

# Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure

von

Dr. Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Die Ergebnisse der seinerzeit von mir durchgeführten Untersuchungen<sup>1</sup> der Leitfähigkeit der isomeren Ester der Papaverinsäure standen nicht in Übereinstimmung mit der Annahme, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid die stärkere Carboxylgruppe esterificirt wird. Auf dieses merkwürdige Verhalten hat Wegscheider in einer seiner Arbeiten über Esterbildung<sup>2</sup> nochmals aufmerksam gemacht.

Es erschien mir nun von besonderem Interesse, andere, stickstoffhältige Polycarbonsäuren von asymmetrischer Structur in Bezug auf ihre Esterbildung und deren Leitfähigkeit zu untersuchen. In dem Vordergrund des Interesses stand diesbezüglich die Chinolinsäure und Cinchomeronsäure, wegen deren nahen Beziehungen zur Papaverinsäure.

Wenn ich meine Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, veröffentliche, so thue ich dies, um mir das in Angriff genommene Arbeitsgebiet zu sichern.

---

Von sauren Estern der Chinolinsäure ist bisher keiner bekannt gewesen, von den sauren Estern der Cinchomeronsäure

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 461.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 631.

war ein Methyl- und ein Äthylester von Goldschmiedt und Strache<sup>1</sup> durch Einwirkung von Alkohol auf Cinchomeronsäureanhydrid dargestellt worden.

### Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester.

3 g Chinolinsäureanhydrid<sup>2</sup> wurden mit 8 g Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Aus der dunkelgefärbten Lösung scheidet sich, im Vacuum neben Kali, der Ester in farblosen rhomboëdrischen Krystallen ab, aus Essigester umkrystallisirt schmilzt er bei 123°.

Er ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser; aus letzterem krystallisirt er mit einem Molekül Krystallwasser.<sup>3</sup> Der Ester ist ferner löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

Beim Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure entsteht der neutrale Ester; beim Kochen mit Wasser bleibt er unverändert.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werthe:

0·1725 g Substanz gaben 0·2202 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3OCH_3$
O-CH <sub>3</sub> . . .	16·87	17·12

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 156.

<sup>2</sup> Ich habe zu meinen Versuchen anfangs käufliche Chinolinsäure verwendet und gefunden, dass diese Chinolinsäure mit 34% eines Körpers verunreinigt war, welcher bei der Darstellung von Chinolinsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid unlöslich blieb. Eine qualitative Analyse ergab Stickstoff und Schwefel. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in farblosen Säulen, die wässrige Lösung reagirt stark sauer; eine vorgenommene Titration ergab, dass hier eine einbasische Säure vorlag. Zufolge der Elementaranalyse wurde die Säure als Chinolinsulfosäure erkannt.

Analyse: Berechnet für  $C_9H_7NSO_5$ .

Procente . . . . C 51·70, H 3·3.

Gefunden . . . . C 52·11, H 3·3.

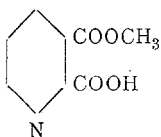
Die Säure bleibt beim Erhitzen bis zu 300° unverändert. Nach der Methode von O. Fischer wird Chinolinsäure aus *o*-Chinolinsulfosäure dargestellt, sonach dürfte wohl auch hier die *o*-Säure vorliegen.

<sup>3</sup> Diese Eigenschaft des Esters hatte ich anfangs übersehen.

Erhitzt man den Ester über seinen Schmelzpunkt, so beginnt bei 130° Gasentwicklung, die bei höherem Erhitzen stürmisch wird, indem unter Kohlensäureabspaltung Nicotinsäureester entsteht.

Ich habe Chinolinsäuremonomethylester (4 g) in einem Fractionirkölbchen im Ölbad eine halbe Stunde auf 140° erhitzt; nach dieser Zeit hörte die Gasentwicklung vollkommen auf, es wurde nun stärker erhitzt, bis bei 200° ein farbloses Öl überzudestilliren begann. Beim Erkalten erstarrte das Öl plötzlich krystallinisch. Der Körper zeigte scharf den Schmelzpunkt von 38°, es ist dies nach Engler und Busch<sup>1</sup> der Schmelzpunkt des Nicotinsäuremethylesters.

Es entsteht demnach durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid Chinolin-β-Methylester; dem Ester kommt folgende Formel zu:



Ich habe Chinolinsäure-β-Methylester in seinem Verhalten gegen Metallsalzlösungen untersucht und gefunden, dass sich hier eine recht hübsche Übereinstimmung mit den für die Pikolinsäure charakteristischen Reactionen<sup>2</sup> zeigt, was ja darin seine Erklärung findet, dass der Ester die freie Carboxylgruppe wie die Pikolinsäure in α-Stellung hat.

In nachstehender Tabelle habe ich zum Vergleiche auch die Reactionen der Nicotinsäure hinzugefügt.

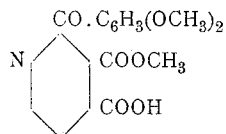
Die wässerigen Lösungen der Estersäure und der beiden Säuren wurden mit Ammoniak genau neutralisirt und sodann die Reactionen nebeneinander vorgenommen, wobei es vermieden wurde, zu erwärmen, um die Möglichkeit einer Verseifung des Esters thunlichst auszuschliessen.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 17, 1787.

<sup>2</sup> Es sei hier hingewiesen auf die tabellarische Zusammenstellung gewisser Reactionen der Pyridinmonocarbonsäuren. Weidel, Berl. Ber., 12, 2007; Weidel und Herzig, Monatshefte für Chemie, 1, 34.

	Pikolinsäure	Chinolinsäure- β-Methylester	Nicotinsäure
Chlorbarium	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung
Eisensulfat	rothgelbe Färbung	rothgelbe Färbung	gelbe Färbung
Eisenchlorid	gelbe Färbung	gelber Niederschlag	rothgelber Niederschlag
Kupfersulfat	blaue Färbung	blaue Färbung	lichtblauer Niederschlag
Kupferacetat	violettblauer Niederschlag, das charakteristische Salz	violettblauer Niederschlag	blaugrüner Niederschlag
Bleizucker	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung
Silbernitrat	gelatinöser Niederschlag	keine Fällung	weisser flockiger Niederschlag, wird bald krystallinisch

Wie Goldschmiedt und Kirpal<sup>1</sup> nachgewiesen haben, wird bei der Behandlung von Papaverinsäureanhydrid mit Alkohol jene Carboxylgruppe alkylirt, welche dem Stickstoff des Pyridinringes am nächsten steht, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:



Es tritt also in letzterem Falle das Entgegengesetzte ein wie bei der Chinolinsäure. Nach dem Satze von Wegscheider<sup>2</sup> wird bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren die stärkere Carboxylgruppe esterificirt. Demnach wäre bei der Papaverinsäure das dem Stickstoff näher stehende Carboxyl das stärkere. Es liegt nahe, anzunehmen, dass bei der Papaverinsäure der Einfluss der negativen Gruppe in gewissen Fällen im Vergleiche zu dem Einflusse des Stickstoffes überwiegt.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 17, 497.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 631.

Wie schon eingangs erwähnt, war die von mir seinerzeit unternommene Bestimmung der Leitfähigkeit der sauren Ester der Papaverinsäure mit der Wegscheider'schen Regel nicht im Einklang; die Leitfähigkeit ergab nämlich, dass jene Estersäure die stärkere ist, welche Carboxyl vom Stickstoff entfernter stehen hat.

Bezüglich des Verhältnisses der Stärke der Leitfähigkeit der verschiedenen sauren Ester der Chinolinsäure (sofern der  $\alpha$ -Ester überhaupt darstellbar ist) unter einander, lässt sich aus den von Ostwald<sup>1</sup> für Pyridinmonocarbonsäure gefundenen  $K$ -Werthen ein gewisser Schluss ziehen.

Pikolinsäure ( $K=0.0003$ ), Nicotinsäure ( $K=0.00137$ ).

Ostwald fand, dass Pikolinsäure weit schwächer ist, als Nicotinsäure.

Ziehen wir dies bei der Betrachtung der Ester der Chinolinsäure in Erwägung, so würde sich ergeben, dass Chinolinsäure- $\beta$ -Ester eine kleinere elektrolitische Dissociationsconstante zeigen müsste, als Chinolinsäure- $\alpha$ -Ester.

Da ich nun gefunden habe, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid der Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester entsteht, und nach der Wegscheider'schen Regel durch diese Reaction die stärkere Carboxylgruppe esterificirt werde, so müsste dieser  $\beta$ -Ester der Ester mit geringerem Leitungsvermögen sein, was mit der Folgerung übereinstimmt welche ich aus den  $K$ -Werthen der Pikolinsäure und Isonicotinsäure abgeleitet habe.

Ich hoffe, bald in der Lage zu sein, die isomeren sauren Ester der Chinolinsäure darstellen zu können, um sie auf ihre Leitfähigkeit zu prüfen.

Wie gross bei der Papaverinsäure der Einfluss des negativen Atomcomplexes auf beide Carboxylgruppen ist, lässt sich auch daraus erkennen, dass bei der Papaverinsäure die isomeren Ester ausserordentlich leicht darzustellen sind, während es mir mit Hilfe der bei letzteren angewandten Esterificirungsmittel

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 3, 387.

bisher weder bei der Chinolinsäure, noch bei der Cinchomeronsäure gelungen ist, solche Isomere zu erhalten.

Die vielen diesbezüglichen Versuche führten immer zu denselben Estern, gleichviel welche Methode benützt wurde.

1. Neutraler Chinolinsäuremethylester, dargestellt nach Engler,<sup>1</sup> (2 g) wurden mit 50 *cm*<sup>3</sup> Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wurde mit Soda neutralisirt; aus der Lösung konnten mit Äther 1·2 g unveränderter neutraler Ester extrahirt werden. Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Äthers blieb ein Rückstand, der aus Essigester umkrystallisirt, bei 123° schmolz und als Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester erkannt wurde.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf neutralen Chinolinsäureester wird daher in Übereinstimmung mit den von Wegscheider<sup>2</sup> bei der Hemipinsäure gemachten Erfahrungen jene Carboxylgruppe verseift, welche bei der Einwirkung von Säureanhydrid auf Alkohol nicht esterificirt wird, welche aber durch Einwirkung von Mineralsäuren auf eine Lösung von Säure in Alkohol esterificirt werden soll, was, wie nachfolgende Versuche lehren, in diesem Falle nicht gelingt.

2. Chinolinsäure wurde mit absolutem Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure am Wasserbade durch 3 Stunden gekocht, hierauf wurde mit Thierkohle geklärt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Soda neutralisirt. Mit Äther liess sich neutraler Ester extrahiren, während die alkalische wässerige Lösung neben unveränderter Chinolinsäure geringe Mengen Chinolinsäure- $\beta$ -Methylester enthielt, ein anderes Reactionsproduct konnte nicht constatirt werden.

Das Entstehen des  $\beta$ -Esters dürfte wohl der verseifenden Wirkung der Mineralsäure auf primär gebildeten neutralen Ester zuzuschreiben sein.

3. In einer längeren Versuchsreihe wurden alkoholische Lösungen von der Chinolinsäure auf dem Wasserbade erhitzt

---

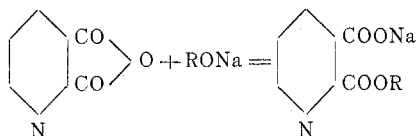
<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 1787.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 92.

und in dieselben verschieden lange (bis zu einer Stunde) trockenes Salzsäuregas eingeleitet, in den einzelnen Reaktionsproducten war nach Massgabe der Reaktionsdauer neben unveränderter Chinolinsäure eine entsprechende Menge des neutralen Esters gebildet worden, saurer Ester war in keinem der Versuche nachweisbar entstanden.

Saueres chinolinsaures Kalium zerfällt nach Skraup<sup>1</sup> beim Erhitzen über 230° in Kohlensäure und nicotinsaures Kalium; da sonach im chinolinsauren Kalium das Metallatom an der vom Stickstoff entfernten Carboxylgruppe gebunden ist, so ist ersichtlich, dass die sauren Salze der Chinolinsäure nicht direct zur Darstellung von  $\alpha$ -Estern führen können, was durch einen Versuch bestätigt wurde.

Allein es war zu erwarten, dass durch Anlagerung von Natriumalkoholat an Chinolinsäureanhydrid das Natriumsalz des gewünschten  $\alpha$ -Esters entstehen würde, nach folgender Reaktionsgleichung:



Wegscheider<sup>2</sup> hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Anhydrid der Hemipinsäure neben der  $\alpha$ -Estersäure (derselben, welche aus Anhydrid und Alkohol entsteht) je nach den Versuchsbedingungen grössere oder kleinere Mengen  $\beta$ -Estersäure gebildet werden, während Brühl<sup>3</sup> seinerzeit bei den analogen Versuchen an der Camphersäure nur den ortho-Ester erhielt.

4. Chinolinsäureanhydrid (2·3 g) werden mit absolutem, über Natrium destillirten, Methylalkohol versetzt, nach Zusatz einer Auflösung von (0·35 g) Natrium in Methylalkohol geht

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 148.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 26, 284.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie. 18, 431.

das Anhydrid sofort in Lösung, gleichzeitig tritt Erwärmung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich ein weisser voluminöser Niederschlag (neutrales chinolinsaures Natrium) ab, von diesem wurde abfiltrirt und eingedampft. Der Rückstand, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, schied bei einigem Stehen wasserhelle prismatische Krystalle eines Körpers ab, der sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung löste und bei 90° schmolz; ich hielt ihn anfangs für den gesuchten  $\alpha$ -Ester. Die Analyse ergab jedoch, dass auch hier der bekannte  $\beta$ -Methylester mit Einem Moleküle Krystallwasser vorlag.<sup>1</sup>

Methoxylbestimmung:

0·1952 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·2275 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_7H_4NO_3(OCH_3)$	$C_7H_4NO_3(OCH_3)+H_2O$
O-CH <sub>3</sub> . . . . .	15·40	17·12	15·5

Bei 100° verliert der Körper sein Krystallwasser und schmilzt dann in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen bei 123°.

Wasserbestimmung:

0·2402 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0224 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_7H_4NO_3(OCH_3)+H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	9·3	9·05

Somit geben Alkohol und Natriumalkoholat bei ihrer Einwirkung auf Chinolinsäureanhydrid unter obigen Verhältnissen dieselbe Estersäure.

<sup>1</sup> Wie schon erwähnt, hatte ich früher die Eigenschaft dieser Estersäure, mit Krystallwasser anzuschliessen, übersehen.



Leider verfügte ich gegenwärtig nicht über Material, um den Versuch nach allen von Wegscheider<sup>1</sup> empfohlenen Bedingungen, insbesondere unter Ausschluss von Alkohol zu wiederholen, was demnächst nachgetragen werden soll.

### Chinolinsäure- $\beta$ -Äthylester.

Der Äthylester wurde wie der Methylester aus Anhydrid dargestellt; es sei nur hinzugefügt, dass das Säureanhydrid nicht in reinem Zustande verwendet werden muss, dass man vielmehr, wie bei der Cinchomeronsäure,<sup>2</sup> auch hier folgendermassen am bequemsten verfährt:

Chinolinsäure wird in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gelöst, eine Stunde zum Sieden erhitzt, mit einem Überschuss von Alkohol versetzt und wieder längere Zeit gekocht; nach dem Entfärben mit Thierkohle erhält man, beim Eindunsten im Vacuum über Kali, reichliche Krystallmassen des Esters.

Sein Verhalten gegen Lösungsmittel entspricht dem des Methylesters. Aus Benzol krystallisirt er in Blättchen vom Schmelzpunkte 132°.

Äthoxybestimmung:

0·2292 g Substanz gaben 0·2659 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OC_2H_5)$
$O-C_2H_5$ . . . . .	22·30	23·07

Aus Wasser krystallisirt er in hellen Prismen und ebenfalls, wie der Methylester, mit Einem Molekül Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0·2220 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0190 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OC_2H_5)+H_2O$
$H_2O$ . . . . .	8·56	8·45

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 418.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 733.

**Ester der Cinchomeronsäure.**

Der saure Methyl- und Äthylester der Cinchomeronsäure wurde von Goldschmiedt und Strache<sup>1</sup> aus dem Anhydrid durch Kochen mit Alkohol dargestellt; für ersteren ist der Schmelzpunkt 152°, für letzteren 131° angegeben.

Wird Cinchomeronsäure nach Vorschrift mit der fünf-fachen Menge Essigsäureanhydrid und nachher unter Zusatz von überschüssigem Methylalkohol abermals gekocht, so scheiden sich im Vacuum über Kali bald reichliche Krystallmassen ab. Aus Methylalkohol krystallisirt der Körper in schönen rhomboedrischen Krystallen, aus Wasser in weissen seidenglänzenden Nadeln ohne Krystallwasser; Schmelzpunkt 172°.

Die Methoxylbestimmung lieferte mit der Formel eines Monomethylesters übereinstimmende Resultate.

0·2309 g Substanz gaben 0·3031 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH)_3$
O—CH <sub>3</sub> . . . .	17·31	17·12

Der Schmelzpunkt meines Methylesters ist demnach um 20° höher, als der von Goldschmiedt und Strache beschriebene; die letztgenannten Autoren haben den Rohester in Chloroform gelöst, welches nach dem Verdunsten einen Syrup hinterliess, der erst beim Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren zu bringen war.

Als ich denselben Weg einschlug, konnte ich Ähnliches beobachten, das erhaltene krystallinische Product zeigte annähernd den von Goldschmiedt und Strache angegebenen Schmelzpunkt; beim Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser stieg der Schmelzpunkt bis auf 172°.

Ich habe übrigens beobachtet, dass das nieder schmelzende Product dann in grösseren Mengen entsteht, wenn bei der Esterification nur ein kleiner Überschuss (etwa die zweifache theoretische Menge) von Alkohol zur Anwendung kommt,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 157; 11, 137.

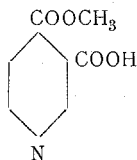
während bei sehr grossem Überschuss von letzterem der höher schmelzende ausschliesslich gebildet wird.

Es dürfte sich hier wohl um ähnliche Erscheinungen von Dimorphie handeln, wie sie Wegscheider<sup>1</sup> bei der Hemipinmethylestersäure beobachtete.

Bei der Darstellung des Chinolinsäureäthylesters habe ich keinerlei von den Angaben Goldschmiedt's und Strache's abweichende Beobachtungen machen können.

Was die Bestimmung der Constitution des eben beschriebenen Esters vom Schmelzpunkte 172° anbelangt, möchte ich Folgendes hinzufügen: Durch Erhitzen des Esters über seinen Schmelzpunkt tritt Kohlensäureabspaltung ein, aus dem Rückstande konnte jedoch ausser Pyridin kein charakterisierbares Product gewonnen werden.

Wenn ich annehme, dass bei Cinchomeronsäure wie bei Chinolinsäure unter gleichen Bedingungen das vom Stickstoff entferntere Carboxyl esterificirt werde, so würde in diesem Falle Methyl in  $\gamma$ -Stellung treten; dem Ester würde dann folgende Formel, welche der ferneren Bestätigung bedarf, zukommen:



In Erwägung des Umstandes, dass Chinolinsäure- $\beta$ -Ester, wie wir gesehen haben, in seinem Verhalten gegen Metallsalze eine gewisse Übereinstimmung der Reactionen mit Pikolinsäure zeigt, habe ich Versuche gleicher Art auch mit Cinchomeronsäureester und den hier in Betracht kommenden Säuren, nämlich Nicotinsäure und Isonicotinsäure, gemacht.

Die grosse Ähnlichkeit einiger Metallsalzfüllungen, die sich hierbei zwischen dem Cinchomeronsäureester und Nicotinsäure (insofern diese Reactionen für letztere charakteristisch sind) ergeben haben, lässt es als wahrscheinlich erscheinen, dass sich in dem sauren Ester der Cinchomeronsäure die freie Carboxylgruppe in Bezug auf den Stickstoff in  $\beta$ -Stellung

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 589.

befinde, womit die frühere Auffassung derselben als  $\gamma$ -Ester gestützt wird.

	Nicotinsäure	Cinchomeronsäuremonomethylester	Isonicotinsäure
Chlorbarium	keine Fällung	keine Fällung	weisser krystallinischer Niederschlag
Eisenchlorid	rothgelber Niederschlag	rothgelber Niederschlag	rothgelber Niederschlag
Kupfersulfat	lichtblauer Niederschlag	lichtblauer Niederschlag	lichtblauer Niederschlag
Kupferacetat	blaugrüner Niederschlag	blaugrüner Niederschlag	blauer Niederschlag, wird beim Kochen grün
Bleizucker	keine Fällung	keine Fällung	weisser krystallinischer Niederschlag

Bezüglich der Leitfähigkeit der Cinchomeronsäureester lässt sich wohl kaum eine Vermuthung aussprechen, da einerseits der Unterschied der elektrolytischen Dissociationsconstante der in Betracht kommenden Nicotinsäure ( $K = 0.00137$ ) und Isonicotinsäure ( $K = 0.00109$ ) sehr gering ist und andererseits die Structur des gefundenen Cinchomeronsäureesters noch nicht genügend sichergestellt ist.

Die Versuche, die ich vornahm, um aus Cinchomeronsäure den isomeren ( $\beta$ -Ester) zu erhalten, verliefen bisher negativ; es sei erwähnt, dass bei mässig starker Einwirkung von Mineralsäuren auf in Alkohol suspendirte Cinchomeronsäure letztere völlig unverändert blieb; bei stärkerer Einwirkung von Salzsäuregas entstand ausschliesslich neutraler Ester.

#### Cinchomeronsäuredimethylester.

Der neutrale Dimethylester wurde nach der Methode von Engler<sup>1</sup> durch zweistündiges Einleiten von Salzsäure in eine

<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 1787.

Suspension von Säure in Methylalkohol auf dem Wasserbade erhalten.

Er ist ein lichtgelb gefärbtes Öl, das selbst bei einem Drucke von 15 *mm* nicht unzersetzt siedet.

Zum Zwecke der Analyse wurde das salzsaure Salz dargestellt, welches aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas rein weiss ausfällt.

Schmelzpunkt des salzsauren Salzes bei 141° unter Salzsäureabspaltung.

Methoxylbestimmung:

0·2715 g Substanz gaben 0·6448 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)_2HCl$
O—CH <sub>3</sub> . . . .	26·66	26·70

Bei der Verseifung des neutralen Methylesters mit verdünnter Schwefelsäure war ein intermediäres Spaltungsproduct nicht zu erkennen, hingegen wurde nach einstündigem Kochen quantitativ Cinchomeronsäure erhalten.