

# Über eine der $\alpha$ Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben.

Von Dr. H. Weidel.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Vor einiger Zeit habe ich bei einer im Vereine mit Cobenzl<sup>1</sup> ausgeführten Untersuchung durch die Behandlung von Cinchoninsäure mit Schwefelsäure die  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure erhalten, aus welcher wir eine Oxysäure und aus dieser ein Phenol des Chinolins gewonnen haben.

In der bezeichneten Abhandlung haben wir zum Schlusse hervorgehoben, dass, im Falle die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf die Cinchoninsäure bei sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, nicht die  $\alpha$  Sulfosäure, sondern andere Producte gebildet werden. Diese Angabe muss ich insoferne rectificiren und erweitern, als sich durch die jetzt abgeschlossene Untersuchung gezeigt hat, dass in dem erwähnten Falle eine mit der  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure isomere Säure entsteht, welche die Bezeichnung  $\beta$  Sulfocinchoninsäure führen möge.

Diese Säure bildet sich nicht nur durch die Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf Cinchoninsäure bei 250 bis 260° C., sondern auch wenn  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure mit einem an Schwefelsäureanhydrid reichen Vitriolöl während 8 bis 10 Stunden auf 260 bis 270° C. im geschlossenen Rohre erhitzt wird. Erstere Entstehungsart eignet sich weniger für die Gewinnung der neuen Sulfosäure, da in Folge von Zersetzungs Vorgängen nur schlechte Ausbeuten erzielt werden und eine Trennung von der Phosphorsäure ohne namhafte Verluste nicht durchführbar ist. Mit besserem Erfolge aber bedient man sich für die Darstellung

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie 1880, 844.

der Säure der zweiten Bildungsweise, welche bei Einhaltung nachfolgender Verhältnisse überraschende Resultate liefert.

4 Grm. getrocknete  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure werden mit 16 Grm. starken Vitriolöls gemischt und 8 bis 10 Stunden lang auf 260 bis 270° C. erhitzt, nach welcher Zeit der Röhreninhalt in eine zähflüssige, braungelb gefärbte Masse verwandelt ist. Die Röhren enthalten geringe Mengen von schwefeliger Säure, wodurch ein kleiner Druck bedingt wird. Das Reactionsproduct lässt man in Wasser fließen, in welchem es sich, falls die Umwandlung der  $\alpha$  Säure vollständig erfolgt war, mit brauner Farbe, unter starker Erwärmung löst und welche Lösung selbst nach langem Stehen nichts Krystallinisches abscheidet; im gegentheiligen Falle aber schon nach wenigen Minuten ein Krystallmehl von unveränderter  $\alpha$  Sulfosäure fallen lässt. Entsteht eine derartige Ausscheidung, so muss dieselbe vorher filtrirt werden und erst das Filtrat mit jenen Mengen von reinem kohlen-sauren Blei behandelt werden, welche unzureichend sind, um alle Schwefelsäure zu binden.<sup>1</sup> Am vortheilhaftesten ist es, ungefähr den zehnten Theil der gesammten Schwefelsäure in der Lösung zu belassen. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleies, welches auch die Hauptmenge der färbenden Substanz enthält, wird die Flüssigkeit am Wasserbade auf ein kleines Volum gebracht. Beim Abkühlen schon scheiden sich lange, feine, zu Büschel vereinigte Nadeln der  $\beta$  Sulfocinchoninsäure ab, die nur schwach bräunlich gefärbt sind. Sobald keine Vermehrung der Krystalle eintritt, was in der Regel schon nach wenigen Stunden der Fall ist, werden dieselben von der stark schwefelsauren Lauge durch Absaugen getrennt. Aus dieser kann noch eine kleine Quantität der  $\beta$  Säure erhalten werden, wenn neuerdings das partielle Absättigen vorgenommen wird. Die allerletzten Reste der Mutterlauge trocknen gummiartig ein und enthalten eine oder mehrere schwefelhaltige Substanzen, die jedoch nicht in reine Formen zu bringen waren, so dass auf eine nähere Untersuchung dieses ohnehin geringen Theiles verzichtet wurde.

<sup>1</sup> Sättigt man vollständig ab, so wird das Bleisalz der Sulfosäure seiner Schwerlöslichkeit halber von dem ausfallenden schwefelsauren Blei mitgerissen, so dass man unter Umständen kaum nennenswerthe Mengen der Säure aus dem Filtrate gewinnt.

Die verschiedenen Krystallisationen werden vereint, behufs Reinigung in Wasser gelöst und mit einer kleinen Menge einer verdünnten Bleiessiglösung in der Wärme versetzt, wodurch die noch anhaftende Schwefelsäure und die färbende Substanz entfernt wird. Die von dem unbedeutenden Niederschlag filtrirte nur schwach gelb gefärbte Lösung wird fast vollständig entfärbt, wenn der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das vom Schwefelblei getrennte und zur Krystallisation eingedampfte Filtrat, erstarrt schon nach kurzer Zeit zu einem Magma von gelblichweissen, prächtig glänzenden, wavellitartigen Nadeln, welche nur ein- bis zweimal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt zu werden brauchen, um vollkommen farblos zu werden.

Ich habe mich vergeblich bemüht, grössere, messbare Krystalle der Säure herzustellen, um auch einen krystallographischen Vergleich dieser Substanz mit der so schön und leicht krystallisirenden  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure zu ermöglichen.

Die reine  $\beta$  Sulfocinchoninsäure stellt ein Haufwerk von farblosen feinen Nadeln dar, welche leicht von warmem, etwas schwieriger von kaltem Wasser gelöst werden; ebenso verhält sie sich gegen Alkohol.

Die  $\beta$  Säure kann so wie die  $\alpha$  Sulfosäure hohen Temperaturen ausgesetzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, schliesslich bräunt sie sich, bläht sich ohne eigentlich zu schmelzen auf und verbrennt endlich unter Rücklassung einer porösen Kohle. Die Säure hat einen intensivbitteren Geschmack und reagirt auf Lakmus stark sauer. Die wässrige Lösung derselben wird durch Bleizucker weder in der Kälte noch in der Wärme gefällt. Bleiessig hingegen erzeugt einen voluminösen Niederschlag, welcher sowohl im Überschusse des Fällungsmittels als auch in Bleizucker löslich ist. Essigsäures Kupfer zu einer siedenden concentrirten Lösung der Säure gebracht, ruft einen schön krystallinischen lichtblauen Niederschlag hervor. Salpetersäures Silber erzeugt einen weissen, krystallinischen, lichtbeständigen Niederschlag. Durch Chlorecalcium oder Chlorbaryum wird weder die wässrige, noch die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gefällt.

Die  $\beta$  Sulfocinchoninsäure enthält Krystallwasser, welches etwas über  $100^\circ$  leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bis zur Gewichtconstanz getrockneten Säure ergaben:

- I. 0·2983 Grm. Substanz gaben 0·5238 Grm. Kohlensäure und 0·0820 Grm. Wasser.  
 II. 0·3374 Grm. Substanz gaben 0·3094 Grm. schwefelsauren Baryt.  
 III. 0·2667 Grm. Substanz gaben 13·7 CC. Stickstoff bei 26·8° C. und 748·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C. . . . .	47·88	—	—
H. . . . .	3·05	—	—
S. . . . .	—	12·59	—
N. . . . .	—	—	5·58

Diese Zahlen sind in vollster Übereinstimmung mit den für eine Monosulfocinchoninsäure berechneten.

Gefunden	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$
C. . . . . 47·88	47·43
H. . . . . 3·06	2·76
S. . . . . 12·59	12·64
N. . . . . 5·58	5·53.

Die Krystallwasserbestimmungen der lufttrockenen Substanz ergaben Werthe, welche beweisen, dass die  $\beta$  Sulfocinchoninsäure mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

- I. 0·4708 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0619 Grm. Wasser.  
 II. 0·3028 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I	II	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2 + 2H_2O$
$H_2O$ . . . . . 13·14	11·92	12·45.

Die Umwandlung der  $\alpha$  in die  $\beta$  Sulfocinchoninsäure, welche an die bekannte Umlagerung der Phenolortho — in die Phenolparasulfosäure erinnert, erfolgt auffallend glatt, denn ich erhielt aus 40 Grm. der  $\alpha$  Säure 28·8 Grm.  $\beta$  Sulfosäure, was einer

Ausbeute von 72 Procenten gleichkömmt — und es dürfte daher wohl kaum eine derartige Wanderung im Molekül beobachtet worden sein, welche in quantitativer Hinsicht so günstige Resultate liefert. Neben der  $\beta$  Sulfoeichoninsäure entstehen nur geringe Quantitäten von humösen Zersetzungsproducten und kleine Mengen einer wie schon erwähnt syrupösen schwefelhaltigen Substanz, welche sauere Eigenschaften besitzt, die aber allen Reinigungsversuchen widerstand.

Eine Anzahl von Salzen, die ich dargestellt und analysirt habe, um für die Verschiedenheit der beiden Sulfosäuren Anhaltspunkte zu gewinnen, haben auch die angegebene Formel bestätigt.

**Ammonsalze.** Das Ammonsalz der  $\alpha$  Sulfoeichoninsäure ist durch seine Fähigkeit leicht in grossen, messbaren monoklinen Tafeln zu krystallisiren ausgezeichnet. Ich beabsichtigte auch aus der  $\beta$  Säure messbare Individuen des Ammonsalzes darzustellen, musste aber nach vielen Versuchen, wobei die Krystallisationsbedingungen vielfach geändert wurden, von meinem Vorhaben abstehen, da grössere Krystalle nicht zu erhalten waren und das Salz schon beim Eindampfen unter der Luftpumpe zerlegt wurde. Wird nämlich die mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzte Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure concentrirt, so krystallisiren feine, weisse, seiden-glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche wie die Analyse gezeigt hat, nicht das erwartete neutrale, sondern das sauere Ammonsalz der  $\beta$  Sulfoeichoninsäure darstellen. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz (vorher wurde constatirt, dass bei dieser Temperatur kein Ammoniak abgegeben wird) ergab:

I. 0.2654 Grm. Substanz gaben 0.4365 Grm. Kohlensäure und 0.0962 Grm. Wasser.

II. 0.2607 Grm. Substanz gaben 0.2276 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(S(NH_4)O_3)NO_2$
C . . . . .	44.85	—	44.44
H . . . . .	4.03	—	3.70
S . . . . .	—	11.99	11.85.

Das lufttrockene Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, wie die bezüglichen Bestimmungen zeigen.

I. 0.3047 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0.0348 Grm. Wasser.

II. 0.2932 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0.0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(SNH_4O_3)NO_2 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O. . . . .	11.42	11.08	11.76.

**Baryumsalz.** Diese Verbindung wurde durch Absättigen einer verdünnten, siedend heissen wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt hergestellt. Nach dem Abdampfen schied sich das Salz in mikroskopischen, kleinen abgestumpften Prismen ab, die, einmal ausgeschieden, kaum mehr in Wasser aufzulösen waren. Auch das Baryumsalz konnte nicht, wie die entsprechende Verbindung der  $\alpha$  Sulfocinchoninsäure, in messbaren Krystallen gewonnen werden. Das Salz enthält Wasser, welches erst bei 250° vollständig entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0.4010 Grm. Substanz gaben 0.4498 Grm. Kohlensäure und 0.0590 Grm. Wasser.

II. 0.3134 Grm. Substanz gaben 0.1800 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0.3745 Grm. Substanz gaben 0.2229 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{10}H_5BaSNO_5$
C. . . . .	30.60	—	—	30.93
H. . . . .	1.63	—	—	1.29
S. . . . .	—	7.88	—	8.25
Ba. . . . .	—	—	34.99	35.33.

Die Wasserbestimmung ergab einen Werth, welcher für 1 Molekül Krystallwasser stimmt:

0.4269 Grm. Substanz verloren bei 250° 0.0217 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	$C_{10}H_5BaSNO_5 + H_2O$
H <sub>2</sub> O. . . . .	5.08	4.43

**Bleisalz.** Wird die ziemlich verdünnte Lösung der Säure in der Siedhitze mit kohlenurem Blei neutralisirt und hierauf eingedampft, so scheiden sich bei hinreichender Concentration nach dem Abkühlen prächtig perlmutterglänzende, kleine, unregelmässig begrenzte Blättchen des Salzes ab, welche auch kaum wiederlöslich in Wasser sind. Es enthält Wasser, welches etwas über 100° C. sich verflüchtigt.

Die Analysen der bei 150° getrockneten Substanz gaben folgende Werthe:

I. 0·3344 Grm. Substanz gaben 0·1761 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·3280 Grm. Substanz gaben 0·2141 Grm. schwefelsaures Blei.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5PbSNO_5$
S. . . . .	7·23	—	6·99
Pb. . . . .	—	44·59	45·08

Die Wasserbestimmungen ergaben 4 Moleküle für das lufttrockene Salz.

I. 0·4288 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0·0592 Grm. Wasser.

II. 0·3802 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0·0522 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5PbSNO_5 + 4H_2O$
H <sub>2</sub> O. . . . .	13·80	13·72	13·58.

Wie aus der  $\alpha$  Sulfoeichoninsäure, so kann auch aus der  $\beta$  Säure durch die

### Einwirkung von Ätzkali

eine Oxychinolincarbonsäure dargestellt werden. Zu diesem Behufe trägt man 10 Grm. der Sulfosäure in die fünffache genau gewogene Menge Ätzkali, welches in wenig Wasser gelöst ist, ein

und erhitzt. Sobald alles Wasser verdampft ist und das eigentliche Schmelzen zu beginnen anfängt, ist auch die Umsetzung schon erfolgt und man darf, um die Ausbeute nicht zu schädigen, nicht weiter erhitzen. Für das Erkennen des Endes der Einwirkung dienen noch folgende Anhaltspunkte. Die Schmelze ist anfänglich lichtgelb gefärbt und wird allmählig eigelb, eine herausgenommene Probe muss mit Schwefelsäure versetzt reichlich schwefelige Säure entwickeln, die Reaction ist von unbedeutendem Schäumen begleitet. Die Schmelze wird zur Gewinnung der neuen Säure in wenig Wasser gelöst und hierauf mit der zur genauen Neutralisation des Kalis erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt. Nun fällt schon in der Hitze das schwefelsaure Kali und die Oxysäure heraus, durch Abkühlen mittelst Eis kann fast die ganze Säure zur Abscheidung gebracht werden. Die krystallinische Ausscheidung wird, nachdem die Flüssigkeit durch Absaugen entfernt ist, mit grossen Mengen Alkohol in der Siedhitze extrahirt. (Die Entfernung des schwefelsauren Kalis kann auch durch kaltes Wasser, in welchem die Oxysäure kaum löslich ist, vorgenommen werden, doch ist das Product dann schwieriger zu reinigen.) Nach dem Abjagen des Alkohols hinterbleiben lichtgelb gefärbte Krusten der  $\beta$  Oxycinchoninsäure, die nun öfters aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, da ein Entfärben mit Thierkohle kaum einen wahrnehmbaren Effect hat. Dieses Umkrystallisiren ist, da die Säure äussert schwer löslich ist, eine mühevolle Arbeit. Nach dem fünften bis sechsten Umkrystallisiren erhält man die  $\beta$  Oxyninchininsäure in kleinen, gelblichweissen, blättchenförmigen, glitzernden, mikroskopischen, rautenförmigen Krystalltafeln, welche dem monoklinen System angehören dürften. Die Säure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, selbst heisses Wasser nimmt nur wenig von ihr auf, auch durch Alkohol wird sie nur schwierig in Lösung gebracht. Eisessig sowie Mineralsäuren lösen sie in der Wärme verhältnissmässig leicht auf. Beim Erhitzen für sich sublimirt vorerst ein kleiner Theil der Säure, dann schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung und verflüchtigt sich vollständig. Ihr Schmelzpunkt wurde im geschlossenen Röhrechen bestimmt, konnte aber nicht genau ermittelt werden, da er höher als  $315^{\circ}$  C. ist; ungefähr dürfte er um  $320^{\circ}$  C. liegen.

Die wässrige Lösung der Säure wird durch salpetersaures Silber erst nach einigen Minuten weiss krystallinisch gefällt. Bleizucker bringt keinen Niederschlag hervor, wohl aber Bleiessig eine gelbliche Fällung, die in einen grossem Ueberschusse des Reagens auflöslich ist. Eisenchlorid oder Eisenvitriol färben die Lösung der Säure nicht.

Die Säure enthält Krystallwasser, welches sich langsam bei  $100^\circ$ , leicht aber bei  $105^\circ$  verflüchtigt. Die Analysen der getrockneten Säure ergaben für die Formel  $C_{10}H_7NO_3$  stimmende Zahlen.

I. 0.2471 Grm. Substanz gaben 0.5722 Grm. Kohlensäure und 0.0847 Grm. Wasser.

II. 0.3057 Grm. Substanz gaben 21.1 CC. Stickstoff bei  $24^\circ$  C. und 748.6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_3$
C . . . . .	63.15	—	63.48
H . . . . .	3.81	—	3.70
N . . . . .	—	7.63	7.40.

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

I. 0.6457 Grm. Substanz verloren bei  $105^\circ$  0.0571 Grm. Wasser.

II. 0.4211 Grm. Substanz verloren bei  $105^\circ$  0.0379 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_3 + H_2O$
$H_2O$ . . . . .	8.84	9.00	8.69.

Die Ausbeute an  $\beta$  Oxycinchoninsäure ist, wenn man gerade den richtigen Moment des Schmelzens trifft, sehr gut und kommt nahezu der berechneten Menge gleich.

Die  $\beta$  Oxycinchoninsäure verbindet sich, sowie die  $\alpha$  Säure, sowohl mit Basen als auch mit starken Säuren. Von Verbindungen habe ich untersucht:

Das **neutrale Baryumsalz**, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daher dargestellt werden kann, wenn man

zu der in siedendem Wasser suspendirten Säure kohlen sauren Baryt bringt. Unter Kohlensäureentwicklung tritt die Bildung des Salzes ein, welches durch Verjagen des Lösungsmittels in Form von gelblichweissen, undeutlich krystallinischen Krusten erhalten wird.

Eine Baryumbestimmung in dem zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze ergab:

0·3807 Grm. Substanz ergaben 0·1712 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theile:

$$\text{Ba} \dots 26\cdot44 \qquad \frac{\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BaNO}_3}{26\cdot70}$$

**Salzsäureverbindung.** Die  $\beta$  Oxycinchoninsäure löst sich in concentrirter Salzsäure beim Erhitzen leicht auf, lässt man die Lösung einige Stunden stehen, so scheidet sich ein Haufwerk von feinen, schwachgelb gefärbten, stark glänzenden Krystallnadeln ab, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Salzsäureverbindung wird durch Wasser vollkommen zerlegt, auch beim Erhitzen derselben tritt theilweise Zersetzung ein.

Eine Chlorbestimmung, welche mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt wurde, ergab

0·3216 Grm. Substanz gaben 0·1819 Grm. Ag Cl.

In 100 Theilen:

$$\text{Cl} \dots 13\cdot98 \qquad \frac{\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}}{14\cdot46}$$

**Salzsaure Platindoppelverbindung.** Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit concentrirter Platinchloridlösung versetzten Lösung der  $\beta$  Säure in starker Salzsäure ab, wenn man dieselbe einige Zeit stehen lässt. Die Verbindung erscheint in gelbgefärbten, kleinen, glänzenden, anscheinend monoklinen Tafeln, welche durch Wasser zerlegt werden. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·4716 Grm. Substanz gaben 0·1173 Grm. Platin.

II. 0·3019   "       "       "       0·3290 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$
Pt. . . . .	24·87	—	25·03
Cl. . . . .	—	26·95	27·01

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·8215 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0414 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5·04
	4·36

Aus der  $\beta$  Oxycinchoninsäure konnte ich durch

### Erhitzen über den Schmelzpunkt

ein dem  $\alpha$  Chinophenol analoges Product gewinnen, welches die Bezeichnung  $\beta$  Chinophenol führen möge. Die Darstellung und Reinigung des Reactionsproductes habe ich in der beim  $\alpha$  Chinophenol<sup>1</sup> beschriebenen Weise durchgeführt. Nur habe ich, da beim Destilliren des  $\beta$  Chinophenol spurenweise Zersetzung eintritt, mit denselben diese Operation nicht so oft vorgenommen wie mit  $\alpha$  Chinophenol, sondern habe das Rohphenol nach der dritten Destillation aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so gereinigt.

Das  $\beta$  Chinophenol hat in der Kälte einen kaum merklichen honigartigen Geruch, der beim Erwärmen einem beissenden phenolartigen Platz macht. Der Geschmack ist brennend bitter. Es schmilzt beim Erhitzen unter Wasser nicht, löst sich etwas darin und ist mit den Dämpfen desselben theilweise flüchtig. Aus Alkohol krystallisirt, wird es in farblosen feinen, anscheinend prismatischen Nadeln erhalten, welche Seidenglanz besitzen. Das  $\beta$  Chinophenol löst sich nicht nur in Alkohol, sondern wird auch von Benzol und Chloroform in der Siedhitze aufgenommen, etwas weniger leicht ist es in Äther löslich. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise in feinen, weissen, federartigen Krystallen, bevor es noch schmilzt.

Der Schmelzpunkt des durch mehrmaliges Umsublirniren in eine Wasserstoffatmosphäre gereinigten Präparates wurde bei

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chem. 1880, 862.

191—192° C. (uncorr.) gefunden, nicht vollkommen reines  $\beta$  Chinophonol, wie es durch Destilliren oder Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen wird, hat einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, welcher in der Regel zwischen 176—181° liegt. Der Siedepunkt dieser Substanz liegt über 300° und konnte daher nur annähernd ermittelt werden, er dürfte zwischen 310 und 320° C. liegen.

Die wässrige Lösung des  $\beta$  Chinophenols reagirt neutral und fällt Silber-, Kupfer- und Bleilösungen. Eisenchlorid und Eisenvitriol geben mit dem  $\beta$  Chinophenol keine Farbenreactionen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende mit der Formel  $C_9H_7NO$  vollkommen übereinstimmende Werthe.

- I. 0.2643 Grm. Substanz gaben 0.7208 Grm. Kohlensäure und 0.1175 Grm. Wasser.  
 II. 0.3172 Grm. Substanz gaben 28.4 CC. Stickstoff bei 25.2° C. und 753.1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_9H_7NO$
C . . . .	74.37	—	74.48
H . . . .	4.93	—	4.82
N . . . .	—	9.88	9.65.

Auch eine nach der Methode von V. Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte bestätigte die durch die Formel gegebene Molekulargrösse.

0.0212 Grm. Substanz verdrängten 3.8 CC. Luft bei 26° C. und 749.3 Mm. Daraus rechnet sich die Dampfdichte zu

$$D. . . . . 4.96 \qquad \text{Für } C_9H_7NO \qquad 5.04.$$

Von Verbindungen des  $\beta$  Chinophenols habe ich nur die mit Salzsäure und die Platindoppelverbindung untersucht.

**Salzsäureverbindung.** Diese scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer Lösung des  $\beta$  Chinophenols in Salzsäure in Form von haarförmigen, sehr langen, biegsamen, farblosen Krystallnadeln ab, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Eine mit der im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0.2326 Grm. Substanz gaben 0.1862 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO} + \text{HCl}$
Cl. . . . . 19.80	19.56

Die Wasserbestimmung lieferte leider ein zweifelhaftes Resultat.

**Platindoppelverbindung.** Diese schwerlösliche Substanz fällt beim Zusammengiessen von Platinchlorid mit der Lösung von  $\beta$  Chinophenol in concentrirter Salzsäure sofort in Krystallnadeln heraus, welche in deutlicheren gelbgefärbten Kryställchen gewonnen werden kann, wenn man die erste Ausscheidung aus einer grossen Menge heisser Salzsäure unkrystallisirt und langsam erkalten lässt. Die Doppelverbindung enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das schon bei  $100^\circ$  C. entweicht. Die Analysen ergaben:

I. 0.2873 Grm. Substanz gaben 0.0812 Grm. Platin.

II. 0.2166 Grm. Substanz gaben 0.2669 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I		II		$2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO} + \text{HCl} + \text{PtCl}_4)$
Pt. . . . .	28.26	—	—	—	28.10
Cl. . . . .	—	30.49	—	—	30.32.

Die Wasserbestimmung ergab:

0.2492 Grm. Substanz verloren bei  $105^\circ$  C. 0.0118 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO} + \text{HCl})\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	4.87.

Um zu erfahren ob der Schwefelsäurerest in der  $\beta$  Sulfosäure, beziehungsweise die OHgruppe in der  $\beta$  Oxysäure und dem  $\beta$  Chinophenol in den Pyridin- oder den Benzolkern eingetreten war, habe ich eine kleine Quantität der Oxysäure, in der bei der  $\alpha$  Oxy-

cinchoninsäure beschriebenen Weise mit übermangansaurem Kali oxydirt und hiebei eine Säure erhalten, welche nach passender Reinigung das äussere Ansehen und die Reactionen (Eisenreaction) der Pyridintricarbonsäure besass. Leider konnte ich die Identität nicht auch durch eine Verbrennung ausser Zweifel bringen, da die gewonnene Menge (ich konnte den Versuch nur mit 1.5 Grm. Oxysäure ausführen) hiezu nicht ausreichend war.

Ich gebrauche die Bezeichnung Pyridintricarbonsäure, welche zuerst von Hoogewerf und van Dorp, und dann von Skraup vorgeschlagen wurde, und ziehe meine Bezeichnung Carbocinchomeronsäure zurück, um einerseits eine Complication der Nomenclatur zu vermeiden und andererseits um einem persönlichen Ersuchen Skraup's nachzukommen.

Nach dem Resultate der Oxydation scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Substitution des H durch  $\text{SHO}_3$  in der  $\beta$  Sulfocinchoninsäure und ihren Derivaten im Benzolkern stattgefunden hat.

---

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die  $\beta$  Oxycinchoninsäure die vierte bekannte Oxychinolinecarbonsäure ist, da seit meiner letzten Mittheilung durch Kretschy<sup>1</sup> festgestellt wurde, dass die Kynurensäure als eine derartige Verbindung aufzufassen sei. Das  $\beta$  Chinophenol ist als das dritte bis jetzt bekannt gewordene Oxychinolin zu betrachten.

Die hauptsächlichsten Unterschiede der genannten Körper mögen noch durch die folgende Zusammenstellung hervorgehoben werden. (Siehe Seite 15.)

---

Zum Schlusse muss ich noch Herrn Cobenzl, mit welchem ich die vorliegende Arbeit begonnen habe, der aber durch anderweitige Umstände verhindert war, an der endgiltigen Durchführung derselben theilzunehmen, für seine werthvolle Hilfe meinen Dank ausdrücken.

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie 1881, 57.

	$\alpha$ Reihe	$\beta$ Reihe	Derivate de Oxyeichoninsäure Königs	Kynurensäurereihe
Krystallform	$\alpha$ Sulfoeichoninsäure. Grosse trikline Tafeln, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisiren	$\beta$ Sulfoeichoninsäure. feine, anscheinend monokline Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten		
Löslichkeit	in siedendem Wasser schwer, in kaltem kaum löslich	in kaltem, besonders in warmem Wasser leicht löslich		
Verhalten gegen Bleizucker	fällt die Säure weiss krystallinisch	fällt die Säure nicht		
	bringt keinen Niederschlag hervor	bringt in der Lösung einen weissen, krystall. Niederschlag hervor		
Verhalten gegen Silbernitrat	$\alpha$ Oxyeichoninsäure	$\beta$ Oxyeichoninsäure	Oxyeichoninsäure	Kynurensäure
	256° C	über 300° C.	280° C.	257—258° C.
Schmelzpunkt	färbt die Lösung grün	keine Farbenreaction	keine Farbenreact.	—
	bei hoher Temper.	$\alpha$ Chinophenol	?	Kynurin
Schmelzpunkt	69—70° C.	191—192° C.	—	201° C.
Siedepunkt	approx. bei 257—260	um 315° C.	—	über 300° C.
Verhalten gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	keine Färbung	—	schwach karminrothe Färbung