vereinigten Krystallnadeln aus, welche dem monoklinen System anzugehörenscheinen. Die Verbindung ist, einmal krystallisirt, nur sehr schwierig in Wasser löslich. Auch durch Absättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk wird das Salz beim Abdampfen in derselben Form gewonnen. Es enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 150° theilweise, vollständig aber erst bei 240° C. entweicht. Die analytischen Bestimmungen der bei 240°—260° C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·3998 Grm. Substanz gaben 0·0752 Grm. Kalk.

II. 0·3122 Grm. Substanz gaben 0·2398 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CaNSO_5$
Ca . . . . .	13·42	—	13·75
S . . . . .	—	10·75	11·00

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben:

I. 0·4639 Grm. Substanz verloren bei 240°—260° C. 0·0615 Grm. Wasser.

II. 0·3697 Grm. Substanz verloren bei 240°—260° C. 0·0498 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

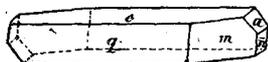
	I	II	$C_{10}H_5CaNSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	13·26	13·47	13·39

Das **Barytsalz** wurde in derselben Weise gewonnen, wie das Kalksalz. Es scheidet sich beim Stehen aus der Lösung in harten, weissen, glänzenden Krystallkörnern aus, die, wenn die Lösung sehr verdünnt war, und das Verdunsten des Wassers langsam vor sich geht, eine beträchtliche Grösse erreichen; ihre krystallographische Bestimmung, welche Dr. Březina ausführte, ergab folgende Daten:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente:  $a : b : c = 3 \cdot 6890 : 1 : 1 \cdot 2303$ .

Fig. 3.

 $\alpha = 79^\circ 36' 8''$ ;  $\beta = 96^\circ 44' 4''$ ; $\gamma = 92^\circ 48' 5''$ Formen:  $a$  (100)  $c$  (001)  
 $m$  (110)  $n$  ( $\bar{1}\bar{1}0$ )  $q$  ( $\bar{1}\bar{1}1$ ).

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
$am$	100·110	—	73°29'
$an$	100· $\bar{1}\bar{1}0$	—	76°40'
$m\bar{n}$	110· $\bar{1}\bar{1}0$	29°5'	29°47'
$ac$	100·001	83°40'	83°52'
$mc$	110·001	—	98°4'
$nc$	$\bar{1}\bar{1}0$ ·001	—	78°29'
$cq$	001· $\bar{1}\bar{1}1$	—	58°28'
$q\bar{n}$	$\bar{1}\bar{1}1$ · $\bar{1}\bar{1}0$	43°3'	43°8'

Optische Orientirung: Positive stumpfe Bisectrix nahe senkrecht zu  $c$  (001); Axenebene durch die Kante (100). (010) gelegt, bildet mit Kante  $ac$  auf  $c$  einen Winkel von  $54^\circ$ , mit  $cn$  von  $48^\circ$ .

Auch dieses Salz ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei bei  $150^\circ$  C. entweichen, das dritte aber erst bei sehr hoher Temperatur abgegeben wird.

Die Analysen der bei  $260\text{--}280^\circ$  C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0.2620 Grm. Substanz gaben 0.1567 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0.2991 Grm. Substanz gaben 0.1786 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	
Ba. . . . .	35.19	—	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BaNSO}_2$ 35.33
S . . . . .	—	8.20	8.25

Die Wasserbestimmung lieferte:

0.5282 Grm. Substanz verloren bei  $260\text{--}280^\circ$  C. 0.0610 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

H <sub>2</sub> O. . . . .	11.55		$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BaNF}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ 11.22
---------------------------	-------	--	---

**Kupfersalz.** Man erhält eine Kupferverbindung der  $\alpha$  Sulfo-cinchoninsäure, wie wir erwähnten, durch Zugabe von essigsaurem Kupferoxyd zu einer concentrirten Lösung der Säure. Der ausfallende grüne, krystallinische Niederschlag ist jedoch nie von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da er eine Doppelverbindung des Kupfersalzes mit essigsaurem Kupfer zu sein scheint. Lässt man aber eine Lösung des Ammonsalzes, welche mit Kupferacetat versetzt ist, bei mässiger Temperatur stehen, dann scheiden sich mikroskopische, zu harten Krusten verwachsene Kryställchen des neutralen Kupfersalzes ab, die eine meergüne Farbe besitzen. Das Salz ist auch, einmal abgeschieden, in Wasser kaum löslich und lässt sich daher gut waschen.

Die Analyse dieser bei 150°—160° C. getrockneten Krystallwasserhaltigen Verbindung ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·3587 Grm. Substanz gaben 0·0907 Grm. Kupferoxyd.  
 II. 0·4093 „ „ „ 0·2937 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	
Cu . . . . .	20·18	—	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CuNSO}_5$ 20·06
S . . . . .	—	9·87	10·19

Die Wasserbestimmungen stimmen auf die Formel des Salzes mit einem Molekül Wasser.

- I. 0·3792 Grm. Substanz verloren bei 150°—160° 0·0205 Grm. Wasser.  
 II. 0·4471 Grm. Substanz verloren bei 150°—160° 0·0236 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	
H <sub>2</sub> O . . . . .	5·41	5·28	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CuNSO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ 5·41

**Bleisalz.** Diese Verbindung scheidet sich in langen, feinen, seideglänzenden, zu kugeligen Massen vereinigten Nadeln ab, wenn man eine sehr verdünnte Lösung der Säure mit Bleizucker versetzt und einige Tage stehen lässt. In Wasser ist es kaum löslich. Eine Bleibestimmung des bei 200° C. getrockneten Salzes ergab:

0·2974 Grm. Substanz gaben 0·1962 Grm. schwefelsaures Blei.

In 100 Theilen:

Pb . . . . .	45·06	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{PbNSO}_5$ 45·08
--------------	-------	--

Das Bleisalz verliert bis auf 140° erhitzt, kein Wasser, von da an jedoch wird dieses allmähig abgegeben und ist erst bei 190° vollständig entfernt. Der Wassergehalt stimmt auf ein Molekül.

0·3147 Grm. Substanz verloren bei 200° 0·0122 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:



Die Sulfocinchoninsäure zeigt in ihren Reactionen in so weit Übereinstimmung mit den Sulfosäuren der aromatischem Verbindungen als sie die  $\text{SHO}_3$ -Gruppe durch OH bei der

### Einwirkung von Ätzkali

ersetzen lässt. Es gelingt dieser Austausch dadurch, dass das Kalisalz der Säure mit concentrirtem alkoholischen Kali auf 200° erhitzt wird, oder aber auch durch Schmelzen mit dieser Base, welche Operation mit grosser Vorsicht durchgeführt werden muss, um einerseits tiefgehende Zersetzungen hintanzuhalten, andererseits gute Ausbeuten zu erzielen. Man verfährt zweckmässig, indem man 40 Grm. der Sulfosäure in die genau gewogene fünffache Menge (200 Grm.) Ätzkali, welche in beiläufig 750 Cc. Wasser gelöst sind, einträgt und rasch in einer Silberschale eindampft. Sobald das eigentliche Schmelzen beginnt, nimmt die Masse eine citrongelbe Farbe an, die bei weiterem Erhitzen in Chromgelb übergeht. Man setzt die Einwirkung so lange fort, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze sich in Wasser leicht und vollständig löst und bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure lebhaft schwefelige Säure entwickelt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird rasch abgekühlt, die Schmelze in circa 1½ Liter Wasser gelöst und mit der zur Sättigung des Kalis entsprechenden, genau abgewogenen Menge Schwefelsäure, welche mit dem sechsfachen Gewichte Wasser verdünnt wurde, versetzt. Die Lösung ist nach dem Säurezusatz dunkel weingelb gefärbt und scheidet schon in der Wärme kleine glitzernde, röthlich gefärbte Krystalle ab, welche sich nach dem Abkühlen als sandiges Pulver zu Boden setzen. Nach ungefähr sechs bis acht Stunden sammelt man die Ausscheidung auf einem Filter und wäscht sie mit Wasser.

Die kleine Quantität der in Lösung gebliebenen Säure kann durch Abdampfen des Filtrates zur Trockne und Ausziehen mit siedendem Alkohol gewonnen werden.

Die auf diese Art abgeschiedene Oxycinchoninsäure wird zunächst aus siedendem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält sie dann in strohgelben, kleinen Prismen.

Diese Oxysäure ist schwierig zu reinigen, alle Versuche, die darauf abzielten, sie farblos zu erhalten, lieferten immer ein in seiner Farbe der Pikrinsäure ähnliches Product, so dass wir annehmen müssen, die Verbindung sei gelb gefärbt.

Die Reindarstellung, welche weder durch oftmaliges Entfärben mit Kohle, noch durch Behandlung mit Blei gelang, kann man am besten durch das basische Barytsalz bewerkstelligen. Zu diesem Ende wird die zweite Rohkrystallisation in Wasser suspendirt und in der Hitze durch Hinzugeben von kohlen saurem Baryt (das neutrale Barytsalz ist in Wasser leicht löslich) in Lösung gebracht. Nach dem Filtriren von dem Carbonat wird die stark verdünnte abgekühlte Lösung mit Barytwasser versetzt. Nun fällt entweder gleich, oder bei einigem Stehen ein in feinen Nadeln krystallisirender Niederschlag (I) des basischen Salzes, welches nach dem Trennen von der Lösung (II) und Waschen, in Wasser vertheilt und mit so viel Schwefelsäure in der Hitze versetzt wird als zur Abscheidung des Baryts nothwendig ist. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt scheidet meist, ohne eingedampft werden zu müssen, nach einiger Zeit lichtgelb gefärbte, anscheinend monokline kleine Prismen ab, die dann mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Das Filtrat II liefert auch noch, nach dem Entfernen des Baryums und Abdampfen eine gewissen Quantität der Säure, welche aber bedeutend weniger rein ist.

So dargestellt und gereinigt, bildet die  $\alpha$  Oxycinchoninsäure ein lichtgelb gefärbtes Krystallpulver, das aus mikroskopischen glänzenden Prismen besteht, und welches sehr schwer in siedendem Wasser, Benzol etc. löslich ist. Etwas leichter vermag sie heisser Alkohol, Amylalkohol oder Eisessig in Lösung zu bringen. Beim Erhitzen für sich sublimirt zuerst ein kleiner Theil der Säure in gelben Nadeln, dann schmilzt der Rest. Ihr Schmelzpunkt, welcher im geschlossenen Röhrchen bestimmt wurde, liegt bei  $254^{\circ}$  bis  $256^{\circ}$  C. (uncorr.)

Die wässrige Lösung der Säure wird durch salpetersaures Silber gelb krystallinisch gefällt. Bleizucker bringt keinen Niederschlag hervor, wohl aber Bleiessig einen solchen, der im Überschuß des Reagens löslich ist. Eisenchlorid färbt eine verdünnte Lösung grün, welche Färbung auf Zusatz von kohlensaurem Natron in Schwärzlichgrün übergeht. Eisenvitriol verändert die Lösung nicht. Essigsäures Kupfer fällt aus der Lösung der Säure gelbgrüne Flocken.

Diese Säure verbindet sich, sowie die Cinchoninsäure, sowohl mit Basen als auch mit Säuren. Letztere Verbindungen sind jedoch ausserordentlich leicht zersetzlich. Sie enthält Krystallwasser, welches nur schwer bei 100°, vollkommen aber bei 105° C. entweicht. Die Analysen der bei dieser Temperatur getrockneten Verbindung ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·2854 Grm. Substanz gaben 0·6654 Grm. Kohlensäure und 0·0908 Grm. Wasser.
- II. 0·3021 Grm. Substanz gaben 0·7017 Grm. Kohlensäure und 0·1024 Grm. Wasser.
- III. 0·3219 Grm. Substanz gaben 21·8° Cc. Stickstoff bei 18·7° C. und 751·96 Mm.
- IV. 0·2916 Grm. Substanz gaben 19·4 Cc. Stickstoff bei 20° C. und 754 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C . . . . .	63·59	63·36	—	—
H . . . . .	3·53	3·77	—	—
N . . . . .	—	—	7·71	7·56

α Oxycinchoninsäure verlangt:

	Gefunden im Mittel	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>
C . . . . .	63·47	63·48
H . . . . .	3·65	3·70
N . . . . .	7·63	7·40

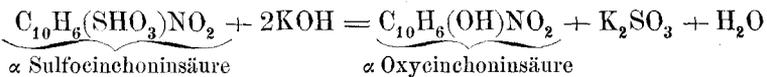
Die lufttrockene Substanz enthält, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, ein Molekül Wasser.

I.	0.3139 Grm. Substanz verloren bei 105°	0.0285 Grm. Wasser.
II.	0.3309 " " " " "	105° 0.0288 " "
III.	0.4201 " " " " "	105° 0.0367 " "

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{10}NH_7O_3 + HO_2$
$H_2O$ . . . . .	9.07	8.70	8.74	8.69

Die Überführung der  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure in die entsprechende Oxysäure verläuft sehr glatt. Zu Folge der nahezu quantitativen Ausbeute lässt sich der Vorgang wohl durch die Gleichung



ausdrücken.

Die Salze dieser Säure, namentlich die neutralen, sind leicht zersetzlich, färben sich an der Luft dunkel, krystallisiren schlecht und werden selbst durch die geringsten Spuren von Eisen grünlich gefärbt. Zur Controle der angegebenen Formel haben wir dargestellt ein:

**Neutrales Barytsalz.** Es ist in Wasser leicht löslich und kann dem zufolge dargestellt werden, wenn die in Wasser suspendirte Säure in der Siedhitze mit kohlensaurem Baryt versetzt wird. Unter lebhafter Gasentwicklung tritt die Bildung des Salzes ein.

Die lichtgelbe Lösung wird beim Eindampfen immer dunkler und scheidet, sobald sie auf ein sehr kleines Volum gebracht wird, das Salz in krümmlichen Aggregaten aus, die selbst unter dem Mikroskope nur undeutlich krystallinische Structur zeigen. Das Salz ist in reinem Zustande von lichtgelber Farbe, wegen seiner Luftempfindlichkeit aber meist graugelb.

Eine Baryumbestimmung des zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes ergab:

0.3473 Grm. Substanz geben 0.1596 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_6BaNO_3$
Ba . . . . .	27.01
	26.70

**Basisches Barytsalz.** Dieses Salz wird in fast weiss gefärbten verfilzten Nadelchen, die schwach seideglänzend sind und meist einen Stich ins Gelbliche besitzen, erhalten, wenn man eine frisch bereitete Lösung des neutralen Baryumsalzes mit einer Ätzbarytlösung versetzt. Je nach der Concentration fällt die Verbindung entweder gleich, oder erst nach einiger Zeit aus. Es enthält Krystallwasser, welches bei 130° entweicht.

- I. 0.2801 Grm. Substanz gaben 0.2012 Grm. schwefelsauren Baryt.  
 II. 0.3015 Grm. Substanz gaben 0.2145 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5BaNO_3$
Ba . . . . .	42.24	41.83	42.15

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.3145 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0.0344 Grm. Wasser.  
 II. 0.3371 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0.0368 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I	II	$C_{10}H_5BaNO_3 + H_2O$
10.94	10.91	10.00

**Silbersalze.** Eine Silberverbindung der  $\alpha$  Oxycinchoninsäure kann man gewinnen, wenn man zu einer verdünnten kalten wässrigen Lösung der Säure salpetersaures Silber hinzufügt. Es fallen dann aus der Flüssigkeit lichteitronengelb gefärbte Flocken heraus, die nach kurzer Zeit sich in mikroskopische Nadeln verwandeln. Die Verbindung ist fast unlöslich und auch unempfindlich gegen Licht. Sie enthält Krystallwasser und ist eine Doppelverbindung der Säure mit dem neutralen Silbersalz, wie die Bestimmungen zeigen.

- I. 0.2907 Grm. Substanz gaben 0.0638 Grm. Silber.  
 II. 0.2971 " " " 0.0634 " "

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6AgNO_3 + C_{10}H_7NO_3$
Ag: . . . . .	21·95	21·34	22·26

Die lufttrockene Verbindung enthält ein Molekül Wasser.  
0·3011 Grm. Substanz verloren bei 105°C. 0·0104 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_6AgNO_3 + C_{10}H_7NO_3 + H_2O$
$H_2O$ . . . . .	3·45
	3·58

Eine zweite Silberverbindung lässt sich durch Fällen einer Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat darstellen. Das Salz besteht aus kleinen Nadeln, ist anfänglich gelblichweiss gefärbt, bräunt sich jedoch bei längerem Stehen. Eine Silberbestimmung der im Kohlensäurestrom bei 100°C. getrockneten Substanz ergab: 0·5164 Grm. Substanz gaben 0·1838 Grm. Silber.

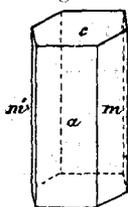
In 100 Theilen:

	$C_{10}H_6AgNO_3$
Ag . . . . .	35·59
	36·48

Die Oxysäure verbindet sich auch mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure etc. ebenso auch mit Platinchlorid. Doch sind die resultirenden Verbindungen leicht zersetzlich und werden selbst durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

**Verbindung mit Salzsäure.** Wird in kleinen, orangegebl gefärbten, stark glänzenden Nadeln erhalten, wenn eine Lösung der Säure in Salzsäure verdunstet wird. Die Salzsäure lässt sich durch Waschen mit Wasser vollkommen entfernen. Diese Verbindung kann auch in Krystallen von beträchtlicher Grösse erhalten werden, wenn man die ziemlich concentrirte Lösung derselben längere Zeit bei einer um 40°C. liegenden Temperatur stehen lässt.

Fig. 4. Die krystallographischen, von Dr. Březina vorgenommenen Bestimmungen ergaben:



Krystallform: Monoklin.

Elemente:  $a:b = 2·817:1$ ;  $\beta = 107°4'$ .

Formen:  $a$  (100)  $c$  (001)  $m$  (110).

Winkel:

		Rechnung	Messung
<i>am</i>	100·110	—	69°37'
<i>mm'</i>	110·110	40°45'	40°45'
<i>ac</i>	100·001	—	72°56'
<i>cm</i>	001·110	84° 8'	83°55'

Optische Orientirung wegen skelettartigen Baues nicht bestimmbar.

Die Salzsäureverbindung verliert theilweise die Salzsäure, wenn man sie erhitzt. Zur Chlorbestimmung musste daher die von der Lauge vollkommen befreite und an der Luft getrocknete Substanz verwendet werden. Sie ergab:

0.2957 Grm. Substanz gaben 0.1765 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:



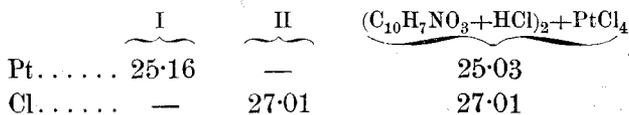
**Salzsaure Platindoppelverbindung.** Durch Eintragen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in eine Lösung der Oxsäure in Salzsäure und Eindampfen über Schwefelsäure scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelbes, in asbestähnlichen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz ab, welches mittelst einer porösen Thonplatte von der anhaftenden Lauge befreit wird, da ein Waschen oder Umkrystallisiren dieser Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit unthunlich ist. Durch Wasser ja selbst durch Salzsäure wird die Verbindung zerlegt. Sie enthält Krystallwasser, welches leicht entweicht.

Die Bestimmungen lieferten:

I. 0.4615 Grm. Substanz gaben 0.1161 Grm. Platin.

II. 0.2906 " " " 0.3175 " Chlorsilber.

In 100 Theilen:



Die Wasserbestimmung lieferte:

I. 0·4872 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0257 Grm. Wasser.

II. 0·3119 „ „ „ „ „ 0·0164 „ „

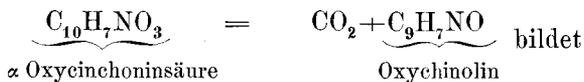
In 100 Theilen:

	I	II	
H <sub>2</sub> O . . . . .	5·28	5·25	$(C_{10}H_7NO_3 + HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ 4·36

Die  $\alpha$  Oxycinchoninsäure wird als solche auch durch den

### Zerfall bei höherer Temperatur

charakterisirt. Erhitzt man dieselbe in einer Retorte, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil der Säure, der weit grössere schmilzt, geräth endlich in lebhaftes Schäumen und es destillirt ein gelb gefärbtes Öl, welches im Halse der Retorte erstarrt. Das einzige neben diesem entstehende Product ist Kohlensäure, wenn man von den minimalen Quantitäten des in der Retorte verbleibenden kohligem Rückstandes, der sich bei allen derartigen Operationen bildet, absieht. Die Reinigung des Reactionsproductes führt man, da es noch Oxysäure enthält, durch Wiederholung (5—6mal) der Destillation aus. Schliesslich erhält man ein bis zum letzten Tropfen farblos übergehendes Öl, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, krystallinisch erstarrt. Zum Überfluss haben wir das Product noch aus verdünntem Alkohol, indem es namentlich in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich der neue Körper in schönen, langen, anscheinend prismatischen Nadeln aus, welche einen starken Glasglanz besitzen. Die Verbindung, die, wie zu erwarten, ein Oxychinolin, das sich im Sinne der Gleichung



und für welches wir den Namen  $\alpha$  Chinophenol vorschlagen, besitzt in der Kälte einen schwachen, safranähnlichen Geruch, der in der Wärme stärker hervortritt, bei hoher Temperatur aber entschieden phenolartig wird. Der Geschmack ist bitter, hinterher brennend. Die Substanz schmilzt schon unter 100° und sublimirt

in schönen glänzenden, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz (im geschlossenen Röhrechen bestimmt) liegt bei 69—70° C. (uncorr.). Das Chinophenol löst sich nur schwierig im Wasser, beim Kochen ist es mit dem Dampfe desselben theilweise flüchtig.

Das beste Lösungsmittel für dasselbe ist Alkohol, es wird aber auch von Benzol, Äther, Chloroform etc. aufgenommen.

Die wässrige Lösung ist neutral, bringt in Bleizucker und Bleiessig eine Trübung hervor. Salpetersaures Silber fällt die Lösung des Chinophenols flockig weiss, der Niederschlag löst sich beim Erwärmen wieder auf. Setzt man zu dieser einen Tropfen Ammoniak zu und kocht, so tritt Abscheidung von Silber ein. Essigsäures Kupfer bringt einen grünen flockigen Niederschlag hervor, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Besonders empfindlich ist die Reaction gegen Eisenchlorid und Eisenvitriol. Ersteres färbt die Lösung intensiv grün (wie Brenzcatechin) auf Zusatz von kohlensaurem Natron aber geht die grüne Farbe in eine braungelbe über. Eisenvitriollösung ruft eine röthliche Färbung hervor, später tritt Abscheidung eines schwarzen Niederschlages ein.

- I. 0.3049 Grm. Substanz gaben 0.8358 Grm. Kohlensäure und 0.1372 „ Wasser.  
 II. 0.2999 „ Substanz gaben 0.8186 Grm. Kohlensäure und 0.1281 „ Wasser.  
 III. 0.3422 „ Substanz gaben 31.4 CC. Stickstoff bei 20.9° C. und 733.8 Mm.  
 IV. 0.3269 Grm. Substanz gaben 28.1 CC. Stickstoff bei 23.9° C. und 749.8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C. . . . .	74.76	74.43	—	—
H. . . . .	4.99	4.74	—	—
N. . . . .	—	—	10.08	9.50

Diese Percentgehalte stimmen mit denen für die Formel  $C_9H_7NO$  berechneten vollkommen überein.

	Gefunden im Mittel	$C_9H_7NO$
C.....	74.58	74.48
H.....	4.86	4.82
N.....	9.79	9.65

Die Richtigkeit der Moleculargrösse konnten wir auch, da der Siedepunkt dieses Phenols bei 748 Mm. Barometerstand zwischen 257–260 gefunden wurde, durch eine Dampfdichte-Bestimmung, welche wir im Bleibade nach der Methode von V. Meyer ausgeführt haben, controliren.

0.0431 Grm. Substanz verdrängten 7.35 CC. Luft bei 21.8°C. und 756.5 Mm.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte

	Theoretisch für $C_9H_7NO$
D.....	5.05
	5.04

Das  $\alpha$  Chinophenol verbindet sich leicht mit Säuren, vermag aber auch mit Metallen Verbindungen zu erzeugen, doch besitzen diese Körper nicht solche Eigenschaften, die zu einer weiteren Untersuchung einladen. Wir haben uns mit der Analyse der ersteren begnügt.

**Salzsäure-Verbindung.** Dieselbe scheidet sich in faserigen, verfilzten, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, wenn eine Lösung des Phenols in Salzsäure verdunstet wird. Es ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0.1842 Grm. Substanz gaben 0.1520 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_9H_7NO+HCl$
Cl.....	20.41
	19.56

**Platindoppelverbindung.** Wird die wässrige Lösung des salzsauren  $\alpha$  Chinophenols mit Platinchlorid versetzt, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit hellgelb gefärbten, verfilzten, seidenglänzenden feinen Nadeln, die nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, in derselben Form wieder erhalten werden. Sie ist in

Wasser oder verdünnter Salzsäure in der Kälte kaum, in der Hitze leicht löslich. Ihr Krystallwasser verliert sie schon bei 100°.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·3998 Grm. Substanz gaben 0·1116 Grm. Platin.  
 II. 0·2815 „ „ „ 0·3487 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_9H_7NO+HCl)_2+PtCl_4$
Pt. . . . .	27·96	—	28·10
Cl. . . . .	—	30·62	30·32

Die lufttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

- I. 0·4208 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0215 Grm. Wasser.  
 II. 0·3122 „ „ „ „ „ 0·0156 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_9H_7NO+HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
H <sub>2</sub> O. . . . .	5·11	5·00	4·87

Der Schwefelsäurerest kann bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Cinchoninsäure entweder in den Pyridin- oder in den Benzolkern eingetreten sein; die Frage, in welchen von beiden Kernen die Substitution stattgefunden hat, haben wir durch die

#### Oxydation der $\alpha$ Oxycinchoninsäure

mittelst übermangansauren Kali's entschieden. Falls der Ersatz des Wasserstoff im Pyridinkern stattgefunden hat, war eine Oxypyridintricarbonsäure zu erwarten, im anderen Falle war die als Oxycinchomeronsäure beschriebene Pyridintricarbonsäure zu gewärtigen.

Der Versuch ergab Oxycinchomeronsäure, für die, seit sie als Pyridintricarbonsäure<sup>1</sup> erkannt wurde, der Name wohl nicht recht passend ist, daher wir die Benennung Carbo-cinchomeronsäure vorschlagen.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 Grm. der trockenen  $\alpha$  Oxycinchoninsäure wurden in verdünnter Kalilauge neutralisirt und auf ungefähr 1½ Liter verdünnt.

<sup>1</sup> Weidel und Schmitt, Skraup, Hogewerff & Van Dorp.

Während die Lösung im Sieden ist, trägt man so lange portionenweise übermangansaures Kali (der Gehalt der Chameleonlösung war vorher ermittelt worden) ein, bis dasselbe nicht mehr zersetzt wird. Der Verbrauch an diesem war im vorliegenden Falle 46.1 Grm. Die Theorie würde 44.5 Grm. verlangen, während für die Entstehung von  $C_8H_5NO_7$  50.1 Grm. Kaliumpermanganat erforderlich gewesen wären.<sup>1</sup>

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Braunstein haben wir genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und auf ein kleines Volum gebracht, hierauf die Säure mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag gab nach dem Zerlegen ein Filtrat, das bei angemessener Concentration die Säure abschied, welche mit Eisenvitriol eine blutrothe Reaction gab, kurz in allen Eigenschaften mit der Carbocinchomeronsäure übereinstimmte.

Die Identität der vollkommen gereinigten Säure wurde auch durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt.

- I. 0.2772 Grm. Substanz gaben 0.4623 Grm. Kohlensäure und 0.0648 „ Wasser.  
 II. 0.2880 „ Substanz gaben 17.4 CC. Stickstoff bei 17.4° C. und 754.8 Mm.

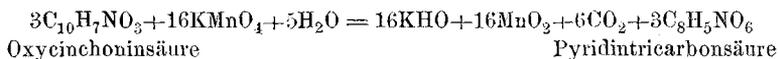
In 100 Theilen:

	I	II	$C_8H_5NO_6$
C. . . . .	45.48	—	45.59
H. . . . .	2.62	—	2.36
N. . . . .	—	6.86	6.63

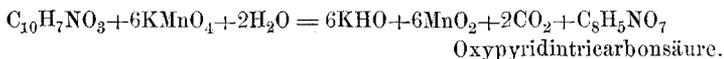
Die Krystallwasserbestimmung ergab:

- I. 0.3127 Grm. Substanz verloren bei 100 C. 0.0355 Grm. Wasser.  
 II. 0.3237 „ „ „ „ „ 0.0357 „ „

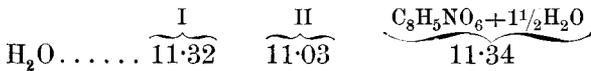
<sup>1</sup> Die Bildung einer Pyridintricarbonsäure aus Oxycinchomeronsäure müsste nach der Gleichung:



erfolgen, während eine Oxypyridintricarbonsäure im Sinne des folgenden Schemas stattfinden müsste:



In 100 Theilen:



Aus dem Resultate des Oxydationsversuches lässt sich nun mit Bestimmtheit folgern, dass die  $\alpha$  Sulfo cinchoninsäure den Schwefelsäurerest, die  $\alpha$  Oxy cinchoninsäure und das  $\alpha$  Chinophenol die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten müssen.

Nach der Körner'schen Chinolinformel sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren zu erwarten, von welchen jede wieder sechs Monosulfosäuren, respective Oxysäuren geben müsste.

Von den also möglichen 42 Oxychinolincarbonsäuren sind jetzt zwei bekannt, und zwar die Oxycinchoninsäure Königs<sup>1</sup> und unsere  $\alpha$  Oxycinchoninsäure, wahrscheinlich jedoch ist nach einer Mittheilung Kretschy's<sup>2</sup> auch die Kynurensäure als eine solche Säure zu betrachten.

Die Verschiedenheit der Oxy- und  $\alpha$  Oxysäure geht aus Folgendem hervor:

	Oxycinchoninsäure	$\alpha$ Oxycinchoninsäure
Krystallform	Kurze sternförmige oder lange feine verfilzte farblose Nadeln	Kleine seidenglänzende lichtgelb gefärbte Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.
Schmelzpunkt	279—280 <sup>3</sup>	255—256
Verhalten gegen	Wasser	In siedendem Wasser schwer löslich.
	essigsäures Kupfer	Fällt die Lösung der Säure in gelbgrünen Flocken.
	salpetersäures Silber	—
	Eisenchlorid	keine Farbenreaction

<sup>1</sup> Berl. Ber. 1879. 99.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 1879. 1673.

<sup>3</sup> Eine kleine Probe von Oxycinchoninsäure nach der Vorschrift Königs dargestellt, besass den angegebenen Schmelzpunkt.

Von den sieben verschiedenen Oxychinolinen, welche unter Kohlensäureabspaltung aus den 42 Oxysäuren hervorgehen müssen, ist die von uns als  $\alpha$  Chinophenol bezeichnete Substanz der erste Repräsentant.

---

Wird auf die Monosulfocinchoninsäure neuerdings Schwefelsäureanhydrid bei 240° einwirken gelassen, so erfolgt die Bildung einer Disulfosäure, wie aus der Untersuchung eines Barytsalzes derselben hervorgeht. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung einer solchen Disulfosäure nicht stattfindet, wenn man die mit Cinchoninsäure, Phosphorsäureanhydrid und Vitriolöl gefüllten Röhren gleich anfangs bei dieser Temperatur behandelt.

Vielmehr entsteht hierbei als Hauptproduct die von uns beschriebene  $\alpha$  Monosulfocinchoninsäure, daneben bildet sich eine von dieser verschiedene, in Wasser leicht lösliche Säure von gleicher Zusammensetzung.

Die Bearbeitung dieser letzteren, sowie die der Disulfosäure und der vom Pyridin sich ableitenden Sulfosäuren behalten wir uns vor.

---

Fasst man die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cinchoninsäure bei 180° entsteht die  $\alpha$  Monosulfocinchoninsäure.
  2. Durch Auswechslung des Schwefelsäurerestes gegen die OH-Gruppe entsteht eine Oxycinchoninsäure.
  3. Die Oxycinchoninsäure spaltet bei hoher Temperatur Kohlensäure ab und gibt ein Oxyproduct des Chinolins das  $\alpha$  Chinophenol.
  4. Der Eintritt der Sulfogruppe in die Cinchoninsäure erfolgt im Benzolkern, da die  $\alpha$  Oxycinchoninsäure bei der Oxydation eine Pyridintricarbonsäure liefert.
-