

## Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure.

Von Dr. **H. Weidel** und **R. Brix**.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1882.)

Die Einwirkung von Wasserstoff auf die Lösung des cinchomeronsauren Natrons führt, wie der Eine<sup>1</sup> von uns vor mehreren Jahren gezeigt hat, zu einer stickstofffreien Säure, deren Bildung aus der Cinchomeronsäure unter Ammoniakabspaltung, Wasser- und Wasserstoffaufnahme vor sich geht.

Durch trockene Destillation dieser stickstofffreien Säure, welche Cinchonsäure genannt wurde, entsteht eine weitere, prächtig krystallisirte Verbindung (Pyrocinchonsäure), für welche damals die Formel  $C_{10}H_{10}O_5$  aufgestellt wurde. In Folge der Bestimmung der Dampfdichte (Weidel und v. Schmidt, Akad. Ber. 1879) ergab sich die Zusammensetzung dieses Pyroproductes zu  $C_6H_6O_3$ .

Auch die mit der Cinchomeronsäure isomeren Verbindungen gaben bei der Behandlung mit Natriumamalgam stickstofffreie Säuren, doch verläuft, wie die betreffenden Versuche gezeigt haben, die Reaction nur glatt und einfach bei der Erstgenannten. Namentlich aber konnte nur aus der Cinchonsäure ein gut charakterisirbares Zersetzungsproduct bei höherer Temperatur gewonnen werden.

Zu verschiedenen Malen hat der Eine von uns eine weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes in Aussicht gestellt, allein die mühevoll Beschaffung der so kostbaren Cinchomeronsäure verzögerte die Durchführung und den Abschluss der Untersuchung. Wir würden auch jetzt kaum unsere keineswegs auf Vollständigkeit Anspruch machenden Resultate mittheilen, wenn nicht in

---

<sup>1</sup> Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften 1874.

jüngster Zeit W. Roser<sup>1</sup> die interessante Thatsache festgestellt hätte, dass bei der Oxydation des Terpentinsöls eine Verbindung entsteht, die mit der Pyrocinchonsäure identisch ist. Wir glauben daher im Interesse der Sache vorzugehen, wenn wir über die bis jetzt gewonnenen Resultate einer einschlägigen Untersuchung referiren.

Die Cinchomeronsäure, welche wir zu unserer Arbeit verwendet haben, war grösstentheils aus Pyridintricarbonsäure, die durch Oxydation von Cinchoninsäure erhalten war, nach der von Hoogewerff und van Dorp<sup>2</sup> angegebenen Methode dargestellt. Hiebei möge auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, dass die Abspaltung von CO<sub>2</sub> mit Eisessig besonders gut verläuft, wenn man dem Eisessig circa 10% Essigsäureanhydrid zusetzt.

Nach zwei bis dreitägigem Erhitzen war die Umwandlung der Pyridintricarbonsäure in Cinchomeronsäure vollständig erfolgt und wir erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Rohproductes die reine Säure, welche in allen Eigenschaften und Reactionen mit der Cinchomeronsäure vollste Uebereinstimmung zeigte und auch durch die Analyse als solche erkannt wurde.

Von der ursprünglichen Darstellungsmethode der Cinchoninsäure sind wir in mehrfacher Weise abgegangen, weil wir beobachten konnten, dass das Bleisalz, welches früher zur Abscheidung der Säure verwendet wurde, in Wasser und namentlich in der essigsäurehaltenden Flüssigkeit in beträchtlicher Menge löslich ist. Wir sind schliesslich bei folgendem Darstellungsverfahren stehen geblieben.

In die siedend heisse Lösung von 60 Grm. cinchomeronsäurehaltenden Natrons in 2.5 Liter Wasser trägt man so lange festes Natriumamalgam ein bis die anfänglich von einem lebhaften Aufschäumen begleitete stürmische Ammoniakentwicklung gänzlich aufhört, in der Regel ist hiezu eine Zeit von vier bis fünf Stunden erforderlich. Die vom Quecksilber abgegossene, vollkommen farblose Flüssigkeit haben wir mit Schwefelsäure versetzt und zwar so das ein Theil des Natrons (am zweckmässigsten  $\frac{1}{4}$  desselben)

---

<sup>1</sup> Ber. d. deut. chem. Gesch. Bd. 15, pag. 1318.

<sup>2</sup> Ber. d. deut. chem. Gesch. Bd. 15, pag. 974.

in das saure Sulfat überführt wird. Nach dem Abdampfen des Wassers wird der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein lichtgelbgefärbter Syrup, welcher noch etwas Schwefelsäure und kleine Mengen von Natron enthält. Durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt wird erstere entfernt, hierauf wird die eingeeigte Lösung des chinchonsauren Baryts mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert eine fast farblose Lösung, welche nach dem Eindampfen die Säure als nahezu ungefärbten Syrup hinterlässt, der erst bei langem Stehen über Schwefelsäure zu einer hygroskopischen, weichen Krystallmasse erstarrt.

Die Cinchonsäure hat die Eigenthümlichkeit sich bei Gegenwart von Spuren einer Mineralsäure in eine dicke ölige Masse zu verwandeln, die erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure rückverwandelt wird; theilweise tritt diese Veränderung auch durch längeres Erwärmen ein. Diese Umwandlung, die wahrscheinlich in Folge einer Wasserabspaltung (Anhydrid oder Lactonbildung) vor sich geht, ist auch die Ursache, warum die Zahlen, welche wir bei der Analyse erhielten keine völlige Uebereinstimmung zeigten. Wir haben daher, um nicht zu viel von dieser werthvollen Substanz zu verlieren, nach einem krystallisirten Salze gesucht, um die Formel und die Moleculargrösse der Cinchonsäure festzustellen, und fanden in der Barytverbindung die geeignete Substanz.

**Baryumsalz der Cinchonsäure.** Dasselbe wurde durch längeres Kochen der Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in grossen, dicken, fast glanzlosen Tafeln aus, wenn die concentrirte Lösung derselben allmählig über Schwefelsäure verdunstet. Leider sind die Flächen der Krystalle so rauh und gestreift, dass eine krystallographische Bestimmung nicht vorgenommen werden konnte. Dr. Brezina theilt über seine diesbezüglichen Beobachtungen Folgendes mit:

Krystalle, annähernd rechteckige Tafeln, welche nach der Tafelebene ausgezeichnet, spaltbar sind. Nach der Orientirung der isochromatischen Curven gehören die Krystalle dem triklinen System an.

Das Baryumsalz ist, krystallinisch abgeschieden, in kaltem Wasser kaum, in heissem aber ziemlich löslich. Die wässrige Lösung desselben reagirt äusserst schwach sauer und gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen, pulverigen Niederschlag, der in der Siedhitze löslich ist, beim Abkühlen aber wieder herausfällt. Bleizucker sowohl als auch Bleiessig bewirken die Entstehung von weissen, im Überschusse des Reagens löslichen Niederschlägen. Charakteristisch ist das Verhalten der durch Bleiessig hervorgebrachten Fällung in der Siedhitze. Ähnlich wie äpfelsaures Blei verwandelt sie sich hiebei in eine pflasterartig schmierige Masse. Die Baryumverbindung enthält Krystallwasser, welches erst bei 200° C. vollständig abgegeben wird.

Die Analyse des bei 220° C. zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

- I. 0.3045 Grm. Substanz gaben 0.2910 Grm. Kohlensäure und 0.0548 Grm. Wasser.
- II. 0.4193 Grm. Substanz gaben 0.3014 Grm. schwefelsauren Baryt.
- III. 0.4316 Grm. Substanz gaben 0.4096 Grm. Kohlensäure und 0.0747 Grm. Wasser.
- IV. 0.3771 Grm. Substanz gaben 0.2716 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C . . . .	26.06	—	25.88	—
H . . . .	1.99	—	1.92	—
Ba . . . .	—	42.27	—	42.35

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel  $C_7H_6BaO_6$  für das Barytsalz, welche folgende Werthe erfordert:

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C . . . .	26.00		25.97
H . . . .	1.85		1.95
Ba . . . .	42.41		42.30

Das lufttrockene Salz enthält 4 Molecüle Wasser, wie die folgenden Krystallwasserbestimmungen zeigen:

I. 0.3699 Grm. Substanz verloren bei 220° C., 0.0654 Grm. Wasser.

II. 0.5107 Grm. Substanz verloren bei 220° C., 0.0914 Grm. Wasser.

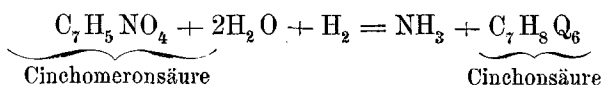
In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_6BaO_6 + 4H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . .	17.68	17.89	18.22

Aus dem Barytsalz ergibt sich die Formel der Cinchonsäure zu  $C_7H_8O_6$ . Mit dieser Formel stehen auch die Zahlen, welche durch die älteren Analysen<sup>1</sup> für das Silber-, Kupfer- und Calciumsalz ermittelt wurden und auf die Formel  $C_{11}H_{14}O_9$  gerechnet waren in Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet $C_7H_6Ag_2O_6$	Gefunden
C . . . . . 20.90	21.48
H . . . . . 1.49	1.82
Ag . . . . . 53.73	53.62
Berechnet für $C_7H_6CuO_6$	Gefunden
C . . . . . 33.66	34.41
H . . . . . 2.40	2.79
Cu . . . . . 25.45	25.02
Berechnet für $C_7H_6CaO_6$	Gefunden
Ca . . . . . 17.69	17.80

Die Entstehung der Cinchonsäure aus der Cinchomeronsäure kann durch die Gleichung



zum Ausdruck gebracht werden, weil nach vollendeter Reaction in der Flüssigkeit neben Cinchonsäure nichts aufzufinden ist

<sup>1</sup> Ber. d. kais. Akademie d. Wissensch. 1874.

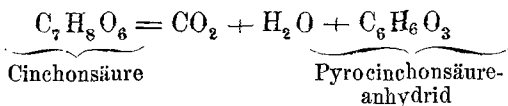
und weil die Ausbeute an cinchonsauren Baryt, bei sorgfältigem Arbeiten, den Forderungen der Gleichung nahe kommt.

Die Cinchonsäure zeigt die charakteristische Eigenschaft beim Erhitzen für sich unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung das Anhydrid einer zweibasischen Säure zu bilden, für welches wir die von Roser gebrauchte Bezeichnung

### Pyrocinchonsäureanhydrid

beibehalten.

Der Zerfall der Cinchonsäure bei der trockenen Destillation liesse sich durch die Gleichung



ausdrücken, wenn nicht neben dem Pyrocinchonsäureanhydrid eine kleine Menge einer öligen Substanz entstehen würde. Leider konnten wir von diesem zweiten in unbedeutender und wechselnder Menge entstehenden Producte nicht, die zu einer Untersuchung ausreichende Quantität sammeln.

Den Angaben über das Pyrocinchonsäureanhydrid können wir Einiges beifügen. Der Schmelzpunkt der absolut reinen Säure, welche durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Äther gewonnen war, wurde zu 94.2° C. (uncorr.) gefunden, die sublimirte Säure verflüssigt sich erst bei 95.1° C. (uncorr.). Besonders bemerkenswerth ist die eminente Krystallisationsfähigkeit dieses Anhydrids. Aus Lösungen desselben in Benzol, Äther, Chloroform etc. scheidet sich die Verbindung in grossen, perlmutterglänzenden Blättern<sup>1</sup> ab. Besonders schön krystallisirt kann das Pyrocinchonsäureanhydrid aus einer Lösung desselben in Aceton erhalten werden, es scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels die Substanz in sehr grossen, rhombischen, durchsichtigen, farblosen Tafeln ab, deren krystallographische Bestimmung Herr Dr. Brezina vorgenommen hat. Er theilt hierüber mit:

<sup>1</sup> Wasser löst die Verbindung nur beim Kochen auf, hiebei verflüchtigen sich mit den Dämpfen erhebliche Quantitäten derselben.

Krystallsystem: rombisch.

Elemente:  $a : b : c = 0.6265 : 1 : 1.5208$ .

Formen: a(100), b(010), c(001), m(110), d(021).

Spaltbarkeit: vollkommen c(001).

Winkel:

Flächen		Messung	Rechnung
a. m	(100).(110)	32° 4'	—
c. d	(001).(021)	71° 48'	—

Optische Orientirung (c b a)  
+

Schon lange vor dem Erscheinen der Mittheilung Rosers haben wir aus den Salzen der Pyrocinchonsäure erkannt, dass der, durch Destillation der Cinchonsäure entstehende Körper als das Anhydrid einer zweibasischen, der Fumarsäurereihe angehörenden Säure zu betrachten ist.

Die Salze, welche wir durch anhaltendes Kochen der Säure mit einem Ueberschuss des Carbonates des betreffenden Metalls hergestellt haben, sind unscheinbare Verbindungen von mikrokrySTALLINISCHER Beschaffenheit.

**Calciumsalz der Pyrocinchonsäure.** Die wässrige Lösung dieser Verbindung zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Lösung des normalen buttersauren oder normalen valeriansauren Kalkes, welche, wie bekannt, in der Hitze das Salz ausscheiden. Das pyrocinchonsaure Calcium scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Form von kreideweissen, glanzlosen mikroskopischen Krystallsplittern ab, deren Formen nicht zu bestimmen sind. Die Analyse dieses krystallwasserfreien, bei 120° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 0.3220 Grm. Substanz gaben 0.2424 Grm. schwefelsauren Kalk.
- II. 0.3038 Grm. Substanz gaben 0.4363 Grm. Kohlensäure und 0.0865 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_8CaO_4$
C . . . . .	—	39·16	39·56
H . . . . .	—	3·16	3·29
Ca . . . . .	22·14	—	21·97

Aus der Zusammensetzung des Kalksalzes ergibt sich für die Pyrocinchonsäure die Formel  $C_6H_8O_4$ . Versuche aus den Salzen, die freie Säure abzuscheiden, lieferten dieselben Resultate, wie die diesbezüglichen von Roser ausgeführten. Niemals wurde durch die Zersetzung der Salze die erhoffte Pyrocinchonsäure sondern immer deren Anhydrid erhalten.

Dass das Product der trockenen Destillation der Cinchonsäure als Anhydrid einer zweibasischen Säure aufzufassen ist, findet in der

### Einwirkung von Ammoniak

auf diese Verbindung eine gewichtige Bestätigung. Wird das Pyrocinchonsäureanhydrid mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol während ein bis zwei Stunden im verschlossenen Rohre auf  $100^\circ C$ . erhitzt, so verwandelt es sich in das Pyrocinchonimid.

Diese Verbindung krystallisirt nach dem Verjagen des Ammoniaks und des Alkohols in schönen, durchsichtigen, starkglänzenden Blättern aus, welche in ihrem Äusseren der ursprünglichen Substanz ähnlich sind. Das Imid ist in kochendem Wasser ziemlich löslich. Alkohol nimmt es leicht auf. Es hat einen brennend süssen, hinterher bitteren Geschmack und besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, entfernt an Jodoform erinnernden Geruch. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es in kleinen glänzenden Krystallblättchen, rasch erhitzt schmilzt es und wird bei höherer Temperatur total zersetzt. Der Schmelzpunkt eines mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Präparates wurde zu  $118^\circ C$ . (uncorr.) gefunden. Das Pyrocinchonimid hat die Eigenschaft, sich mit Salzsäure zu verbinden und liefert auch mit Platinchlorid eine krystallisirende Doppelverbindung.



Die krystallographische Bestimmung des aus verdünntem Alkohol krystallisirten Pyrocinchonimids, welche Herr Dr. Brezina ausgeführt hat, ergab:

Krystallsystem: triklin.

Elemente (in erster Näherung)  $a : b : c = 1.751 : 1 : 1.383$ .

$\xi = 90^\circ 34'$ ;  $\eta = 97^\circ 11'$ ;  $\zeta = 74^\circ 54'$ .

Formen:  $a(100)$ ,  $c(001)$ ,  $m(110)$ ,  $p(\bar{1}11)$ ,  $q(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Winkel:

Flächen		Messung	Rechnung
a. c	(100). (001)	82° 21'	82° 23'
a. m	(100). (110)	72 7	71 56
m. c	(110). (001)	87 31	87 7
c. q	(001). ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	57 8	57 14
q. $\bar{m}$	( $\bar{1}\bar{1}1$ ) ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	35 5	35 39
c. p	(001). ( $\bar{1}11$ )	65 2	65 4
$\bar{a}$ . p	( $\bar{1}00$ ). ( $\bar{1}11$ )	57 13	57 19
$\bar{a}$ . q	( $\bar{1}00$ ). ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	79 20	79 26
p. q	( $\bar{1}11$ ). ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	99 15	99 6

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab die folgenden mit der Formel  $C_6H_6(NH)O_2$  übereinstimmenden Werthe.

I. 0.3046 Grm. Substanz gaben 0.6438 Grm. Kohlensäure und 0.1543 Grm. Wasser.

II. 0.2944 Grm. Substanz gaben 30.0 CC. Stickstoff bei  $21^\circ$  und  $746.5^{mm}$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_6(NH)O_2$
C . . . . .	57.64	—	57.60
H . . . . .	5.62	—	5.60
N . . . . .	—	11.37	11.20

Für die Beurtheilung der Constitution des Pyrocinchonsäureanhydrids entscheidend ist die Entstehung einer wasserstoffreicheren Säure, welche durch die

### Einwirkung von Natriumamalgam

in alkalischer Lösung, aus demselben gebildet wird.

Die Entstehung dieses unter dem Namen Hydropyrocinchonsäure beschriebenen Körpers wurde von dem Einen von uns vor mehreren Jahren beobachtet. Man gewinnt diese Säure sehr leicht, wenn die wässerige Lösung des pyrocinchonsauren Natron mit Natriumamalgam während einiger Stunden im Sieden erhalten wird. Nach dem Zerlegen des Natronsalzes mit Schwefelsäure kann die entstandene Verbindung mit Äther der Flüssigkeit entzogen werden. Dieselbe bleibt in Form einer fast weissen Krystallmasse nach dem Abdestilliren des Äthers zurück, die aus Wasser umkrystallisirt in Krusten erhalten wird, welche aus weissen, matten, kugelig geformten Krystalldrusen bestehen. Die Säure ist auch in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird beim langsamen Verdunsten desselben öfters in grösseren, glasglänzenden Nadeln erhalten; deren krystallographische Bestimmung Herr Dr. Brezina so gütig war vorzunehmen. Seine Untersuchung ergab:

Krystallsystem: triklin.

Elemente (in roher Näherung)  $a : b : c = 2.023 : 1 : 0.881$ .

$\xi = 93^\circ 17'$ ;  $\eta = 115^\circ 8'$ ;  $\zeta = 77^\circ 47'$ .

Formen:  $a(100)$ ,  $c(001)$ ,  $m(110)$ ,  $n(1\bar{1}0)$ ,  $d(\bar{2}01)$ ,  $q(\bar{1}\bar{1}0)$ .

Winkel:

Flächen		Messung	Rechnung
a. c	(100). (001)	63° 24'	63° 24'
c. d	(001). ( $\bar{2}01$ )	57 22	57 22
d. $\bar{a}$	(201). (100)	59 20	59 14
m. a	(110). (100)	70 38	70 38
a. n	(100). ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	47 21	48 15
m. c	(110). (001)	78 39	78 39
e. q	(001). ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	43 4	44 25
q. $\bar{m}$	( $\bar{1}\bar{1}0$ ). ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	58 5	56 56
n. e	( $\bar{1}\bar{1}0$ ). (100)	75 14	74 56

Die Säure sublimirt beim Erhitzen in federförmigen Krystallen.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser oder Alkohol oftmals aus krystallisirten Säure liegt bei  $189^{\circ}$  C. (uncorr.), während die durch vorsichtige Sublimation erhaltene bei  $186.5^{\circ}$  C. schmilzt. Beim Schmelzen scheint theilweise die Bildung eines Anhydrids zu erfolgen, denn die im Capillarröhrchen geschmolzene Säure erstarrt erst vollständig nach langer Zeit (24 Stunden) und zeigt dann den Schmelzpunkt  $151$ — $153^{\circ}$  C. (In der ersten Abhandlung wurde der Schmelzpunkt zu  $170^{\circ}$  C. angegeben. Der Grund für diesen zu nieder gefundenen Schmelzpunkt liegt in dem Umstande, dass aus nicht ganz reinem Pyrocinchonsäureanhydrid, wie wir am Schlusse der Abhandlung angeben werden, noch eine zweite bei  $122^{\circ}$  C. schmelzende Säure entsteht, von welcher das damals untersuchte Präparat nicht getrennt war). Die Säure krystallisirt ohne Wasser. Die Analysen der bei  $100^{\circ}$  C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0.2871 Grm. Substanz gaben 0.5148 Grm. Kohlensäure und 0.1759 Grm. Wasser.

II. 0.3130 Grm. Substanz gaben 0.5621 Grm. Kohlensäure und 0.1897 Grm. Wasser.

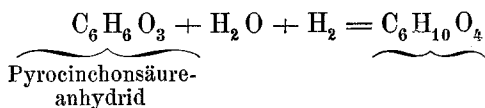
In 100 Theilen :

	I.	II.
C . . . . .	48.89	48.97
H . . . . .	6.80	6.73

Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung lässt sich die Formel  $C_6H_{10}O_4$  berechnen, welche verlangt

	Berechnet	Gefunden in Mittel
C . . . . .	49.31	48.93
H . . . . .	6.85	6.76

Die Säure, hat demnach die empirische Formel einer Adipinsäure und entsteht aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid nach der Gleichung:



Sie ist, wie sich aus der Untersuchung des neutralen Kalk- und des sauren Ammonsalzes ergeben hat, wie jene zweibasisch.

**Calciumsalz.** Dieses durch Absättigen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellte Salz, scheidet sich aus der eingeeengten Flüssigkeit in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln ab, die dem monoklinen System angehören dürften. Die Verbindung ist selbst im heissen Wasser schwer löslich. Die Krystalle enthalten Wasser, welches sich erst bei hoher Temperatur vollständig verflüchtigt.

Die Analyse des bei 180° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 0.2975 Grm. Substanz gaben 0.4253 Grm. Kohlensäure und 0.1198 Grm. Wasser.  
 II. 0.2050 Grm. Substanz gaben 0.1504 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CaO}_4$
C . . . . .	38.98	—	39.13
H . . . . .	4.47	—	4.34
Ca . . . . .	—	21.57	21.73

Wie die Krystallwasserbestimmungen ergaben, enthält das lufttrockene Salz  $1\frac{1}{2}$  Molecüle Wasser.

- I. 0.3389 Grm. Substanz verloren bei 180°, 0.0414 Grm. Wasser.  
 II. 0.2326 Grm. Substanz verloren bei 180°, 0.0276 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CaO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12.21	11.86	12.79

**Saures Ammonsalz.** Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure hinterlässt beim Verdunsten eine schwach saure, undeutlich krystallisirte Salzmasse. Durch

öfteres Wiederauflösen und Abdampfen wird die Verbindung in stest besser ausgebildeten Krystallen erhalten, dabei wird die Reaction immer deutlicher sauer. Diese Umwandlung des neutralen in das saure Salz, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, vollzieht sich rascher bei mässigem Erwärmen. Um grössere Krystalle dieser Verbindung zu erhalten, ist es auch im letzteren Falle nöthig das Salz öfters umzukrystallisiren.

Das Ammonsalz bildet glasglänzende Prismen, welche in kaltem und warmem Wasser leicht löslich sind. Essigsäures Blei erzeugt in der nicht zu verdünnten Lösung desselben nach kurzer Zeit einen deutlich krystallisirten weissen Niederschlag. Salpetersaures Silber bringt auch in verdünnten Lösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der in grösseren Mengen von siedendem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber wieder ausfällt.

Die krystallographische, von Dr. Brezina vorgenommenen Bestimmung ergab:

Krystallsystem: monoklin (Krystalle schlecht messbar).

Elemente in erster Näherung:  $a : b : c = 0.768 : 1 : 0.605$ .

$$\eta = 107^\circ 0'.$$

Formen:  $c(001)$ ,  $d(201)$ ,  $m(110)$ ,  $e(021)$ .

Winkel:

Flächen		Messung		Rechnung	
c. d	(001).( $\bar{2}01$ )	—°	—'	70°	20'
c. m	(001).(110)	76	22	—	—
m. m'	(110).(1 $\bar{1}0$ )	72	34	—	—
c. e	(001).(021)	49	5	—	—
m. e	(110).(021)	52	43	52	50
e. d	(021).( $\bar{2}01$ )	77	50	77	16
d. $\bar{m}$	( $\bar{2}01$ ).( $\bar{1}\bar{1}0$ )	49	50	49	54

Spaltbarkeit: nicht bemerkbar.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten, krystallwasserfreien Ammonsalzes ergab folgende Werthe:

- I. 0·3016 Grm. Substanz gaben 0·4888 Grm. Kohlensäure und 0·2143 Grm. Wasser.  
 II. 0·3097 Grm. Substanz gaben 22·4 CC. Stickstoff bei 22·8° C. und 748·4<sup>mm</sup>.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_9(NH_4)O_4$
C . . . . .	44·20	—	44·11
H . . . . .	7·89	—	7·97
N . . . . .	—	8·74	8·59

Die Umwandlung des Pyrocinchonsäureanhydrids in eine mit der Adipinsäure gleich zusammengesetzte Verbindung erfolgt auch durch die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei höherer Temperatur. Hierbei werden aber auch Spuren einer flüchtigen Fettsäure gebildet, deren Identificirung jedoch wegen Mangel an dem hiezu nöthigen Materiale nicht vorgenommen werden konnte.

Von den theoretisch möglichen neun Adipinsäuren sind zur Zeit bekannt:

	<u>Schmelzpunkt</u>	
Die normale Adipinsäure . . . . .	148—149°	Arppe <sup>1</sup> und Wislicenus <sup>2</sup> .
„ $\alpha$ Methylglutarsäure . . . . .	76°	Wislicenus u. Limpach <sup>3</sup> .
„ Äthylbernsteinsäure . . . . .	98°	Huggenberg <sup>4</sup> .
„ symmetrische Dimethylsäure . . . . .	165—167°	Hardtmuth <sup>5</sup> .

<sup>1</sup> Journal für pract. Chem. Bd. 95; pag. 205.

<sup>2</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149, pag. 220.

<sup>3</sup> „ „ „ „ „ Bd. 192, pag. 133.

<sup>4</sup> „ „ „ „ „ Bd. 192, pag. 148.

<sup>5</sup> „ „ „ „ „ Bd. 192, pag. 144.

<u>Schmelzpunkt</u>		
Die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure . . . . .	74°	Tate <sup>1</sup> .
Die Propylmalonsäure . . . . .	96°	v. Rudzinski Rudno <sup>2</sup> u. Tate <sup>1</sup> .
„ Isopropylmalonsäure . . . . .	87—91°	v. Rudzinski Rudno <sup>2</sup> u. Tate <sup>1</sup> .
„ Äthylmethylmalonsäure . . . . .	118°	Conradu.Bischoff <sup>3</sup> .

Endlich vermuthet Tate, dass die bei der Oxydation des Kampfers entstehende Säure ( $C_6H_{10}O_4$ ) deren Schmelzpunkt bei 135 bis 140° C. liegt (v. Rudzinski, Rudno) die neunte, beziehungsweise letzte der möglichen Adipinsäuren d. i. also die  $\beta$  Methylglutarsäure ist.

Vergleicht man die für die verschiedenen Säuren angegebenen Schmelzpunkte mit dem, welcher für die aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehende Adipinsäure gefunden wurde, so zeigen sich solche Differenzen, dass eine Identificirung unserer Säure mit einer der bekannten unmöglich erscheint. Am nächsten noch steht der Schmelzpunkt unserer Säure dem für die Dimethylbernsteinsäure und dem für die normale Adipinsäure beobachteten.

Wir waren im Begriffe, uns grössere Mengen der beiden Säuren darzustellen um dieselben auf ihren Schmelzpunkt zu prüfen und sie mit unserer Säure zu vergleichen, allein in Folge der erschienenen Mittheilung Rosers haben wir vorläufig diese Arbeit aufgegeben.

Ueber die Dimethylbernsteinsäure liegen ausser dem Schmelzpunkt fast keine Angaben vor.

Liest man die Beschreibung, welche Arppe und Wislicenus für die normale Adipinsäure geben, so findet man, dass ausser der bedeutenden Schmelzpunktsdifferenz die meisten Eigenschaften mit denen, unserer Säure übereinstimmen.

Arppe beschreibt die Adipinsäure als glasglänzende, spröde, theils blätterige, theils prismatische Krystalle.

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation Würzburg, 1879.

<sup>2</sup> „ „ „ 1880.

<sup>3</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 13, pag. 590.

Diese Eigenschaften konnten wir auch an unserer oft umkrystallisirten, namentlich aber an der aus Alkohol abgesehenen Säure beobachten.

Wislicenus beschreibt sie als körnige Krusten, welche mit bewaffnetem Auge als kugelige Aggregate kurzer, zugespitzter Krystalle sich erkennen liessen.

Diese Beschreibung trifft für die, nach dem Abdestilliren des Äthers gewonnene, aus Wasser krystallisirte Säure zu.

Das Bleisalz beschreiben beide als unlöslichen, schweren, krystallinischen Niederschlag. Das Silbersalz ist nach Arppe ein kryptokrystallinisches Pulver. Auch diese Angaben stimmen mit den Eigenschaften der betreffenden Salze unserer Säure überein.

Arppe hat endlich auch ein Ammonsalz beschrieben und Winkelmessungen an diesem gut krystallisirten Körper ausgeführt. Die Angaben hierüber sind jedoch nicht zum Vergleiche verwendbar, weil Arppe keine Analyse des adipinsäuren Ammons angegeben hat, daher es nicht erweisbar ist, auf welches der Ammonsalze sich die Messung bezieht.

Die Winkelwerthe, welche Dr. Brezina bestimmt, hat zeigen keine Uebereinstimmung mit den Angaben Arppe's.

Trotz dieser mannigfachen Gleichartigkeit ist die Identität der beiden Säuren ohne directen Vergleich nicht zu behaupten.

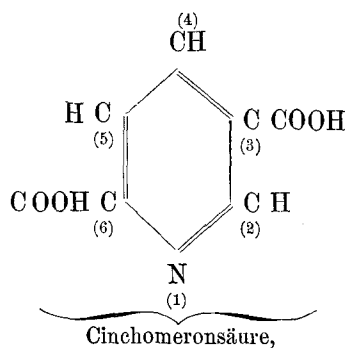
Roser betrachtet das Pyrocinchonsäureanhydrid als das Anhydrid einer Dimethylfumarsäure und führt als Stütze dieser Ansicht die Formel der Cinchomeronsäure an, welche nach Skraup die Stellung 1, 3, 4 (N mit 1 bezeichnet) besitzt.

Eine Discussion über die Constitution der Cinchonsäure und des Pyrocinchonsäureanhydrids erscheint zwar verfrüht, weil es noch nicht möglich war die Identität unserer Adipinsäure mit einer der bekannten festzustellen und weil die Stellung der Carboxylgruppen in der Cinchomeronsäure keineswegs sicher ermittelt ist. Wir müssen aber doch bemerken, dass sich unsere Resultate unter der Voraussetzung, dass die, aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehende Säure normale Adipinsäure ist, in ebenso befriedigender Weise erklären lassen, wenn man die

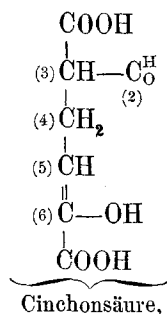


von Hoogewerff und van Dorp<sup>1</sup> mit einiger Berechtigung aufgestellte Constitutionformel der Cinchomeronsäure annimmt. Hoogewerff und van Dorp ertheilten derselben die Stellung 1, 2, 5. welche mit 1, 3, 6 identisch ist.

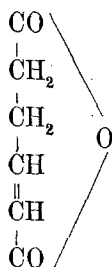
Man könnte die Verhältnisse dann ausdrücken:



welche durch Aufnahme von O, HO und H<sub>2</sub> und Abgabe von NH<sub>3</sub> überginge in



die unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure des Pyrocinchonsäureanhydrid



<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Gesell. Bd. 1881, pag. 647.

bilden könnte, aus welchem durch Aufnahme von Wasser und Addition von  $H_2$  die normale Adipinsäure entstehen müsste. Entspricht die angegebene Formel der Cinchonsäure den tatsächlichen Verhältnissen, so müsste durch Einwirkung schwacher Oxydationsmittel auf dieselbe, eine dreibasische, vieratomige Säure gebildet werden. Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellen werden, dürften beachtungswerthe Resultate ergeben.

Der Übergang von Cinchonsäure in das Pyrocinchonsäureanhydrid scheint indess nicht ganz glatt vor sich zu gehen, denn es entsteht bei der trockenen Destillation, wie schon früher erwähnt, eine kleine Menge einer öligen Substanz.

Behandelt man das, mit diesem Nebenproduct verunreinigte Anhydrid mit Natriumamalgam, so erhält man ausser der beschriebenen bei  $189^\circ$  schmelzenden Adipinsäure geringe Quantitäten einer zweiten in Wasser ungleich löslicheren Verbindung, die durch öfteres Umkrystallisiren von der vorigen getrennt werden kann. Diese Substanz, von welcher wir nur die zu einer Verbrennung hinreichenden Mengen erhielten, sublimirt leicht in feinen glänzenden Nadeln, welche aus wässriger Lösung beim Verdunsten in kleinen anscheinend prismatischen Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei  $121^\circ C.$  liegt. Wir vermuthen dass diese Säure weil sie auch die Zusammensetzung der Adipinsäure besitzt, identisch mit Äthylmethylmalonsäure ist. Die Analyse dieser unter der Luftpumpe getrockneten Säure ergab:

0.2129 Grm. Substanz gaben 0.3883 Grm. Kohlensäure und 0.1303 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6H_{10}O_4$
C . . . . .	49.74	49.31
H . . . . .	6.79	6.85

Die Säure, die offenbar ihre Entstehung der Gegenwart des öligen Productes verdankt, scheint dafür zu sprechen, dass dieses aus der Cinchonsäure durch Umlagerung bei der hohen Temperatur entstanden ist.

Versuche die wir ausgeführt haben um an das Pyrocinchonsäureanhydrid statt Wasser und Wasserstoff, Brom oder Bromwasserstoff anzulagern, haben bis jetzt keine befriedigenden Resultate ergeben. Behandelt man das in Wasser vertheilte Anhydrid (im Verhältnisse von 1 Mol Anhydrid zu 1 Mol. Br.) so findet in der Kälte keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen wird das Brom rasch verbraucht, es bleibt aber eine grosse Menge des Anhydrids unverändert. Bringt man nun neuerdings Brom hinzu bis, nach dem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  (im Rohre) keine unveränderte Substanz mehr vorhanden ist, so kann durch Schütteln mit Äther der Flüssigkeit eine bromhältige Säure entzogen werden. Dieselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als lichtgelbgefärbter Syrup, der einen heftigen zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Im Vacuum erstarrt er nach einiger Zeit zu einer zerfliesslichen, strahlig krystallisirten Substanz.

Durch ihre Eigenschaften wurde diese Verbindung als Dibromessigsäure erkannt. Eine Brombestimmung bestätigte die Identität.

0.2406 Grm. Substanz gaben 0.4122 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:



Neben der Dibromessigsäure werden noch sehr kleine Quantitäten einer anderen bromhaltigen krystallisirten Substanz gebildet, an deren Untersuchung aber Materialmangels halber nicht gedacht werden konnte.

Dass bei der Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf das Pyrocinchonsäureanhydrid, Dibromessigsäure entsteht stimmt mit den früheren und den Beobachtungen Roser's überein, nach welchen durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln das Anhydrid zu Essigsäure verbrannt wird.