

Inwentarz biblioteki  
JUSTUS LIEBIG'S

No

~~1469~~  
1469.

ANNALEN

DER

C H E M I E.

POLITECHNIKA ŁODZKA

HERAUSGEGEBENAKLAD

CHEMII ORGANICZNEJ

VON

F. WÖHLER, H. KOPP, A. W. HOFMANN,  
A. KEKULÉ,  
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 173.

Zakład Chemii Organicznej

III/1052

Politechniki Łódzkiej

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.



# Inhaltsanzeige des 173. Bandes.

## Erstes Heft.

|                                                                                                  | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor<br>Fr. Beilstein in St. Petersburg: |       |
| 2. Kurbatow, Ap., über einige ätherische Oele . . . . .                                          | 1     |
| 3. Derselbe, über Propionsulfosäure . . . . .                                                    | 5     |
| 4. Derselbe, über Aethylsulfonsäureäther . . . . .                                               | 7     |
| 5. Rudnew, W., über isomere Sulfozimmtsäuren . . . . .                                           | 8     |
| Heumann, Dr. Karl, Bildung und Zerlegung von Schwefel-<br>metallen . . . . .                     | 21    |
| Salkowski, H., Beiträge zur Kenntniss der Ammoniakderivate<br>des Benzols . . . . .              | 39    |
| Schröder, Dr. H., Untersuchungen über die Volumconstitution<br>fester Körper . . . . .           | 71    |
| Weidel, Dr. H., über das Cinchonin . . . . .                                                     | 76    |

## Zweites und drittes Heft.

### Mittheilungen aus dem Kieler Universitätslaboratorium:

|                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Demole, E., über die Darstellung des Glycols . . . . .                                                                                                                   | 117 |
| 2. Derselbe, über aromatische Hydroxäthylenamine . . . . .                                                                                                                  | 123 |
| 3. Ladenburg, A., über neue Siliciumverbindungen . . . . .                                                                                                                  | 143 |
| Blochmann, R., über die Vorgänge bei der unvollständigen Ver-<br>brennung des Leuchtgases und über das Verhalten desselben<br>in der Hitze bei Abschlufs von Luft . . . . . | 167 |
| Pawlow, D., über Dimethylisobutylcarbinol und das daraus ent-<br>stehende Heptylen . . . . .                                                                                | 192 |



|                                                                                                 | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :                                   |       |
| 90. Fechmann, Dr. H. von, über die Paramidometa-<br>sulfotoluolsäure . . . . .                  | 195   |
| Nägeli, Dr. Walter, Beiträge zur näheren Kenntniß der Stärke-<br>gruppe . . . . .               | 218   |
| Maly, Richard, Untersuchungen über die Quelle der Magensaft-<br>säure . . . . .                 | 227   |
| Wallach, O., Beiträge zur Kenntniß des Chlorals . . . . .                                       | 274   |
| Derselbe, über die Einwirkung von Cyankalium auf gechlorte<br>Aldehyde . . . . .                | 288   |
| Faust, A. und Müller, H., über Metachlorphenol und dessen<br>Nitroderivate . . . . .            | 303   |
| Faust, A., Berichtigung früherer Angaben über Chlornitrophenole                                 | 317   |
| Kullhem, H. A., über Isononylamid und Isononylsäure . . .                                       | 319   |
| Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen<br>Schule zu Delft :          |       |
| VI. Kramers, J. G., über Metachlorphenol und die<br>daraus entstehenden Monosulfosäuren . . . . | 331   |
| Baumstark, F., über eine neue Verbindung aus dem Harne . .                                      | 342   |
| Butlerow, A., über die Trimethyllessigsäure . . . . .                                           | 355   |



# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

173. Band.

Untersuchungen aus dem chemischen  
Laboratorium des Prof. F. Beilstein in  
St. Petersburg.

(Eingelaufen den 19. April 1874.)

## 3. Ueber einige ätherische Oele;

von *Ap. Kurbatow.*

### 1. *Weihrauch.*

Nach Braconnot\*) besteht der Weihrauch aus 5 pC. ätherischem Oel, 56 pC. Harz, 30 pC. Gummi und 6 pC. Bassorin. Stenhouse\*\*) erhielt 4 pC. Oel, das bei 162° siedete und der Formel  $C_{35}H_{56}O$  entsprach; doch bemerkte Löwig\*\*\*), dafs das Oel aus einem sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Antheile bestehe. Nach Hekmeyer†) ist das Gummi identisch mit Arabinsäure. F. W. Johnston ††) unterscheidet zwei Harze im Weihrauch.

\*) Gmelin, Handbuch der Chemie 7, 1830.

\*\*) Diese Annalen 35, 306.

\*\*\*) Löwig, Chemie der org. Verbindungen 2, 1021.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1858, 482.

††) Diese Annalen 42, 332.



Zur Trennung der Bestandtheile des Weihrauchs unterwirft man denselben einer Destillation mit Wasser aus gußeisernen Retorten. Die von mir benutzte Handelswaare lieferte 7 pC. Oel. Den Retortenrückstand kocht man wiederholt mit Wasser aus und filtrirt durch Leinwand. Das rückständige Harz (72 pC.) hält noch Gummi, von dem man es durch Lösen in Alkohol trennt.

Versucht man den Weihrauch direct mit Wasser zu behandeln, so quillt das Gummi derart auf, daß eine Filtration kaum durchzuführen ist. Kocht man den Weihrauch mit Alkohol aus, so bleibt wohl das Gummi ungelöst, aber beim Abdestilliren des Alkohols verflüchtigt sich ein ansehnlicher Theil des Oels mit dem Alkohol.

Das ätherische Oel des Weihrauchs siedet bei 160 bis 170°. Nach wiederholtem Fractioniren geht die Hauptmenge unter 160° über, der andere Antheil siedet über 175°. Die flüchtigere Portion entspricht der Formel  $C_{10}H_{16}$ ; ich nenne sie *Oliven*.

|          | Berechnet |      | Gefunden |      |
|----------|-----------|------|----------|------|
|          | I.        | II.  | I.       | II.  |
| $C_{10}$ | 120       | 88,2 | 87,7     | 88,1 |
| $H_{16}$ | 16        | 11,8 | 11,7     | 11,6 |
|          | 136       |      |          |      |

*Oliven* ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 156 bis 158° siedet. Spec. Gewicht = 0,863 (bei 12°). Salpetersäure verharzt es. Nach Schwanert \*) entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Olibanum Camphresinsäure.

Das über 175° siedende Oel erwies sich als sauerstoffhaltig.

|   | Gefunden |
|---|----------|
| C | 83,55    |
| H | 5,57     |
| O | 10,88    |
|   | 100,00.  |

\*) Diese Annalen 120, 123.



Durch Destilliren über Natrium konnte ihm der Sauerstoff nicht entzogen werden.

*Salzsaures Oliben*  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ . Trocken es Salzsäuregas wird von Oliben reichlich absorbirt. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt der Formel  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  entsprechen.

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 20,5      | 20,48    |

Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, besonders in warmem. Sie schmelzen bei  $127^{\circ}$  und riechen campherartig.

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit ist dunkelbraun gefärbt und hält 16 pC. Cl. Wird sie mit Salzsäuregas gesättigt und dann abgekühlt, so scheidet sich eine neue Menge der Krystalle aus. Wahrscheinlich wird sich alles Oliben in die Verbindung  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  umwandeln lassen.

Das *Harz* des Weibrauchs bildet, nach dem Abdunsten des Alkohols, eine braune, spröde Masse, die leicht schmilzt und beim Erhitzen einen angenehmen aromatischen Geruch entwickelt. Gefunden wurde darin:

|   |        | Johnston |         |
|---|--------|----------|---------|
|   |        | a.       | b.      |
| C | 76,96  | 74,15    | 78,04   |
| H | 10,97  | 9,98     | 10,72   |
| O | 12,07  | 15,87    | 11,24   |
|   | 100,00 | 100,00   | 100,00. |

Das a-Harz erhielt Johnston durch Auslesen der runden, undurchsichtigen, matten und spröden Stücke, das b-Harz bildeten die gelben, durchsichtigen, weicheren, weniger spröden langen Thränen des käuflichen Weibrauchs. Der trocknen Destillation unterworfen lieferte das Harz eine halbweiche Masse, aus der Wasser Spuren flüchtiger Säuren auszog. Das in Wasser Unlösliche siedete über  $360^{\circ}$ , lieferte anfangs ein braunes Oel (1), dann eine halbflüssige Masse (2), und endlich ein Harz (3). Die Zusammensetzung dieser drei Antheile



|   | 1.     | 2.     | 3.      |
|---|--------|--------|---------|
| C | 83,47  | 84,56  | 83,46   |
| H | 11,11  | 11,22  | 10,05   |
| O | 5,42   | 4,22   | 6,49    |
|   | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

läßt vermuthen, daß dieselben aus Condensationsproducten eines Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{16}$  bestehen.

Der Retortenrückstand von der Destillation des Harzes bestand aus aschehaltiger Kohle.

## 2. Calmusöl.

Das ätherische Oel der Wurzel von *Acorus calamus* hält nach Schnedermann \*) 1,5 pC. Sauerstoff. Bei der fractionirten Destillation geht zunächst ein sehr flüchtiges Oel über, dann ein bei  $195^{\circ}$  siedendes sauerstoffhaltiges und endlich ein bei  $260^{\circ}$  nicht unzersetzt siedendes Oel. Nach Gladstone \*\*) besteht die Hauptmenge des Oeles aus einem bei  $260^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff. Zuletzt geht wenig eines blauen Oeles über.

Beim Rectificiren des käuflichen Oeles wurden die zwischen  $170^{\circ}$  und  $280^{\circ}$  siedenden Anthelle fractionirt, doch blieb ein ansehnlicher Theil zurück, der über  $360^{\circ}$  siedete. Aus dem unter  $170^{\circ}$  Siedenden konnte leicht, nach wiederholtem Destilliren über Natrium, eine constant bei  $158^{\circ}$  bis  $159^{\circ}$  siedende Fraction abgeschieden werden. Dieselbe entsprach der Formel  $C_{10}H_{16}$ .

0,235 Grm. gaben 0,2645  $H_2O$  und 0,7545  $CO_2$ .

|          | Berechnet |        | Gefunden |
|----------|-----------|--------|----------|
| $C_{10}$ | 120       | 88,2   | 87,5     |
| $H_{16}$ | 16        | 11,8   | 12,5     |
|          | 136       | 100,0. |          |

Das Terpen des Calmusöles siedet bei  $158$  bis  $159^{\circ}$ ;

\*) Diese Annalen 41, 374.

\*\*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 454.



Spec. Gew. = 0,8793 (bei 0°). Es verbindet sich mit trockenem Salzsäuregas und bildet eine farblose krystallisirte Verbindung, die gegen 63° schmilzt.

Aus den höher siedenden Antheilen konnte eine gröfsere Fraction zwischen 250° und 255° abgeschieden werden. Was darüber überging, zeigte keinen constanten Siedepunkt und war tiefblau gefärbt. Auch das bei 250° bis 255° Siedende ist blau, durch zweitägiges Kochen mit Natrium liefs sich dasselbe aber entfärben. Der Siedepunkt hatte sich dabei erhöht, er wurde, nach wiederholtem Destilliren, bei 255° bis 258° beobachtet.

0,205 Grm. gaben 0,2185 H<sub>2</sub>O und 0,6625 CO<sub>2</sub>.

|                 | Berechnet |       | Gefunden |
|-----------------|-----------|-------|----------|
| C <sub>10</sub> | 120       | 88,2  | 88,1     |
| H <sub>16</sub> | 16        | 11,8  | 11,8     |
|                 | 136       | 100,0 |          |

Auch dieser Bestandtheil des Calmusöles ist also ein flüssiges Terpen. Es siedet bei 255° bis 258°; spec. Gew. = 0,942 (bei 0°) und 0,9323 bei 14°. Leicht in Aether, in Alkohol schwer löslich. Farblos, geruchlos. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich nicht.

Vom flüchtigeren Terpen (158° bis 159°) erhielt ich 5 pC. Fast die Hälfte des rohen Oeles siedete zwischen 240° und 270°, doch konnte ich von dem reinen, bei 255° bis 258° siedenden Kohlenwasserstoff nur 2,5 pC. isoliren.

### 3. Ueber Propionsulfosäure;

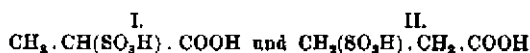
von Demselben.

Diese Säure wurde von Buckton und Hofmann \*) durch Behandeln des Propionsäureamids oder Nitrils mit rau-

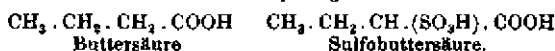
\*) Diese Annalen **100**, 151.



chender Schwefelsäure erhalten. Da sich für eine Säure  $C_3H_5O_2 \cdot SO_3$  zwei Formeln voraussehen lassen,



so erschien es von Interesse, die Constitution jener Säure festzustellen, zumal da Hemilian \*) gefunden hatte, dafs bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Buttersäure der Schwefelsäurerest an den mindest hydrogenisirten Kohlenstoff tritt.



Zur Darstellung der Propionsulfosäure wurde 1 Theil Propionsäure allmählig mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen  $SO_3 \cdot HCl$  übergossen, wobei lebhafte Reaction, Bräunung der Flüssigkeit und Entwicklung von  $HCl$  eintritt. Zuletzt erhitzt man fast bis zum Kochen und verdünnt allmählig mit Wasser. Durch Destillation wird die unverbundene Propionsäure wieder gewonnen, der Retortenrückstand mit Bleioxyd gesättigt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das Sättigen mit Blei und Zersetzen der Lösung mit Schwefelwasserstoff ist noch mehrere Male zu wiederholen, bis nur eine kaum gelblich gefärbte Säure resultirt.

Die freie *Propionsulfosäure* bildet einen dicken Syrup, der in Wasser und Alkohol äufserst löslich ist.

Das *Barytsalz*  $C_3H_4SO_5Ba + 2H_2O$  krystallisirt in glänzenden Schuppen und ist in Alkohol schwer löslich.

I. 0,7485 Grm. gaben bei  $180^\circ$  0,0815  $H_2O$ .

II. 0,3275 Grm. bei  $180^\circ$  getrocknet gaben 0,264  $BaSO_4$ .

7,9772 Grm. einer bei  $18^\circ$  gesättigten Lösung gaben 0,4444  $BaSO_4$ .

|          | Berechnet | Gefunden |
|----------|-----------|----------|
| Ba       | 47,4      | 47,3     |
| 2 $H_2O$ | 11,1      | 10,9     |

100 Theile Wasser lösen bei  $18^\circ$  7,45 Theile wasserfreies Salz. Das *Kalksalz*  $C_3H_4SO_5Ca + 2H_2O$  konnte aus der wässerigen

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 562.



Lösung nicht in Krystallen erhalten werden. Auf Zusatz von Weingeist fiel es in weissen Flocken nieder.

0,589 Grm. gaben 0,085  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,212 Grm. gaben 0,059  $\text{CaO}$ .

|                        | Berechnet | Gefunden |
|------------------------|-----------|----------|
| Ca                     | 20,83     | 20,61    |
| 2 $\text{H}_2\text{O}$ | 15,78     | 15,76    |

Zum Vergleich wurde  $\alpha$ -Chlorpropionsäure (aus Milchsäure) durch Kochen mit Ammoniumsulfid nach Hemilian in die Sulfosäure übergeführt. Das erhaltene Product erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit der obigen Propionsulfosäure.

Das Barytsalz entsprach der Formel  $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_3\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  und stimmte völlig überein mit dem früher analysirten Salz.

0,621 Grm. gaben 0,068  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2495 Grm. bei  $180^\circ$  getrocknet gaben 0,201  $\text{BaSO}_4$ .

8,1697 Grm. einer bei  $15^\circ$  gesättigten Lösung gaben 0,440  $\text{BaSO}_4$ .

|                        | Berechnet | Gefunden |
|------------------------|-----------|----------|
| Ba                     | 47,4      | 47,3     |
| 2 $\text{H}_2\text{O}$ | 11,1      | 11,0     |

100 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $15^\circ$  7,185 Thl. wasserfreies Salz.

Aus der bekannten Constitution der  $\alpha$ -Chlorpropionsäure folgt für die Sulfosäure die Formel 1 und damit ist auch an der Propionsäure nachgewiesen, dass der Schwefelsäurerest an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht.

#### 4. Ueber Aethylsulfonsäureäther;

von Demselben.

Carius\*) erhielt diesen Aether durch Behandeln des Aethylsulfonsäurechlorids mit Natriumalkoholat. Weit einfacher gelingt die Darstellung dieses Körpers durch Behandeln

\*) Journal für prakt. Chemie [2] 2, 262.



von schwefligsaurem Silber mit Jodäthyl. 151 Grm. des. gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes wurden mit 165 Grm.  $C_2H_5J$  übergossen. Das Gemenge blieb einige Zeit in der Kälte stehen, dann wurde reiner Aether zugegeben und 4 bis 5 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Die ätherische Lösung verdunstet hinterließ ein bei  $200^\circ$  bis  $215^\circ$  siedendes Oel, das nach einigen Fraktionirungen constant zwischen  $205^\circ$  und  $208^\circ$  überging (Carius giebt den Siedepunkt zu  $207,5^\circ$  an). Ausbeute: 30 Grm.  $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ . 0,2695 Grm. gaben 0,4495  $BaSO_4$ .

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| S | 23,2      | 22,9     |

Es verdient bemerkt zu werden, dafs man keinen Aether erhält, wenn man das Silbersalz direct mit Jodäthyl ohne Aetherzusatz erhitzt. Es entsteht dabei nur Sulfonsäure. Das Verhalten des Aethers gegen Ammoniak fand ich mit den Angaben von Carius übereinstimmend.

## 5. Ueber isomere Sulfozimmtsäuren;

von W. Rudnew.

Bei der Bildung von Substitutionsproducten in der aromatischen Reihe wird die Stellung der eintretenden Elemente oder Gruppen wesentlich bedingt durch die Natur der Seitenketten. *Toluol* giebt mit Salpetersäure ein Para- und Orthoderivat, *Benzoësäure* wesentlich das Meta- mit wenig Orthoderivat. Wird aber das Carboxyl durch eingeschobene Kohlenwasserstoffgruppen vom Kerne entfernt, so hört sein Einfluß auf. Nach Beilstein und Kuhlberg's \*) Untersuchungen verhält sich *Aethylbenzol* gegen Salpetersäure wie

\*) Diese Annalen **155**, 226.



Toluol. In gleicher Weise giebt *α-Toluylsäure* \*) ein Para- und ein Orthonitroderivat und ebenso die *Zimmtsäure* \*\*). Es war daher vorauszusehen, daß auch die Zimmtsäure, wie das Toluol, *zwei* Sulfosäuren liefern würde, von denen die eine bei der Oxydation die noch unbekannte *Orthosulfobenzoësäure* geben müßte. Meine Vermuthungen haben sich nur zum Theil bestätigt. Die Zimmtsäure liefert allerdings *zwei* Sulfosäuren, die aber der *Para*- und *Meta*-Reihe angehören.

Ueber Sulfozimmtsäure liegen bereits einige Angaben vor. Marchand \*\*\*) behandelte Zimmtsäure mit Schwefelsäure in der Kälte und erhielt nach dem Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Lösung das Barytsalz der Sulfozimmtsäure in undeutlichen Krystallen. Das Zinksalz soll besser krystallisiren. Mitscherlich †) beobachtete, daß beim Erwärmen von Zimmtsäure mit englischer Schwefelsäure sich keine Sulfosäure bilde, sondern dieselbe dabei völlig zersetzt werde.

Herzog ††) löste in der Kälte 1 Theil Zimmtsäure in 8 bis 12 Theilen rauchender Schwefelsäure von 1,87 bis 1,92 spec. Gew., verdünnte die klare Lösung mit Wasser und entfernte die freie Schwefelsäure durch genaues Zufügen von Baryumcarbonat. Die Lösung der freien Sulfosäure wurde dann mit basisch-essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Sulfosäure hinterblieb im Exsiccator als eine feste unkrystallinische Masse. Aus Alkohol wurde sie in langen Krystallen mit drei Moleculen

---

\*) Pirogow, diese Annalen **163**, 140 und Radziszewsky, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 648.

\*\*) Beilstein u. Kuhlberg, diese Annalen **163**, 121.

\*\*\*) Journal für prakt. Chemie **16**, 60.

†) Journal für prakt. Chemie **22**, 197.

††) Journal für prakt. Chemie **29**, 51.



Wasser erhalten. Herzog stellte auch das neutrale und das saure Barytsalz, die Kalisalze und das Silbersalz dar, doch sind seine Angaben wenig genau.

### *Reinigung der Zimmtsäure.*

Für die Darstellung der Sulfosäure bedarf man einer vollkommen reinen Zimmtsäure. Hängen derselben nur geringe Mengen Harz an, so wird bei der Reaction schweßige Säure entbunden und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Zugleich wird die Ausbeute an Sulfosäure erheblich vermindert, namentlich an Metasäure. Das von Beilstein und Kuhlberg \*) anempfohlene Verfahren zur Reinigung der rohen Zimmtsäure durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak und Destilliren der wieder gefällten Säure habe ich auf folgende Weise sehr zweckmäfsig vereinfacht. Die rohe Zimmtsäure wird in kochendem *Petroleumäther* (Siedep.  $105^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$ ) gelöst, wobei alle harzigen Beimengungen ungelöst zurückbleiben. Die Löslichkeit der Zimmtsäure in Petroleumäther ist bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutend geringere, so dafs die Lösung beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei geseht. Nach einem nochmaligen Umkrystallisiren aus Petroleumäther ist die Säure völlig rein.

### *Sulfozimmtsäuren.*

Herzog wandte einen unnützen Ueberschufs an Schwefelsäure an. Der Versuch lehrte, dafs auf 1 Theil *reinsten* Zimmtsäure 3,5 Theile rauchender Schwefelsäure (20 pC. Anhydrid enthaltend) genügen. Hält die Säure nur 10 pC. Anhydrid, so sind 5 bis 6 Theile Säure anzuwenden.

60 Grm. fein zerriebene Zimmtsäure wurden allmählig in 200 Grm. rauchende Schwefelsäure (mit 20 pC.  $\text{SO}_3$ ) einge-

\*) Diese Annalen **162**, 123..



tragen, indem man jedesmal die völlige Lösung der eingetragenen Portion Zimmtsäure abwartete. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei auf 30° bis 40° und gegen Ende der Reaction bemerkt man den Geruch nach schwefliger Säure. Dann setzt man das fünffache Volumen Wasser hinzu, wodurch man eine klare schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhält und entfernt die freie Schwefelsäure durch kohlen sauren Baryt. Von letzterem wird so lange zugesetzt bis die Lösung mit  $\text{BaCl}_2$  keinen Niederschlag mehr giebt. 100 Grm. Zimmtsäure geben so 110 Grm. Sulfosäure. Wendet man eine schwächere Schwefelsäure an, so ist die Ausbeute erheblich geringer.

Das Gemenge der Sulfosäuren hält vorzugsweise Parasäure. Eine Trennung beider durch die neutralen Barytsalze ist unzweckmäßig, da die Salze schlecht krystallisiren. Die Barytsalze der Parasäure sind sehr schwer löslich in Wasser und deshalb darf die Lösung der rohen Sulfosäuren durch den Barytzusatz nur von der überschüssigen Schwefelsäure befreit werden. Die neutralen Kalksalze verhalten sich ebenso. Die Magnesiasalze bilden einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt. Auch die Zinksalze gaben unbefriedigende Resultate. Am zweckmäßigsten war es, die sauren Barytsalze darzustellen. Obgleich die Löslichkeit beider nicht so sehr verschieden ist, so gestattete doch die auffallend verschiedene Krystallform beider Salze einen sicheren Einblick, namentlich unter dem Mikroskop, in die Reinheit derselben.

Man theilt also die Lösung der freien Sulfosäuren in zwei gleiche Hälften, neutralisirt die eine völlig mit Aetzbaryt und giebt dann die andere Hälfte hinzu. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt dann fast die ganze Menge des Salzes der Parasäure. Durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es völlig rein, in langen Nadeln.

Das Salz der Metasäure krystallisirt in Warzen. Durch Auskochen mit kleinen Mengen Wasser entzieht man ihm



das anhängende Parasalz, hierauf wird es wiederholt aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

*Parasulfozimmtsäure*  $C_6H_4(SO_3H) \cdot CH = CH \cdot COOH + 5 H_2O$ . Die Lösung des Barytsalzes wurde nahezu mit Schwefelsäure ausgefällt und die Flüssigkeit hierauf auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingeengt. Sie erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch starken Alkohol wurde die freie Säure ausgezogen, vom abgeschiedenen Barytsalz abfiltrirt und die alkoholische Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser, zunächst auf dem Wasserbade concentrirt und dann über Schwefelsäure gestellt. Die freie Säure ätherificirt sich sehr leicht, sogar beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung in der Kälte, daher der Zusatz von Wasser vor dem Abdampfen der alkoholischen Lösung. Leitet man in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas in der Kälte ein, so entsteht der saure Aether, welcher in farblosen, ziemlich langen Nadeln, krystallisirt. Wird die mit HCl gesättigte Lösung erhitzt, so erhält man den in Wasser löslichen neutralen Aether.

Die p-Sulfozimmtsäure bildet grofse, durchsichtige, farblose, monokline Primen von 1 Cent. Länge und  $\frac{1}{2}$  Cent. Breite. Sie verwittert nicht an der Luft und zieht auch keine Feuchtigkeit an. Ueber Schwefelsäure verliert sie leicht 4 Mol. Krystallwasser, wobei die Krystalle verwittern, das letzte Molecul  $H_2O$  entweicht erst über  $100^\circ$ . Die entwässerte Säure ist sehr hygroskopisch. Die Krystalle der Säure schmelzen beim Erwärmen auf  $100^\circ$  in ihrem Krystallwasser. Sie sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich, lösen sich aber nicht vollkommen in Aether. Die concentrirte wässrige Lösung der Säure giebt mit  $BaCl_2$  einen krystallinischen Niederschlag des sauren Barytsalzes.

1. 0,8305 Grm. verloren über  $H_2SO_4$  0,188  $H_2O$  und dann bei  $100^\circ$  noch 0,046  $H_2O$ .
2. 0,5085 Grm. gaben ebenso total 0,1435  $H_2O$ .



3. 0,312 Grm. bei 106° getrocknet, gaben 0,5435 CO<sub>2</sub> und 0,106H<sub>2</sub>O.  
 4. 0,131 Grm. gaben ebenso 0,1335 BaSO<sub>4</sub>.

|                | Berechnet          |       | Gefunden |       |
|----------------|--------------------|-------|----------|-------|
|                |                    |       | 3.       | 4.    |
| C <sub>9</sub> | 108                | 47,37 | 47,51    | —     |
| H <sub>8</sub> | 8                  | 3,51  | 3,77     | —     |
| S              | 32                 | 14,03 | —        | 13,99 |
| O <sub>5</sub> | 80                 | —     |          |       |
|                | 228                |       |          |       |
|                | 4 H <sub>2</sub> O | 22,64 | 1. 22,64 | 2. —  |
|                | H <sub>2</sub> O   | 5,66  | 5,54     | 28,22 |
|                | 5 H <sub>2</sub> O | 28,3. |          |       |

Das *neutrale Barytsalz* C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>BaSO<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O kann leicht rein aus der rohen Sulfozinimtsäure gewonnen werden. Man neutralisirt mit Baryt und dampft fast zur Trockne ab. Das ausgeschiedene Salz wird wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht um das anhängende Metasalz zu entfernen, und dann in kochendem Wasser gelöst. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in krystallinischen Rinden, die aus kleinen Krystallen bestehen, aus. Luftbeständig, selbst in kochendem Wasser wenig löslich. Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure.

1. 0,790 Grm. gaben bei 120° 0,039 H<sub>2</sub>O.  
 2. 0,5175 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,3304 BaSO<sub>4</sub>.  
 3. 16,399 Grm. einer bei 18° gesättigten Lösung hinterließen bei 120° 0,0645 Rückstand.  
 4. 14,3285 Grm. gaben ebenso 0,057 Rückstand.

|                                          | Berechnet | Gefunden |       |
|------------------------------------------|-----------|----------|-------|
|                                          |           | 1.       | 2.    |
| Ba                                       | 37,74     | —        | 37,55 |
| H <sub>2</sub> O                         | 4,72      | 4,94     | —     |
|                                          |           | 3.       | 4.    |
| 1000 Thl. H <sub>2</sub> O lösen bei 18° |           | 3,92     | 3,97  |

Th. wasser-  
freies Salz.

Das *saure Barytsalz* (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ba · 3 H<sub>2</sub>O erhält man stets beim unvollständigen Sättigen der freien Säure oder aus dem neutralen Salz durch Zusatz von Salz- oder Salpetersäure. Luftbeständig, verliert über Schwefelsäure kein Wasser. In kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heißem. Krystalli-



sirt aus heifser Lösung in langen farblosen Nadeln. In Alkohol fast unlöslich.

1. 0,3715 Grm. gaben bei 100° 0,030 H<sub>2</sub>O.

2. 0,6125 Grm. gaben bei 100° 0,0485 H<sub>2</sub>O und 0,2209 BaSO<sub>4</sub>.

|                    | Berechnet | Gefunden |       |
|--------------------|-----------|----------|-------|
|                    |           | 1.       | 2.    |
| Ba                 | 23,19     | —        | 23,04 |
| 3 H <sub>2</sub> O | 8,37      | 8,07     | 7,92. |

3. 18,8765 Grm. einer bei 20° gesättigten Lösung gaben bei 100° 0,022 Grm. Rückstand.

4. 17,497 Grm. Lösung gaben ebenso 0,0215 Rückstand.

|                                           | 3.   | 4.                                |
|-------------------------------------------|------|-----------------------------------|
| 1000 Thle. H <sub>2</sub> O lösen bei 20° | 1,16 | 1,23 Thl. wasser-<br>freies Salz. |

Das *neutrale Kalksalz* C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>5</sub>Ca + 1/4 H<sub>2</sub>O. Beim Sättigen der rohen Sulfozimmtsäure mit kohlen saurem Kalk scheidet sich zunächst das neutrale Salz der Parasäure aus. Beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung scheidet sich kein Salz ab, erst beim Abdampfen der Lösung erhält man kleine Krystalle. Das Salz ist in kaltem und kochendem Wasser sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung des Salzes mit überschüssiger Salzsäure und Alkohol versetzt scheidet das saure Salz in Nadeln ab.

1. 0,7245 Grm. gaben bei 150° 0,0125 H<sub>2</sub>O.

2. 0,1395 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,071 CaSO<sub>4</sub>.

|                      | Berechnet | Gefunden |
|----------------------|-----------|----------|
| Ca                   | 15,04     | 14,98    |
| 1/4 H <sub>2</sub> O | 1,66      | 1,73     |

Das *neutrale Kalisalz* C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>K<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O beschrieb Herzog als eine unkrystallinische, hygroskopische Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es aber farblose Warzen.

1. 0,829 Grm. gaben bei 150° 0,0185 H<sub>2</sub>O.

2. 0,380 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,215 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

|                      | Berechnet | Gefunden |
|----------------------|-----------|----------|
| K <sub>2</sub>       | 25,7      | 25,4     |
| 1/2 H <sub>2</sub> O | 2,87      | 2,23.    |

Das Salz ist nicht hygroskopisch; in Wasser und Alkohol



löst es sich sehr leicht. Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Salz- oder Salpetersäure erhält man das *saure Salz* in Nadeln.

Das *saure Kupfersalz*  $(C_9H_7SO_3)_2 Cu + 6 H_2O$  wurde durch Sättigen der freien Säure mit Kupferoxyd dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirten lange, schwach grüne gefärbte Prismen, die sich in heissem Wasser leicht lösten.

1. 0,2165 Grm. gaben bei  $120^\circ$  0,0375  $H_2O$ .
2. 0,166 Grm. bei  $120^\circ$  getrocknet gaben 0,025  $CuO$ .

|          | Berechnet | Gefunden |
|----------|-----------|----------|
| Cu       | 12,25     | 12,02    |
| 6 $H_2O$ | 17,24     | 17,32.   |

Das *neutrale Silbersalz* beschreibt Herzog als nur in Rinden krystallisirend. Durch Sättigen einer siedenden wässerigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat wurden schöne, grofse Prismen erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser enthielten.

Das Bleisalz ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln, die Krystallwasser enthalten.

*Paraoxybenzoesäure.* 20 Grm. Aetzkali wurden mit wenig Wasser erhitzt und allmähig 5 Grm. p-Sulfozimmtsäure eingetragen. Die anfangs heftige Gasentwicklung liefs bald nach und wurde die Masse dann noch einige Zeit in ruhigem Flufs erhalten. Hierauf wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Verdampfen eine nach Phenol riechende Krystallmasse, die man in Wasser löste, um sie vom meisten Phenol zu trennen. Der wässerige Auszug zur Trockne verdunstet und der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt gab reine *Paraoxybenzoesäure*  $C_7H_6O_3, H_2O$ .

Die Säure besafs alle Eigenschaften der letzteren. Nach



dem Sublimiren schmolz sie bei  $207^{\circ}$  (Saytzev\*) giebt  $208^{\circ}$  bis  $210^{\circ}$  an).

0,2965 Grm. gaben bei  $100^{\circ}$  0,038  $\text{H}_2\text{O}$ .

|                      | Berechnet | Gefunden |
|----------------------|-----------|----------|
| $\text{H}_2\text{O}$ | 11,6      | 12,8.    |

Der Ueberschufs an Wasser rührt daher, dafs die p-Oxybenzoësäure bereits bei  $100^{\circ}$  im Luftstrome sublimirt.

*Parasulfobenzoësäure.* Trägt man die Lösung von 10 Grm. p-Sulfozimmtsäure allmählig in ein Gemisch von 20 Grm. Chromsäure und 15 Grm. Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, ein, so erfolgt sehr schnell und bereits in der Kälte eine Oxydation. Durch Neutralisiren mit Baryt erhält man das in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Barytsalze der p-Sulfobenzoësäure in kleinen Prismen. Formel :  $\text{C}_7\text{H}_4\text{BaSO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

0,390 Grm. gaben bei  $120^{\circ}$  0,0368  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,2435  $\text{BaSO}_4$ .

|                        | Berechnet | Gefunden |
|------------------------|-----------|----------|
| Ba                     | 40,6      | 40,5     |
| 2 $\text{H}_2\text{O}$ | 9,6       | 9,4.     |

Versetzt man eine gesättigte wässrige Lösung des neutralen Salzes mit starker Salzsäure, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei des sauren Salzes. Letzteres läfst sich auch darstellen durch Verdampfen einer mit Salzsäure übersättigten Lösung des neutralen Salzes auf dem Wasserbade zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser. Man erhält so lange farblose Nadeln. Formel :  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_5)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsprechend den Angaben Ira Remsen's.

0,436 Grm. gaben bei  $160^{\circ}$  0,0425  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,3445 Grm. bei  $160^{\circ}$  getrocknet gaben 0,148  $\text{BaSO}_4$ .

|                        | Berechnet | Gefunden |
|------------------------|-----------|----------|
| Ba                     | 25,42     | 25,23    |
| 3 $\text{H}_2\text{O}$ | 9,1       | 9,75.    |

Ira Remsen erhielt p-Sulfobenzoësäure durch Oxyda-

\*) Diese Annalen 127, 129.



tion der p-Toluolschwefelsäure \*) und in kleiner Menge beim Behandeln von Benzoësäure mit Schwefelsäure \*\*). Da aber in beiden Fällen die Ausbeute eine wenig befriedigende und mit vielen Umständen verknüpft ist, so dürfte die Oxydation der so leicht rein zu erhaltenden p-Sulfozimmtsäure der bequemste Weg zur Darstellung der p-Sulfobenzoësäure sein. Ich habe so ungefähr 70 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten.

*Metasulfozimmtsäure* aus dem reinen Barytsalze wie die Parasäure abgeschieden krystallisirt über Schwefelsäure in warzenförmig vereinten, kleinen, prismatischen Krystallen, die im Exsiccator sehr leicht verwittern. Sie ist in Alkohol und Wasser, womit sie übersättigte Lösungen bildet, sehr leicht löslich. Ihr Krystallwasser entweicht zum größten Theil über Schwefelsäure, der letzte Rest aber erst in höherer Temperatur. Die Wasserbestimmung ist schwer direct auszuführen, da schon bei 80° Schwärzung und Zersetzung der Säure eintritt. Formel:  $C_9H_8SO_5 + 3 H_2O$ .

1. 0,332 Grm. gaben 0,465  $CO_2$  und 0,154  $H_2O$ .

2. 0,210 Grm. gaben 0,173  $BaSO_4$ .

3. 0,753 Grm. gaben bei 80° 0,1515  $H_2O$ .

|                    | Berechnet  |       | Gefunden |       |
|--------------------|------------|-------|----------|-------|
|                    |            |       | 1.       | 2.    |
| C <sub>9</sub>     | 108        | 38,30 | 38,22    | —     |
| H <sub>14</sub>    | 14         | 4,96  | 5,15     | —     |
| S                  | 32         | 11,35 | —        | 11,31 |
| O <sub>6</sub>     | 128        |       |          |       |
|                    | <u>282</u> |       |          |       |
| 3 H <sub>2</sub> O |            | 19,1  | 3.       |       |
|                    |            |       | 20,1     |       |

Das *neutrale Barytsalz*  $C_9H_6BaSO_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$  bleibt bei der Darstellung des neutralen Parasalzes in der Mutterlauge. Man dampft letztere zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus. Dieses Verfahren wird einige Male wie-

\*) Zeitschr. f. Chem. 1871, 199.

\*\*) Zeitschr. f. Chem. 1871, 297.

Annalen der Chemie 173. Bd.



derholt. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Alkohol gefällt. Es verliert beim Erwärmen nur Zweidrittel seines Krystallwassers, das letzte Drittel entweicht noch nicht bei  $180^{\circ}$ .

1. 0,5145 Grm. gaben bei  $150^{\circ}$  0,027  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,3065 Grm. bei  $150^{\circ}$  getrocknet gaben 0,1915  $\text{BaSO}_4$ .
3. 7,233 Grm. einer bei  $16^{\circ}$  gesättigten Lösung gaben bei  $150^{\circ}$  0,3055 Rückstand und 0,1905  $\text{BaSO}_4$  (= 0,2969 trockenem Rückstand).

|                                                                       | Berechnet | Gefunden |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|----------|
| Ba                                                                    | 36,84     | 36,74    |
| $\text{C}_9\text{H}_6\text{SO}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | 63,16     | —        |
|                                                                       | 100,00.   |          |
| 1 $\text{H}_2\text{O}$                                                | 4,61      | 5,25     |

1000 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $16^{\circ}$  41,07 Thl. trockenen Salzes. In siedendem Wasser ist es noch leichter löslich.

Das saure Barytsalz  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{SO}_5)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in Warzen. Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in kochendem ziemlich leicht.

1. 0,5575 Grm. gaben bei  $100^{\circ}$  0,024  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,128 Grm. bei  $100^{\circ}$  getrocknet gaben 0,050  $\text{BaSO}_4$ .
3. 0,4035 Grm. gaben ebenso 0,157  $\text{BaSO}_4$ .
4. 0,2235 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,085  $\text{BaSO}_4$ .
5. 13,3895 Grm. einer bei  $20^{\circ}$  gesättigten Lösung gaben 0,0605 Rückstand, bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

|                        | Berechnet | Gefunden |       |       |
|------------------------|-----------|----------|-------|-------|
|                        |           | 1.       | 2.    | 3.    |
| Ba                     | 23,19     | —        | 22,97 | 22,89 |
| 3 $\text{H}_2\text{O}$ | 4,37      | 4,3      | —     | —     |

4.

Ba im wasserhaltigen Salz 22,18                      22,37

100 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $20^{\circ}$  4,54 Thl. trockenes Salz.

Das neutrale Kalksalz  $\text{C}_9\text{H}_6\text{CaSO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem noch leichter löslich und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in undeutlichen Krystallen



aus. Bei 180° entweicht nur ein Drittel des Krystallwassers.

1. 0,569 Grm. gaben 0,018 H<sub>2</sub>O.
2. 0,238 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,112 CaSO<sub>4</sub>.
3. 0,3075 Grm. gaben ebenso 0,146 CaSO<sub>4</sub>.
4. 0,2775 Grm des lufttrockenen Salzes gaben 0,1285 CaSO<sub>4</sub>.

|                                | Berechnet | Gefunden |             |
|--------------------------------|-----------|----------|-------------|
|                                |           | 2.       | 3.          |
| Ca                             | 14,12     | 13,96    | 13,87       |
| $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O | 3,07      |          | 1.<br>3,16  |
| Ca im wasserhaltigen Salz      | 13,65     |          | 4.<br>13,62 |

Das *Silbersalz* C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> ist das einzige schwer lösliche Salz der m-Sulfozimmtsäure, welches ich untersucht habe, doch ist es weit löslicher als das Parasalz. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich stets amorph ab. Beim Erhitzen sowie am Lichte zersetzt es sich.

0,182 Grm. gaben 0,1165 AgCl.

|                 | Berechnet | Gefunden |
|-----------------|-----------|----------|
| Ag <sub>2</sub> | 48,78     | 48,0.    |

Das *Kalisalz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Wird die alkoholische Lösung zum Syrup verdampft und dann über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt es.

*Metaoxybenzoësäure.* Zum Schmelzversuche mit Kali, der genau in der bei der Parasäure beschriebenen Weise ausgeführt wurde, kamen 3 Grm. der Sulfosäure zur Anwendung. Die erhaltene Oxysäure krystallisirte in zu großen Aggregaten vereinigten Prismen. Sie gab mit Eisenchlorid keine Spur einer Violettfärbung, enthielt also keine Salicylsäure. Schmelzpunkt: 197°. (Fischer giebt für Metaoxybenzoësäure \*) 200°; D e m b e y \*\*) 190° bis 195°.)

\*) Diese Annalen 127, 147.

\*\*) Jahresber. f. Chem. 1868, 550.



0,180 Grm. gaben 0,397  $\text{CO}_2$  und 0,0765  $\text{H}_2\text{O}$ .

|              | Berechnet |         | Gefunden |
|--------------|-----------|---------|----------|
| $\text{C}_7$ | 84        | 60,87   | 60,17    |
| $\text{H}_6$ | 6         | 4,35    | 4,72     |
| $\text{O}_5$ | 48        | 34,78   | —        |
|              | 138       | 100,00. |          |

Durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhielt ich einen krystallinischen, unter  $100^\circ$  schmelzenden Aether. Der Aethyläther der Salicylsäure ist bekanntlich flüssig, jener der p-Oxybenzoësäure schmilzt bei  $120^\circ$ .

Die Oxydation der Metasulfozimmtsäure führte zu keinem befriedigenden Resultat. 7 Grm. der Sulfozimmtsäure wurden in der oben angegebenen Weise oxydirt, doch geht dieselbe nicht in der Kälte vor sich. Man muß kochen und dann entweicht nicht unbeträchtlich Aldehyd. Nach mehrstündigem Sieden wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt, aber das zunächst anschliessende Salz bestand wesentlich aus *essigsaurem Baryt*. Beim Zerlegen allen Barytsalzes mit Schwefelsäure wurden offenbar Gemische verschiedener Körper erhalten. Die Ausbeute an Oxydationsproducten war überhaupt eine sehr geringe.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Erlenmeyer in München und zum größeren Theile im Laboratorium der polytechnischen Schule daselbst ausgeführt.

---



# Bildung und Zerlegung von Schwefel- metallen;

von *Dr. Karl Heumann.*

(Eingelaufen den 20. April 1874.)

Bekanntlich ist Schwefelkupfer durchaus nicht als unlöslich in dem für analytische Zwecke verwendeten Schwefelammonium anzusehen, und mir schien daher das von Priwoznik in den Sitzungsberichten der Wiener Academie der Wissenschaften 1872 \*) angegebene Verfahren, gelbes Schwefelammonium durch metallisches Kupfer zu entschwefeln, in dieser Hinsicht sehr bedenklich, obwohl der genannte Chemiker angiebt, daß höchstens Spuren von Kupfer in Lösung gingen. Bei der Ausführung des beschriebenen Versuches überraschte mich, nach bereits erfolgter Entfärbung der Flüssigkeit, eine bedeutende Gasentwicklung, die mir einer Erklärung zu bedürfen schien. Das entweichende Gas wurde in mit Wasser gefüllten Röhren aufgefangen und erwies sich nach dem Schütteln mit Bleiacetatlösung, wobei nur geringe Volumverminderung eintrat, der Hauptmasse nach als reiner Wasserstoff. Priwoznik erwähnte nichts von einer solchen Gasentwicklung, weil sie, wie er später angiebt \*\*), in Folge der Verwendung verdünnten Schwefelammoniums zu unbedeutend gewesen war. Mir schien die stattfindende Zersetzung einer genaueren Verfolgung werth, und es wurde daher im Verlaufe der Untersuchung das Verhalten verschiedener Metalle und Oxyde zu den alkalischen Sulfureten einer Prüfung unterzogen, deren Resultate zum Theil schon in den

\*) Auch diese Annalen **164**, 46.

\*\*) Dasselbst **171**, 110.



Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft mitgetheilt worden sind \*).

*Einwirkung des Kupfers auf Ammoniumsulfurete.*

Wenn metallisches Kupfer in Form von Blech oder Draht in gelbes Schwefelammonium getaucht und das Gefäß gut verschlossen wird, tritt zunächst Schwärzung des Kupfers ein, während die Flüssigkeit allmählig ganz entfärbt wird. Von diesem Zeitpunkt an beginnt eine mäfsige continuirliche Wasserstoffgasentwicklung, während sich gleichzeitig das mittlerweile schwarz gewordene Kupfer mit einer Masse grauer Krystallnadeln bedeckt, deren prächtiger Metallglanz so stark ausgesprochen ist, dafs es überraschend scheint, solche Krystalle sich auf nassem Wege bilden zu sehen. Durch Schlämmen von dem anhängenden amorphen schwarzen Schwefelkupfer so viel wie möglich befreit, wurden die Krystalle der Analyse unterworfen, welche ergab, dafs sie die Zusammensetzung des Kupfersemisulfurets besaßen. Nun hatte Priwoznik ebenfalls diesen Körper erhalten, glaubte sich aber zu dem Schlusse berechtigt, dafs das Kupfersemisulfuret ein secundäres Product sei, entstanden aus Monosulfuret und Kupfer nach der Gleichung  $\text{CuS} + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S}$ . Die Bildung von langen Krystallnadeln, die oft weithin die Flüssigkeit durchziehen, einem Additionsprocefs von festem Kupfer zu eben solchen Rinden von Kupfersulfid zuzuschreiben, schien mir jedoch ziemlich unwahrscheinlich und die Vermuthung lag nahe, dafs die über den Krystallen stehende Flüssigkeit bei der Bildung des Kupfersemisulfurets betheiligt sein müsse.

Diese Flüssigkeit ist farblos, läfst aber beim Verdünnen mit destillirtem Wasser und ebenso auf Zusatz von Salzsäure schwarzes Schwefelkupfer in nicht unbedeutender Menge fallen,

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 748.



was also schon ein Beweis ist, daß man beim Entschwefeln von gelbem Ammoniumsulfid nicht darauf rechnen darf, ein von Kupfer freies Product zu erhalten.

Es ist hier am Platze einer Arbeit zu gedenken, welche von Merz und Weith im Jahre 1869 ausgeführt wurde \*). Diese Chemiker untersuchten ebenfalls das Verhalten verschiedener Metalle zu alkalischen Supersulfureten, ihre Arbeit war jedoch zufällig nicht in den Jahresbericht für Chemie aufgenommen worden, und so kam es wohl, daß Priwoznik keine Kenntnifs von den Resultaten derselben hatte. Merz und Weith wandten der kräftigeren Wirkung wegen hauptsächlich platinirtes Kupfer an und erhielten dabei auch bedeutende Wasserstoffentwicklung und Kupfersemisulfuret in rhombischen Krystallen\*\*), doch geben sie einen Gehalt desselben an Schwefelammonium an (4 bis 5 pC.), welchen ich nicht gefunden habe; dagegen zeigt meine Analyse\*\*\*), daß die untersuchte Probe trotz sorgfältigen Schlämmens nicht ganz frei von jenen blauschwarzen, aus Kupfermonosulfuret bestehenden Rinden erhalten worden war, welche gleichzeitig mit den Krystallen gebildet wurden. Derselbe Körper wird wohl auch die Ursache der Gewichtsverminderung gewesen sein, welche Merz und Weith beim Erhitzen ihres Products für sich und im Wasserstoffstrome beobachtet hatten.

Um Aufklärung über den Proceß, in Folge dessen die

\*) Zeitschr. f. Chem. 1869, 244.

\*\*) Zeitschr. f. Chemie 1869, 244; Anmerkung nach Mittheilung von Professor Kennigott.

| ***) | Theorie           |       | Versuch |       |
|------|-------------------|-------|---------|-------|
|      | Cu <sub>2</sub> S | CuS   | I       | II.   |
| Cu   | 79,85             | 66,46 | 77,16   | —     |
| S    | 20,15             | 33,54 | 22,81   | 23,01 |
|      |                   |       | 99,97.  |       |



Bildung jener Kupfersemisulfuretkrystalle stattfand zu erhalten, glaubte ich das Auftreten von schönen zinnoberrothen Kryställchen benutzen zu müssen, welche das metallische Kupfer schon nach kurzer Zeit überzogen, wenn es in concentrirtes dunkelgelbes Schwefelammonium gebracht und dafür gesorgt wurde, daß die Flüssigkeit stets vollständig mit Schwefel gesättigt blieb. Zunächst bildet sich Schwefelkupfer, welches allmähig durch Aufnahme von Ammoniumpentasulfuret in jene rothen Krystalle übergeht, welche die Formel  $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$  besitzen und identisch sind mit dem von Peltzer \*), Bloxam \*\*) und Vohl \*\*\*) auf andere Weise erhaltenen und Kupferhypersulfidammonium genannten Körper.

Zum genaueren Studium dieser Verbindung bedurfte ich einer größeren Menge derselben und prüfte deshalb die verschiedenen Darstellungsmethoden, wobei mir das von Vohl angegebene Verfahren das reinste Product lieferte; doch kann man jenen Körper, freilich weniger rein, auch sofort erhalten, wenn man Kupfersulfatlösung geradezu in concentrirtes Ammoniumpentasulfuret eingießt. Bei der Reinigung der Krystalle muß rasch verfahren werden, da sie sich leicht zersetzen, wie die oben genannten Chemiker bereits hervorgehoben haben. Ihren Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers füge ich noch Folgendes hinzu.

Peltzer giebt an, die Verbindung sei löslich in Wasser, was ich jedoch in Abrede stellen muß; dagegen fand ich, daß Schwefelammonium nicht unbeträchtliche Mengen davon aufnimmt und eine rothgelbe Lösung bildet, aus welcher Salzsäure einen graubraunen Niederschlag abscheidet; derselbe

\*) Diese Annalen **128**, 180.

\*\*) Journ. chem. soc. [2] **3**, 94.

\*\*) Journal für prakt. Chemie **102**, 32.



ist ein Gemenge von Schwefel mit Schwefelkupfer, wie sich durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff ergibt.

Beim Erwärmen des Kupferhypersulfidammoniums für sich oder mit Wasser zersetzt es sich in Ammoniak, Schwefel und Schwefelkupfer; verdünnte Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure greifen den Körper in der Kälte nicht an, beim Erwärmen erleidet er jedoch die soeben angegebene Zersetzung, wobei natürlich die verdünnte Salpetersäure allmählig das Schwefelkupfer oxydirt. Concentrirte Schwefel- und Salzsäure verändern die rothen Krystalle in der Kälte nicht, concentrirte Salpetersäure löst sie aber leicht unter Aufbrausen und Entwicklung rother Dämpfe, wobei Schwefel abgeschieden wird.

Da beim Entstehen des Kupferhypersulfidammoniums aus metallischem Kupfer und hochgelbem Schwefelammonium zuerst schwarzes Schwefelkupfer gebildet wird, so vermuthete ich mit Recht, dafs auch die bereits fertigen Schwefelverbindungen des Kupfers mit gelbem Ammoniumsulfuret jene rothen Krystalle liefern würden und diefs ist auch in der That der Fall. Priwoznik hat nach einer neueren Mittheilung \*) gefunden, dafs Kupferoxyd in Berührung mit Ammoniumpentasulfuret ebenfalls in Kupferhypersulfidammonium übergeht und dafs sich metallisches Kupfer in jene Flüssigkeit getaucht vorzugsweise an den äufserlich oxydirten Stellen mit jenen rothen Krystallen bedeckt.

Hieraus zieht er nun den etwas merkwürdigen Schluss, dafs „die Oxyde des Kupfers sich in Berührung mit Schwefelammonium, das einen Ueberschufs von Schwefel enthält, zunächst in Kupferhypersulfidammonium und erst später, bei ungehindertem Luftzutritt, in Einfach-Schwefelkupfer umwan-

\*) Diese Annalen 171, 110.



deln, während sie den Sauerstoff an die Lösung abgeben.“ Ich halte dafür, daß die Oxyde des Kupfers, wie die der meisten übrigen Metalle, durch Schwefelammonium — gleichgültig ob dieß mit Schwefel gesättigt ist oder nicht — sofort in Schwefelmetall übergeführt werden, und daß erst durch Einwirkung des Ammoniumpentasulfurets auf Schwefelkupfer jenes rothe Kupferhypersulfidammonium entsteht. Daß sich die oxydirten Stellen des Kupfers beim Eintauchen desselben in gelbes Schwefelammonium zunächst mit dem rothen Körper bedecken, hat seinen Grund jedenfalls darin, daß an diesen Stellen am raschesten sehr fein zertheiltes Schwefelkupfer gebildet wird, das leicht in Kupferhypersulfidammonium übergeht, während sich an dem blanken Kupfer erst allmählig compacte Rinden von Kupfersulfuret anlagern.

Die fertig gebildeten Krystalle jenes rothen Körpers zersetzen sich beim Aufbewahren, wie dieß schon von den ersten Darstellern dieser Verbindung erwähnt wurde, indem das Kupferhypersulfidammonium bei längerem Liegen an der Luft Schwefel und Schwefelkupfer zurückläßt, während Ammoniak exhalirt wird.

Ich vermuthete, daß das krystallisirte Halbschwefelkupfer in Folge der Einwirkung des metallischen Kupfers auf jenen rothen Körper entstanden sein möchte und brachte deshalb blanke Spähne jenes Metalls in die Lösung des Kupferhypersulfidammoniums, worin sie zwar wegen des überschüssig vorhandenen Ammoniumpolysulfurets bald schwarz anliefen, sich aber selbst nach längerer Zeit nicht mit krystallisirtem Semisulfuret überzogen und die Lösung des Kupferhypersulfidammoniums überhaupt in keiner Weise zersetzten. Letzteres ist somit ohne Einfluß auf die Bildung des auf nassem Weg krystallisirten Kupfersemisulfurets.



*Kupfer und Ammoniummonosulfuret.*

Zur Lösung der soeben berührten Frage konnte vielleicht die schon von Merz und Weith beim Zusammentreffen von Kupfer und Schwefelammonium beobachtete Wasserstoffgasentwicklung einen Anhaltspunkt liefern, doch widersprachen der Angabe der genannten Chemiker, daß Ammoniummonosulfuret durch Kupfer zersetzt werde, die Versuche Priwozniks, welcher diese beiden Körper in eine Glasröhre eingeschmolzen und keine Zersetzung von Belang dabei wahrgenommen hatte. Merz und Weith benutzten Ammoniumhydrosulfuret zu ihren Versuchen, und es war daher möglich, daß die Wasserstoffentwicklung dem additionellen Schwefelwasserstoff zuzuschreiben ist, welcher vielleicht durch Kupfer zerlegt wird, während Ammoniummonosulfuret unangegriffen zurückbleibt. Aus diesem Grunde sättigte ich concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, zerlegte das entstandene Hydrosulfuret durch eine der angewandten gleiche Menge von Salniakgeist und fügte von diesem noch etwa ein Drittel mehr hinzu, so daß die Flüssigkeit wohl freies Ammoniak, in keinem Fall aber Hydrosulfuret enthalten konnte. Da bekanntlich Ammoniak auf Kupfer, vorausgesetzt, daß die Luft vollständig abgeschlossen ist, in keiner Weise wirkt, so konnte ein Ueberschuß von Ammoniak für meinen Zweck nicht störend sein.

Ein Kolben wurde mit Kupferdrehspähnen beschickt, vollständig mit jenem Schwefelammonium gefüllt, und dann ein mit einer gebogenen Glasröhre versehener Kork so tief in seinen Hals gedrückt, daß die verdrängte Flüssigkeit das ganze unter Wasser abgesperrte Leitungsrohr erfüllte. Eine Schicht Steinöl auf das Absperrwasser gegossen diente dazu, die Diffusion der Luft in den Kolben zu erschweren. Das sich reichlich entwickelnde Gas wurde durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und mit Bleiacetatlösung gereinigt und erwies



sich alsdann als Wasserstoff. Nach einigen Tagen schon waren die Kupferspähne über und über mit Krystallen von Kupfersemisulfuret bedeckt, doch noch nach Monaten schien die Gasentwicklung eben so stark zu sein, wie anfangs — ein Beweis, wie langsam die Zersetzung vor sich geht.

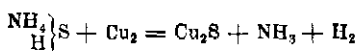
Ferner wurden Kupferdrehspähne mit frischem, nach obiger Angabe bereitetem ammoniakalischem Ammoniummonosulfuret in eine Glasröhre eingeschmolzen, und auch hier trat Gasentwicklung und Krystallbildung nach kurzer Zeit ein, und als die Röhre, weil ich ihr Zerspringen fürchtete, nach acht Tagen vor dem Gasgebläse geöffnet wurde, strömte das Wasserstoffgas unter starkem Druck aus und brannte mit grosser Flamme.

Hieraus ergibt sich, dass die Bildung der Kupfersemisulfuretkrystalle auf der langsamen Zersetzung des Ammoniummonosulfurets durch Kupfer beruht.

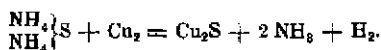
Dass Priwoznik keine Wasserstoffentwicklung erhalten hatte, erklärt er in seiner neueren Mittheilung mit der Anwendung von verdünntem Schwefelammonium. Gleichzeitig bestätigt er die Versuche von Merz und Weith und mir; denn bei Anwendung von concentrirter Flüssigkeit erhielt er sowohl Wasserstoffgas, wie auch krystallisirtes Kupfersulfür und adoptirt meine Erklärung, dass die Bildung jener Krystalle auf der Zersetzung des Einfach-Schwefelammoniums beruht.

Wie aus den gegebenen Gleichungen hervorgeht — und eine andere Deutung derselben scheint mir unmöglich — nimmt Priwoznik für die Zersetzung des Hydrosulfurets an, es gehe durch Kupfer zerlegt zunächst in Ammoniummonosulfuret über, welches dann weiter zersetzt werde. Diese Betrachtungsweise ist aber eine ganz überflüssige, durch Nichts bewiesene Weitläufigkeit; viel einfacher wird die Zersetzung jedenfalls durch folgende Gleichungen ausgedrückt:





und



Doch wirkt das Kupfer außerdem wohl in noch etwas complicirter Weise auf das Schwefelammonium ein, denn die über den Kupfersulfürkrystallen stehende Flüssigkeit enthält nicht unbedeutende Mengen von Kupfer gelöst. Verdünnt man diese ganz farblose Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein schwarzer kupferhaltiger Niederschlag ab; eine Erscheinung, die durch Zusatz von verdünnten Säuren ebenfalls bewirkt wird. In Form des schon mehrerwähnten Kupferhypersulfidammoniums kann das Kupfer dießmal nicht in Lösung sein, dagegen spricht ihre Farblosigkeit: vielleicht ist es eine ähnliche an Schwefel ärmere Verbindung, welche im vorliegenden Fall gebildet wird.

Das auf nassem Weg krystallisirte Kupfersemisulfuret besteht meist aus dünnen, schwarzgrau metallglänzenden Nadeln, welche bei längerem Liegen an feuchter Luft in Folge von Oxydation die Anlauffarben des Stahls annehmen. Die Krystalle sind so bedeutend der Länge nach gestreift, daß ihre rhombische Form selbst unter dem Mikroskop oft schwer zu erkennen ist. Verdünnte Salzsäure ist ohne Einwirkung auf die Krystalle, bei längerem Behandeln derselben mit kochender concentrirter Säure lösen sie sich, jedoch schwierig, zu Kupferchlorür, während verdünnte wie concentrirte Schwefelsäure selbst beim Erhitzen die Krystalle nicht angreift.

Verdünnte Salpetersäure löst den Körper beim Erwärmen allmählig unter Oxydation und Schwefelabscheidung; mit concentrirter Säure erfolgt dagegen Aufbrausen, wobei die Krystalle schwarz werden, was davon herrührt, daß  $\text{Cu}_2\text{S}$  in  $\text{CuS}$  und  $\text{Cu}$  zerlegt und letzteres gelöst wird, während schwarze Pseudomorphosen von Kupfersulfid nach Sulfür zurückbleiben.



Werden die Krystalle mit gelbem Schwefelammonium übergossen, so nehmen sie Schwefel auf, werden schwarz und gehen allmählig, ohne ihre Form zu ändern, in Monosulfuret über; doch zeigen die so entstandenen Pseudomorphosen nicht mehr den Glanz und die Festigkeit der ursprünglichen Krystalle. Ammoniumpentasulfuret verwandelt sie, wie auch anderweit dargestelltes Schwefelkupfer, in Kupferhypersulfidammonium.

Eine interessante Erscheinung bietet das krystallisirte Kupfersemisulfuret beim Uebergießen mit concentrirter Silbernitratlösung, indem die grauen Krystalle plötzlich die Farbe und den Glanz des metallischen Silbers annehmen, während die Flüssigkeit durch das in Lösung gehende Kupfer blau wird. Die silberglänzenden Nadeln bestehen aus einem Gemenge von Schwefelsilber und metallischem Silber, welches letztere sich mittelst Quecksilber extrahiren läßt.

Vorstehende Reactionen zeigt übrigens das durch Fällung gewonnene Kupfersemisulfuret ebenfalls, nur sind die auf nassem Weg dargestellten Krystalle durch eine etwas grössere Widerstandskraft gegen Reagentien ausgezeichnet.

Bekanntlich erhält man durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Schwefel oder beim Glühen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrom Kupfersulfür in regulären Octaëdern, dagegen zeigt die natürlich vorkommende Verbindung, der Kupferglanz, rhombische Form, woraus zu schliessen ist, dafs letzterer auf eine andere Weise entstanden sein mufs, wie diefs auch schon die vielfach vorkommenden Pseudomorphosen des Kupferglanzes nach organisirten Gegenständen des Pflanzenreiches u. s. w. (Holz; die sog. Frankenberger Kornähren) vermuthen lassen. Die künstlichen Nachbildungen von rhombischem Kupferglanz, welche D u r o c h e r \*) und auch S e n a r m o n t \*\*) ausführten, erfordern ebenfalls viel zu hohe Tem-

\*) Compt. rend. 32, 825. } Siehe auch Fuchs, die künstlich dar-

\*\*) Daselbst, 409. } gestellten Mineralien. Haarlem 1872.



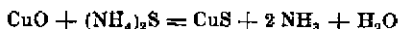
peraturen (200° bis starke Glühhitze), als daß die Entstehung jener Pseudomorphosen bei solchen Processen denkbar wäre; dagegen entspricht die oben erwähnte Bildung von rhombisch krystallisirtem Kupfersemisulfuret auf nassem Wege viel eher den Bedingungen, wie sie hierfür erforderlich sind.

*Kupferoxyd und Ammoniummonosulfuret.*

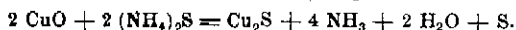
Bereits wurde oben erwähnt, daß Kupferoxyd durch Ammoniumsulfuret zunächst in Schwefelkupfer übergeht; dabei findet, wenn concentrirtes Schwefelammonium auf trockenes Kupferoxyd gegossen wird, eine so bedeutende Reaction und Wärmeentwicklung statt, daß die Masse explosionsartig aus dem Gefäß geschleudert wird.

Verwendet man Ammoniummonosulfuret zu diesem Versuch, so ist die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit auffallend gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Salzsäure viel Schwefel (manchmal auch ein wenig Schwefelkupfer) ab; ein Umstand, der mir der Erklärung zu bedürfen schien.

Wenn die Zersetzung nach der Gleichung



verliefe, so wäre eine Abscheidung von Schwefel, der sich selbstverständlich im überschüssigen Einfach-Schwefelammonium sofort löst, eine Unmöglichkeit; dies kann nur dann eintreten, wenn das Kupferoxyd mehr Atome Sauerstoff abgibt, als Schwefelatome an das Kupfer gebunden werden, also:



Folglich deutet die Abscheidung von Schwefel bei jener Reaction auf die Bildung von Kupfersemisulfuret.

Die Richtigkeit dieser Schlussweise läßt sich durch ähnliche Zersetzungen illustriren. So erhält man beim Erwärmen von Bleioxyd mit Ammoniummonosulfuret (natürlich unter Luftabschluß) schwarzes Schwefelblei, während die darüberstehende Flüssigkeit farblos ist und auf Zusatz von Säuren



keinen Schwefel abscheidet. Verwendet man dagegen Bleihyperoxyd zu diesem Versuch, so tritt gerade wie bei Kupferoxyd von selbst starke Erhitzung ein und das noch unzer setzt bleibende Ammoniummonosulfuret ist stark gelb gefärbt. Säuren bewirken alsdann einen kräftigen Schwefelniederschlag in dieser Flüssigkeit.

Das Product der Einwirkung des Einfach-Schwefelammoniums auf Kupferoxyd ist jedoch nicht allein Kupfersulfür, sicherlich wird dabei auch viel Sulfid gebildet, denn der schwarze Niederschlag oxydirte sich trotz raschem Auswaschen und Trocknen so bedeutend, dafs auf eine Analyse verzichtet werden mußte, weil wegen noch vorhandenen unveränderten Kupferoxyds es nicht zulässig war schwefelwasserstoffhaltiges Waschwasser anzuwenden. Zudem ist das Verhältnifs von Kupfersemi- zu Kupfermonosulfuret keinesfalls ein constantes, sondern abhängig von der Dauer der Einwirkung, weil, wie schon oben hervorgehoben wurde, Halbschwefelkupfer in Berührung mit gelbem Schwefelammonium binnen kurzer Zeit in Monosulfuret übergeht.

Bei Entschwefelung von Kaliumpentasulfuret durch Kupfer, oder beim Zusammenbringen von Schwefelkupfer, Kupferoxyd oder anderen Kupferverbindungen mit Fünffach-Schwefelkalium hatte ich schon früher das Entstehen von rothen Krystallen beobachtet, die ihrem Ansehen und ihrer Bildungsweise nach sicherlich Analoga des Kupferhypersulfidammoniums sind.

Da übrigens Priwoznik die Existenz dieses Körpers bereits zur Sprache gebracht und mit der Untersuchung desselben beschäftigt ist, so überlasse ich ihm das Studium dieser interessanten Verbindung.

Meine Versuche, einen krystallisirten Silberglanz auf nassem Wege darzustellen, führten zu keinem Resultat.



Metallisches Silber in Pulverform mit gelbem Schwefelammonium geschüttelt entzog diesem wohl so viel Schwefel, daß Ammoniummonosulfuret gebildet wurde; dieses wird aber von Silber nicht weiter zerlegt, denn selbst nach mehreren Wochen zeigte sich weder Schwärzung desselben, noch war Gasentwicklung zu beobachten, und in der Flüssigkeit konnte auch keine Spur von gelöstem Silber nachgewiesen werden.

Somit ist es klar, daß die Bildung eines krystallisirten Silberglanzes auf diesem Wege, wenigstens binnen kürzerer Zeiträume, nicht zu erwarten steht, weil die für das Entstehen des krystallisirten Kupfersemisulfurets als wesentlich nachgewiesene Bedingung: langsames Zersetztwerden des Einfachschwefelammoniums durch das Metall, hier durchaus nicht gegeben ist.

*Kupfer und ammoniakalische Lösungen von Schwefelarsen und Schwefelantimon.*

Ich möchte hier kurz eine Notiz über die eigenthümlichen Zersetzungserscheinungen beifügen, welche in den ammoniakalischen Lösungen des Schwefelarsens und Schwefelantimons durch Kupfer hervorgebracht werden. Erwärmt man diese Lösungen gelinde, so wird durch das sich entwickelnde Ammoniakgas bald alle Luft aus dem Gefäß ausgetrieben sein; wirft man nun Kupferspähe in die Flüssigkeit und verschließt den Kolben luftdicht, so tritt alsbald Zersetzung ein, in Folge deren sich das Kupfer in der ammoniakalischen Schwefelarsenlösung mit gelbbraunen Flocken eines Niederschlags bedeckt, der, wie die qualitative Prüfung ergab, Kupfer, Arsen und Schwefel enthält, während in Schwefelantimonlösung schwarzbraune Flocken ausgeschieden werden, in welchen Kupfer, Schwefel und Antimon zu finden waren.

Genauere Untersuchung wird mir, wie ich hoffe, bald Aufschluß über die Art der Zersetzung geben; auch ist es



nicht unwahrscheinlich, daß durch Zerlegung der Lösung von Schwefelarsen oder Schwefelantimon in Ammoniummonosulfuret krystallisirte Producte entstehen, welche identisch mit natürlich vorkommenden Verbindungen wie Kupferantimonglanz u. s. w. sind.

### *Veränderung des Zinnober durch Licht.*

In hohem Grade interessant schien mir die Wirkung des Quecksilbers auf gelöste alkalische Polysulfurete, hauptsächlich deshalb, weil es schon seit langer Zeit bekannt ist, daß schön krystallisirter Zinnober auf diesem Wege dargestellt werden kann — ein Verfahren, das auch im Großen vielfach Anwendung gefunden hat. Während meine Absicht war, vorzugsweise den Quecksilbergehalt des zur Zinnoberbildung verwandt gewesenen Schwefelammoniums zu prüfen, beobachtete ich Folgendes.

Als einst ein Reagensrohr, in welchem sich scharlachrother auf nassem Wege dargestellter Zinnober unter Schwefelammonium befand, dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, waren bereits nach einer Minute alle dem Licht exponirten Stellen des Zinnober schwarzbraun geworden und es gelang nicht mehr, durch Zufügen von gelbem Schwefelammonium die ursprüngliche Farbe wieder herzustellen. Weitere Versuche ergaben, daß selbst käuflicher sublimirter Zinnober, wenn er mit concentrirtem Salmiakgeist oder Kali- resp. Natronlauge übergossen dem directen Sonnenlicht ausgesetzt ist, schon nach wenigen Minuten oberflächlich schwarzbraun gefärbt wird; doch selbst bei häufigem Umrühren und tagelangem Exponiren gelingt es nicht, eine größere Menge des so veränderten Zinnober zu gewinnen, denn es ist immer nur eine ganz außerordentlich dünne Schicht, welche geschwärzt wird, und die alsdann die darunterliegenden vor der Einwirkung der Sonnenstrahlen schützt. Zinnober, der auf nassem Wege dar-



gestellt wurde, zeigt dagegen viel bedeutendere Empfindlichkeit gegen das Licht, denn wenn er unter alkalischen Flüssigkeiten, besonders unter Salmiakgeist, in weissen Schälchen in die Sonne gebracht wird, so ist seine brillante Farbe bereits nach zwei Secunden in Schwarzbraun übergegangen. Dafs fast alle Quecksilberverbindungen sich im Licht allmählig schwärzen, ist eine bekannte Thatsache, aber so rasche, fast momentane Zersetzung ist doch einigermafsen auffallend; dabei ist die Natur der Flüssigkeit, unter welcher das Exponiren vorgenommen wird, durchaus nicht ohne Einflufs, denn nur mit Wasser übergossener Zinnober zeigt erst nach langer Zeit Spuren von Schwärzung, aber selbst diese treten nicht mehr ein, wenn dem Wasser etwas Salpetersäure zugefügt war. Eine alkalische Flüssigkeit ist Hauptbedingung für jene Erscheinung, doch war es mir bis jetzt nicht möglich, die Art und Weise ihrer Wirksamkeit aufzuklären.

Der auf nassem Wege bereitete Zinnober enthält immer viel metallisches Quecksilber beigemengt, das erst durch verdünnte Salpetersäure entfernt werden mufste; dabei resultirte einmal selbst nach längerem Erwärmen mit mäfsig starker Säure ein etwas blasser Zinnober, welcher unter dem Mikroskop als aus einem Gemenge von rothen und weissen Körnchen bestehend erkannt wurde. Beim Uebergiefsen dieses Products mit Ammoniaklösung oder Natronlauge wurde es sofort, auch im Dunkeln, vollständig schwarz, was auf das Vorhandensein eines Quecksilberoxydsalzes schliessen liefs. Bei längerem Kochen des selbst unter dem Mikroskop homogen schwarz aussehenden Pulvers mit concentrirter rauchender Salpetersäure verwandelt es sich wieder in jenes Gemenge von rothen und weissen Körnchen, welches durch Uebergiefsen mit Ammoniak- oder Natronlösung wieder schwarz und alsdann beim Kochen mit Salpetersäure abermals allmählig roth wird. Dabei geht eine kleine Menge Quecksilber in Lösung und



auch Schwefelsäure läßt sich in derselben nachweisen, doch gelang es mir nicht, die weissen Partikelchen, welche ich für ein basisches Salz hielt, durch überschüssige Salpetersäure zu entfernen; nichtsdestoweniger scheinen sie mir doch ein basisch salpetersaures Quecksilber (vielleicht Oxydulsalz) zu sein, weil der blasse Zinnober beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure salpetrige Dämpfe entwickelte und beim Erhitzen für sich ein Sublimat von Quecksilberkugeln lieferte. Die Farbenänderung durch Ammoniak wird wohl allein durch den weissen Körper bedingt, welcher das Roth des Zinnobers nur heller macht, so lange er weiss ist, im schwarzen Zustand aber dasselbe so verdeckt, dass sogar unter dem Mikroskop keine rothen Körnchen mehr sichtbar sind.

Meine Vermuthung, dass beim Schwarzwerden des Zinnobers im Sonnenlicht unter alkalischen Flüssigkeiten vielleicht metallisches Quecksilber ausgeschieden würde, schien mir anfangs dadurch bestätigt zu werden, dass der schwarz gewordene Zinnober blankes Kupferblech leicht amalgamirte; Gegenversuche lehrten aber, dass nicht nur gefälltes Halb- oder Einfach-Schwefelquecksilber, sondern sogar reiner (von metallischem Quecksilber freier) Zinnober das Kupfer amalgamirt, wenn diese Substanzen mit Wasser zu einem Brei angerührt auf jenes Metall aufgetragen werden. Auch hierbei zeichnet sich der auf nassem Wege bereitete Zinnober durch leichtere Zersetzbarkeit aus.

Um daher zu entscheiden, ob metallisches Quecksilber durch Belichtung ausgeschieden werde, wurde auf nassem Wege dargestellter Zinnober von kräftiger Farbe mit heisser mässig verdünnter Salpetersäure vollständig von metallischem Quecksilber befreit, ausgewaschen, mit concentrirter Ammoniaklösung übergossen und hiervon eine Probe im Dunkeln aufbewahrt, die andere aber dem Sonnenlicht ausgesetzt. Letztere wurde sehr rasch schwarzbraun, während erstere zwar etwas,



jedoch bei Weitem nicht in dem Grade, nachdunkelte. Aus beiden Proben konnte durch Kochen mit mäßig verdünnter Salpetersäure kein Quecksilber ausgezogen werden, also ein directer Beweis, daß keine Abscheidung von metallischem Quecksilber, sondern nur eine Umwandlung des Zinnobers in amorphes Schwefelquecksilber stattgefunden hatte; denn daß keine schwefelärmere Verbindung entstanden war, ergab sich daraus, daß Schwefelkohlenstoff aus dem belichteten Zinnober keinen Schwefel extrahirte.

*Entschwefelung des Zinnobers auf nassem Wege.*

Die Thatsache, daß Zinnober blankes Kupferblech amalgamirt, veranlaßte mich, die Zersetzung jenes Körpers durch andere Metalle zu prüfen und zwar zunächst Zink zu diesen Versuchen zu verwenden.

Wenn Zinkstaub mit Wasser und auf nassem Wege gewonnenem Zinnober zusammengebracht wird, so verliert letzterer sofort seine Farbe, und es entsteht ein grauschwarzes Pulver, das überschüssigen Zinkstaub und Schwefelzink enthält; denn wenn man verdünnte Schwefel- oder Salzsäure zuzügt, so wird viel Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Nach dem Ausziehen mit Salzsäure hinterbleibt schwammiges Zinkamalgam und ein braunrothes Pulver, das sich aber durch Behandeln mit erwärmter Salpetersäure wieder in rothen Zinnober verwandelt. Auch der durch Vermengen von Zinkstaub mit Zinnober und Wasser erhaltene schwärzlichgraue Schlamm wird sofort wieder roth, wenn man verdünnte Salpetersäure zuzügt, was, wie ich glaube, davon herrührt, daß metallisches Quecksilber als fein zertheiltes dunkles Pulver die Farbe des Zinnobers verhüllt und daß letztere erst dann wieder hervortritt, wenn das Quecksilber durch die Säure gelöst ist.

Sublimirter Zinnober muß immer längere Zeit mit Zinkstaub und Wasser gekocht werden, bis seine rothe Farbe ver-



schwindet; setzt man aber dann verdünnte Salzsäure zu, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es hinterbleibt derselbe Rückstand, wie bei Verwendung des auf nassem Wege gewonnenen Präparats.

Fügt man zu Zinkstaub, der mit Salzsäure bereits über-  
gossen ist und lebhaft Wasserstoff entwickelt, rothen Zinnober, so tritt sofort Schwärzung desselben ein und dem Wasserstoff mischt sich Schwefelwasserstoff bei. Dafs die Entschwefelung des Zinnobers bei diesen Versuchen nicht eine Folge des nas-  
cirenden Wasserstoffs ist, ergiebt sich aus der Farbenänderung beim Digeriren mit Zinkstaub und Wasser, also ohne Säurezusatz, welche beweist, dafs der Zinnober bereits durch das Zink allein zersetzt wird und der Schwefelwasserstoff von der Einwirkung der Säure auf Schwefelzink herrührt.

Die Zersetzung des Zinnobers durch fein zertheiltes Kupfer ist auch bei Verwendung von auf nassem Wege dargestelltem Product viel leichter zu bewirken, wie bei sublimirtem, doch wird auch letzteres bei längerem Kochen mit Kupferpulver und Wasser bald schwarzgrau, und mäfsig verdünnte Salpetersäure löst aus diesem Bodensatz beim Erwärmen Kupfer, Quecksilber und Schwefel, während ein dunkles Pulver und metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen sich in der Flüssigkeit absetzen. Bei weiterem Kochen mit Salpetersäure verändert sich die Farbe des Niederschlags plötzlich in Weifs, worauf, wenn alles metallische Quecksilber gelöst ist, die Säure Nichts mehr aufnimmt. Ob dieser weifse Körper identisch ist mit dem oben beschriebenen, dem Zinnober beige-  
mengt gewesenen, kann vorerst noch nicht mit Sicherheit behauptet werden; die für beide gemeinsamen eigenthümlichen Reactionen: das Schwarzwerden durch Ammoniak und die Wiederherstellung der weifsen Farbe bei längerem Kochen mit concentrirter Salpetersäure, machen eine solche Vermuthung jedoch sehr wahrscheinlich.



Genaueres Studium dieser Verbindungen behalte ich mir vor und bin auch so eben damit beschäftigt, das Verhalten des Zinkstaubs zu anderen Schwefelmetallen zu prüfen. Viele derselben, z. B. Kupfersulfid, entwickeln mit Zinkstaub und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Schwefelwasserstoff, doch konnte ich die Abscheidung von metallischem Kupfer in diesem Fall nicht wahrnehmen; immer hinterblieb nach der Entfernung des Zinks noch ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich Kupfersemisulfuret, das sich nur schwierig auf diesem Wege weiter entschwefeln läßt.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums.

---

## Beiträge zur Kenntnifs der Ammoniakderivate des Benzols;

von *H. Salkowski.*

(Eingelaufen den 4. Mai 1874.)

---

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Chrysanissäure machte ich die Beobachtung, dafs sich die Aether des nitrirten Phenole gegen Ammoniak wie wahre Säureäther verhalten, d. h. dafs sie durch Behandlung mit Ammoniak in die entsprechenden Amide übergehen. Ich fand ferner, dafs es an der Sache nichts ändert, wenn die nitrirten Phenole gleichzeitig die Carboxylgruppe enthalten, also wahre Säuren sind; ist in letzterem Fall sowohl der Phenolwasserstoff als der Carboxylwasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten, so wird das am Phenolsauerstoff befindliche sogar weit leichter von Ammoniak angegriffen, als das andere.

Ich habe diese Reaction weiter verfolgt und insbesondere



zu ermitteln gesucht, welchen Einfluss auf ihr Zustandekommen die Anzahl der vorhandenen Nitrogruppen ausübt. Wie zu erwarten stand ergab sich, dass die Leichtigkeit der Umsetzung der Anzahl der Nitrogruppen proportional ist; jedoch zeigte es sich, dass hierbei noch andere Umstände, namentlich das Vorhandensein oder Fehlen der Carboxylgruppe und die durch die gegenseitige Stellung der substituierenden Gruppen bedingten Isomerieen in Betracht kommen. Die Details dieser Untersuchung, deren wesentlichste Resultate ich in einigen vorläufigen Mittheilungen \*) zur Kenntniss gebracht habe, nebst der Beschreibung einiger sich daran schliessenden Versuche beabsichtige ich auf den folgenden Blättern niederzulegen.

Je nach dem Vorhandensein oder Fehlen der Carboxylgruppe in den der Einwirkung des Ammoniaks unterworfenen Substanzen unterscheide ich Verbindungen aus der Reihe der Benzoësäure und des Benzols \*\*).

## Erster Theil.

### Verbindungen aus der Benzoësäurereihe.

#### I. Dinitroverbindungen.

##### *Dinitrosalicylsäure. — Dinitroanthranilsäure.*

Ich beabsichtige, die Bildungsweise der Chrysanissäure (Dinitroparamidobenzoësäure) zunächst durch Darstellung einer

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 870, 873; **5**, 722, 872; **6**, 140; **7**, 370.

\*\*) Zu den im Folgenden anzuführenden Schmelzpunktbestimmungen unter 250° benutzte ich in der Regel dasselbe Thermometer, dessen feste Punkte ich schon früher (diese Annalen **163**, 5) angegeben habe. Da dasselbe sich gewöhnlich von — 40° an ausserhalb der Schwefelsäure (resp. des Wassers) befand und ich keine Correction anzubringen pflege, so sind die so gefundenen Schmelzpunkte noch etwas zu niedrig. Später habe ich daher, wo es anging, meistens ein Geissler'sches Thermometer benutzt, dessen Theilung von



isomeren Verbindung zu bestätigen, welche zur Salicylsäure in derselben Beziehung stände, wie die Chrysanissäure zur Paraoxybenzoësäure. Der einfachste Weg hierzu schien sich in der Einwirkung von Ammoniak auf Dinitromethylsalicylsäure zu bieten, gleichwie die Chrysanissäure durch Behandlung von Dinitranissäure mit Ammoniak entsteht.

Zur Darstellung von Dinitranissäure geht man von der Mononitranissäure aus; in gleicher Weise wurde die Darstellung der entsprechenden Salicylverbindung versucht. Nachdem ein vorläufiger Versuch gezeigt hatte, daß die Methylsalicylsäure unverändert bleibt, wenn sie unter gelindem Erwärmen in Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. eingetragen und die Mischung dann durch Wasser gefällt wird, wurde eine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. angewendet und Methylsalicylsäure mit der etwa fünffachen Menge derselben einige Minuten gelinde gekocht, dann in Wasser gegossen. Das abgeschiedene gelbliche Pulver schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 148° (Kraut, dessen bezügliche Angabe \*) mir entgangen war, giebt den Schmelzpunkt der Mononitromethylsalicylsäure zu 149° an) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2270 Grm. gaben 0,4016 CO<sub>2</sub> und 0,0743 H<sub>2</sub>O, entsprechend der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)OCH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 48,73     | 48,25    |
| H | 3,55      | 3,64.    |

Durch länger fortgesetztes Kochen mit der Salpetersäure verminderte sich die Ausbeute an Mononitrosäure, das Product enthielt jedoch neben derselben keine Dinitromethylsalicylsäure, sondern nur Dinitrosalicylsäure und Pikrinsäure. Erstere

---

+ 90° anfang, und welches sich bis zu demselben Punkte in der Säure befand; wo es benutzt wurde, ist es stets bemerkt.

\*) Diese Annalen 150, 6.



wurde durch ihren Wassergehalt, den Schmelzpunkt ( $165^{\circ}$  \*) und die Rothfärbung mit Eisenchlorid, letztere durch ihren Schmelzpunkt ( $149^{\circ}$ ), die intensiv gelbe Farbe der wässerigen Lösung und die explosive Eigenschaft des Kalisalzes bestätigt.

Ein Theil der Mononitromethylsalicylsäure wurde mit drei Theilen rauchender Salpetersäure etwa eine halbe Stunde lang gekocht, dann in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene alsbald erstarrende Oel wurde gepulvert und sogleich mit Ammoniak behandelt, worin es sich zum größten Theil löste. Die ammoniakalische ziemlich verdünnte Lösung gab successiv mehrere Krystallisationen hellgelber glänzender Nadeln, welche sämmtlich, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, eine hellgelbe, krystallinisch-körnige, zwischen  $155^{\circ}$  und  $158^{\circ}$  schmelzende Fällung gaben. Die Analyse der so erhaltenen und über Schwefelsäure getrockneten Säure hatte folgendes Resultat:

0,2455 Grm. gaben 0,4360  $\text{CO}_2$  und 0,0850 Wasser, entsprechend 48,48 pC. C und 3,80 pC. H.

Die Säure war sonach wesentlich unveränderte Mononitromethylsalicylsäure und obwohl die gelbe Färbung und der etwas höhere Schmelzpunkt auf eine minimale Beimischung der sehr hoch schmelzenden und intensiv gefärbten Dinitroanthranilsäure hindeutete, so leuchtete doch ein, daß auf diesem Wege die Herstellung einer irgend greifbaren Quantität der letzteren nicht zu erzielen sei.

Es wurde daher, von der Erfahrung ausgehend, daß Dinitroparaoxybenzoesäurediäthyläther bei der Behandlung mit Ammoniak in chrysanissaures Ammoniak übergeht, der Dinitrosalicylsäuremethylether (später auch der Aethylether) als Ausgangsmaterial gewählt und die durch Behandlung seines Silbersalzes mit Jodmethyl resp. Jodäthyl erhaltenen Aether-

\*) Vgl. bezüglich desselben diese Annalen 168, 51.



arten der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen. Der erforderliche Dinitrosalicylsäuremethyläther wurde nach dem Verfahren von Cahours \*) durch Eintragen von Gaultheriaöl in eine Mischung von fünf Theilen rauchender Salpetersäure und fünf Theilen rauchender Schwefelsäure dargestellt. Er bildet, aus Alkohol krystallisirt, schwach gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 127 bis 128° und der Zusammensetzung  $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2CH_3$ . Er wurde in das bereits von Cahours beschriebene Ammoniak- und Silbersalz übergeführt und letzteres theils mit Jodäthyl, theils mit Jodmethyl zersetzt.

1. *Dinitrosalicylsäure-Aethylmethyläther*,  $C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5 \cdot CO_2CH_3$ .

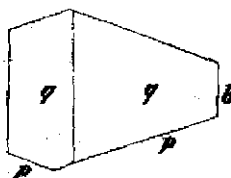
Beim Uebergießen des oben erwähnten Silbersalzes mit trockenem überschüssigem Jodäthyl trat beträchtliche Erwärmung ein; nach vollendeter Reaction wurde das überschüssige Jodäthyl abdestillirt, der Rückstand einigemal mit heissem Alkohol ausgezogen, der beim Erkalten abgeschiedene Aether mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich der Aether zuerst immer als ein Oel aus, das allmähig von selbst oder durch Hineinwerfen eines kleinen Krysalis erstarrt. Aus verdünnten Lösungen erhält man ihn in langen prismatischen Krystallen, bisweilen auch in kürzeren, dicken, stark glänzenden und wohl ausgebildeten Krystallen, deren Form weiter unten beschrieben ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 80°. Die Analyse ergab:

1. 0,2810 Grm. gaben 0,4527  $CO_2$  und 0,0950  $H_2O$ .
2. 0,2392 Grm. geschmolzen gaben 0,3856  $CO_2$  und 0,0807  $H_2O$ .

|   | Berechnet | Gefunden |       |
|---|-----------|----------|-------|
|   |           | 1.       | 2.    |
| C | 44,45     | 43,94    | 43,96 |
| H | 3,70      | 3,76     | 3,75. |

\*) Diese Annalen 69, 230.





*Krystallform.* — System monoklin (zwei- und eingliedrig). Die Krystalle bilden Prismen, deren scharfe Seitenkanten durch die Flächen *b* abgestumpft sind, von denen eine gewöhnlich stärker ausgebildet ist, als die andere. Als Endigung erscheinen zwei verschiedene Augitpaare; *q* zeigt eine Streifung parallel der *a*-Axe.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0,3517 : 1 : 0,2585$ .

$\alpha$  (Winkel der Axen  $a : c$ ) =  $71^\circ 13'$ .

Beobachtete Flächen:

$$\begin{array}{ll} p = a : b : \infty c & q = \infty a : b : c \\ p^2 = a : {}^2b : \infty c & q^2 = \infty a : b : {}^2c \\ {}^2p = {}^2a : b : \infty c & b = \infty a : b : c \end{array}$$

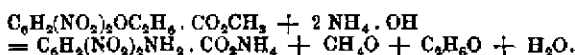
| Winkel                        |                   |                 |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|
|                               | Berechnet         | Gefunden        |
| $p : p \text{ an } a$         | $= 143^\circ 10'$ | $143^\circ 14'$ |
| $\text{an } b$                | $= 36 \ 50$       | $36 \ 51$       |
| $p : b$                       | $= -$             | $*108 \ 25$     |
| $p^2 : p^2 \text{ an } a$     | $= 161 \ 6$       | $-$             |
| $p : p^2$                     | $= 171 \ 2$       | $170 \ 47$      |
| ${}^2p : {}^2p \text{ an } a$ | $= 112 \ 40$      | $-$             |
| ${}^2p : p$                   | $= 164 \ 45$      | $165 \ 27$      |
| $q : q \text{ an } c$         | $= 152 \ 42$      | $152 \ 46$      |
| $q : b$                       | $= -$             | $*103 \ 39$     |
| $q^2 : q^2 \text{ an } c$     | $= 128 \ 12$      | $-$             |
| $q^2 : b$                     | $= 115 \ 54$      | $115 \ 44$      |
| $q : q^2$                     | $= 167 \ 45$      | $167 \ 56$      |
| $P : q \left\{ \right.$       | $= -$             | $*111 \ 48$     |
|                               | $= 102 \ 50$      | $-$             |
| $P : q^2 \left\{ \right.$     | $= 114 \ 22$      | $-$             |
|                               | $= 97 \ 51$       | $97 \ 52$       |

Nicht selten sind Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingfläche und Zusammensetzungsfäche ist die (an den Krystallen nicht vorhandene) Fläche *a*.



*Zersetzung durch Ammoniak.* — Der Aether wurde mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt; er schmilzt zunächst, wird aber bei der fortschreitenden Einwirkung des sich gelbroth färbenden Ammoniaks allmählig wieder fest. Die ausgeschiedene feste Masse wurde gepulvert, nochmals mit Ammoniak erwärmt, dann ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Alkohol krystallisirt; die so erhaltenen Krystallblättchen erwiesen sich als der Methyläther der Dinitroanthranilsäure. Die ammoniakalische Lösung gab nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks mit Salzsäure eine intensiv gelbe Fällung, deren Menge im Verhältniß zu dem in Ammoniak unlöslichen Reactionsproduct sehr gering war. Die Säure wurde ausgewaschen, getrocknet, aus kochendem Alkohol krystallisirt, wiederum in Ammoniak gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Gute Krystallisationen wurden erst erhalten, nachdem eine kleine Menge noch beigemischten Methyläthers durch wiederholtes Eindampfen, Lösen und Filtriren entfernt war; die nun erhaltenen Nadeln waren theils von hellerer, theils von dunklerer Farbe, zeigten also etwa dieselben Unterschiede wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -chrysanissaures Ammoniak. Wie letztere erwiesen sie sich jedoch als identisch.

*Dinitroanthranilsäure*,  $C_6H_2(NO_2)_2NH_2 \cdot CO_2H$ . Aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch eine Säure abgeschieden bildet sie einen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, aus Alkohol krystallisirt, in dem sie schwer löslich ist, goldglänzende Schüppchen von grofser Aehnlichkeit mit der isomeren Chrysanissäure. Der Schmelzpunkt liegt bei  $256^\circ$  (Chrysanissäure schmolz an demselben Thermometer bei  $258^\circ$ ). Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



*Dinitroanthranilsaures Ammoniak*,  $C_6H_2(NO_2)_2NH_2 \cdot CO_2NH_4 + H_2O$ . — Gelbe oder bräunliche lange Nadeln.

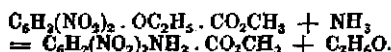


Unterscheidet sich von chrysanissaurem Ammoniak durch den Wassergehalt.

1. 0,2260 Grm. dunkleres Salz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2661  $\text{CO}_2$  und 0,0785  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,2961 Grm. desselben Salzes verloren bei 90 bis  $100^\circ$  im trocknen Luftstrom 0,0195  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. 0,1864 Grm. helleres Salz über Schwefelsäure getrocknet verloren bei  $100^\circ$  im Luftstrom 0,0134  $\text{H}_2\text{O}$ .

|                      | Berechnet | Gefunden |      |      |
|----------------------|-----------|----------|------|------|
|                      |           | 1.       | 2.   | 3.   |
| C                    | 32,06     | 32,11    | —    | —    |
| H                    | 3,81      | 3,86     | —    | —    |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 6,87      | —        | 6,59 | 7,19 |

*Dinitroanthranilsäure-Methyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ . Entsteht, wie oben erwähnt, als Hauptproduct bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrosalicylsäure-Aethylmethyläther nach der Gleichung:



Krystallisirt aus heissem Alkohol in schmalen gelben Blättchen oder federartig vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt  $165^\circ$ . Schwer löslich in siedendem Alkohol, kaum in kaltem, unlöslich in Wasser.

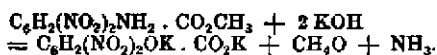
1. 0,2569 Grm. gaben 0,3742  $\text{CO}_2$  und 0,0698  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,2423 Grm. gaben 36,4 CC. Stickstoff bei  $7,5^\circ$  und 751,8 MM. Druck.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 39,83     | 39,72    |
| H | 2,91      | 3,02     |
| N | 17,43     | 17,96    |
| O | 39,83     | —        |
|   | 100,00.   |          |

Der Aether wird von einer kochenden Lösung von kohlenaurem Natron kaum angegriffen. Mit Natronlauge gekocht entwickelt er reichlich Ammoniak, während die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit allmählig heller und zuletzt gelbroth wird.



Die durch Salzsäure aus der Lösung abgeschiedene Säure bildete nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser feine farblose, bei 165° schmelzende Nadeln, deren wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid roth färbte. Die Analyse erwies die Zusammensetzung der Dinitrosalicylsäure. Der Aether erleidet also durch Alkalien dieselbe Zersetzung wie Chrysanissäureäther:



*Dinitroanthranilsäure-Aethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Aus der freien Säure durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung, Fälln mit Wasser, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol dargestellt bildet derselbe gelbe, auch in kochendem Alkohol schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Der Schmelzpunkt war derselbe, gleichgültig, ob die Säure aus dem helleren oder dunkleren Ammoniaksalz dargestellt war.

2. *Dinitrosalicylsäure-Dimethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ .

Dieser Aether wurde wie der unter 1. beschriebene dargestellt, indem nur statt des Jodäthyls Jodmethyl angewendet wurde, und dabei in grossen dicken Krystallen von derselben Form wie der Aethyläther erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 69°.

0,2440 Grm. gaben 0,8772  $\text{CO}_2$  und 0,0767  $\text{H}_2\text{O}$ .

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 42,19     | 42,16    |
| H | 3,12      | 3,49     |

*Krystallform.* — Im äussern Habitus von der des Aethyläthers verschieden, indem ein durch a (welches dort fehlte) und b gebildetes quadratisches Prisma vorherrscht. Die Flächen waren schlecht ausgebildet, so dass nur approximative Win-



kelmessungen ausgeführt werden konnten, welche eine Differenz von 1 bis 2° gegen die entsprechenden Winkel des isomorphen Aethyläthers ergaben. Bei der Unsicherheit der Winkelmessung verzichte ich auf eine vollständige Berechnung und gebe nur einige gefundene Winkel, verglichen mit denen des Aethyläthers:

|            | Methyläther (gef.) | Aethyläther (gef.)  |
|------------|--------------------|---------------------|
| p : b      | = 110°15'          | 108°25'             |
| q : q an c | = 151 0            | 152 46              |
| q : b      | = 104 30           | 103 39              |
| q : a      | = 105 36           | 108 14 (berechnet). |

*Zersetzung durch Ammoniak.* — Dieselbe verlief genau so wie beim vorigen Aether. Die erhaltene, an Menge sehr geringe Dinitroanthranilsäure zeigte die vorhin beschriebenen Eigenschaften, der ausgeschiedene Methyläther dieser Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 164 bis 165° und die von der Formel geforderte Zusammensetzung.

0,2221 Grm. gaben 0,3235 Kohlensäure und 0,0610 Wasser.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 39,83     | 39,73    |
| H | 2,91      | 3,05     |

Wie ich bereits vorhin erwähnte, habe ich auch aus dem Aethyläther der Dinitrosalicylsäure die den obigen beiden entsprechenden Aetherarten dargestellt \*) und der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen. Leider ergaben alle hierbei erhaltenen Producte auch bei Verbrennung mit chromsaurem Blei einen Mindergehalt von 1 bis 1,5 pC. an Kohlenstoff und bisweilen auch zu wenig Wasserstoff. Den Grund dieser auffallenden Erscheinung bin ich anzugeben um so weniger im Stande, als die betreffenden Körper äußerlich die Charaktere reiner Substanzen besaßen.

\*) Ich hatte hierbei den Nebenzweck, den Einfluß der hier stattfindenden Isomerieen auf Krystallform und Schmelzpunkt zu studiren.



Der als Ausgangspunkt dienende Dinitrosalicylsäureäther war durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Er bildete farblose, bei 98 bis 99° schmelzende Blättchen.

0,2566 Grm. gaben 0,3925 Kohlensäure und 0,0755 Wasser.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 42,19     | 41,74    |
| H | 3,12      | 3,28     |

Der Aether wurde zum Zweck der Darstellung des Silbersalzes in das Ammoniaksalz übergeführt.

Das Ammoniaksalz,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot ONH_4 \cdot CO_2C_2H_5$ , bildet lange goldglänzende Nadeln.

0,9207 Grm. entwickelten mit Natronlauge eine Ammoniakmenge, welche 3,4 CC. Normalachwefelsäure sättigte.

|                 | Berechnet | Gefunden |
|-----------------|-----------|----------|
| NH <sub>4</sub> | 6,60      | 6,65.    |

Das Silbersalz  $C_6H_2(NO_2)_2OAg \cdot CO_2C_2H_5$  läßt sich, wie sich indessen zeigte, aus dem Ammoniaksalz durch Zersetzung mit Silberlösung nicht rein erhalten, sondern nur durch Absättigung des Aethers mit kohlensaurem Silber oder mit Silberoxyd. Sowohl der Aether als das Silberoxyd müssen in den berechneten Mengen fein abgeschlämmt und mit einer großen Quantität Wasser, Anfangs ganz gelinde, nicht bis zum Schmelzen des Aethers, unter häufigem Umschütteln erwärmt werden. Aus der zuletzt fast zum Sieden erhitzten und heiß filtrirten Lösung scheidet sich das Silbersalz in orangefarbenen feinen Nadeln oder auch in gelben Kügelchen aus; beide zeigen gleiche Zusammensetzung:

1. 0,4630 Grm. orangefarbenes Salz bei 80 bis 90° getrocknet gaben 0,1832 Chlorsilber.
2. 0,5100 Grm. desselben Salzes von einer anderen Darstellung gaben 0,2002 Chlorsilber.
3. 0,5680 Grm. gelbes Salz auf dem Wasserbade getrocknet gaben 0,2190 Chlorsilber.
4. 0,1790 Grm. mit kohlensaurem Silber dargestellt gaben 0,0690 Chlorsilber.



|    | Berechnet | Gefunden |       |       |       |
|----|-----------|----------|-------|-------|-------|
|    |           | 1.       | 2.    | 3.    | 4.    |
| Ag | 29,75     | 29,80    | 29,55 | 29,02 | 29,02 |

Versäumt man bei der Darstellung des Silbersalzes die angegebenen Vorsichtsmafsregeln, so erstarrt meistens die erhaltene Lösung zu einer vollständigen Gelatine. Dieselbe merkwürdige Eigenschaft zeigen, wie ich mich überzeugete, verdünnte Lösungen vor dinitrosalicylsaurem Silber, während sich aus concentrirteren das Salz in hübschen Krystallen abscheidet.

3. *Dinitrosalicylsäure-Methyläthyläther*,  $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 \cdot CO_2C_2H_5$ .

Die Zersetzung des beschriebenen Silbersalzes mit Jodmethyl geschieht am Besten ohne Zusatz irgend eines Lösungsmittels. Der so erhaltene Aether ist gleichwohl stets von einer Verunreinigung begleitet, die sich nur schwierig durch wiederholte Krystallisation aus sehr diluirter alkoholischer Lösung entfernen läfst. Aus irgend concentrirter alkoholischer Lösung scheidet er sich stets als Oel aus, auch verdünntere krystallisiren schwierig von selbst, leicht jedoch beim Hineinwerfen eines kleinen Krystalls desselben oder auch des folgenden (Diäthyl-)Aethers. Beide sind daher wahrscheinlich isomorph.

Der Dinitrosalicylsäure-Methyläthyläther bildet grofse, dünne, farblose, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt  $47^0$ . Die zahlreichen Analysen ergaben im Mittel 1 pC. Kohlenstoff zu wenig.

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 44,45     | 43,47                 |
| H | 3,70      | 3,84.                 |

Durch Zersetzung mit Ammoniak wurde einerseits ein sehr schön aussehender Dinitroanthranilsäureäther vom Schmelzpunkt  $136^0$ , der aber bei der Analyse gleichwohl unrichtige Zahlen gab, andererseits eine Säure von den Eigenschaften der Dinitroanthranilsäure erhalten.



4. Dinitrosalicylsäure-Diäthyläther,  $C_6H_2(NO_2)_2OC_2H_5.CO_2C_2H_5$ .

Durch Zersetzung des vorhin beschriebenen Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Scheidet sich aus concentrirter alkoholischer Lösung als Oel, aus verdünnter in flachen prismatischen Krystallen ohne deutliche Endflächen aus. Schmelzpunkt  $49^\circ$ .

Die Form der nur die Flächen p und b zeigenden, nebenstehend im Durchschnitt gezeichneten Krystalle konnte nicht genauer bestimmt werden, scheint jedoch zu der der beiden oben sub 1 und 2 Methylätherarten in einer nahen Beziehung zu stehen. Eine annähernde Messung ergab nämlich:



$$p : p \text{ an } a = 126^\circ$$

$$p : b = 117^\circ$$

während dort  $\frac{3}{2}p : \frac{3}{2}p = 126^\circ 55'$  sein würde.

Die untereinander gut übereinstimmenden Analysen ergaben 1,5 pC. Kohlenstoff zu wenig und auch zu wenig Wasserstoff.

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 46,48     | 44,91                 |
| H | 4,28      | 4,11.                 |

Der durch Zersetzung mit Ammoniak erhaltene Dinitroanthranilsäureäther war schön krystallisirt und schmolz bei  $135$  bis  $136^\circ$ , gab aber bei der Analyse wiederum abweichende Zahlen. Das Mittel aus sämtlichen Analysen dieses Aethers war:

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 42,35     | 40,87                 |
| H | 3,53      | 3,63.                 |

Die aus der ammoniakalischen Lösung abgeschiedene Säure zeigte nach der Reinigung die Eigenschaften der oben beschriebenen Dinitroanthranilsäure.



Ein bemerkenswerthes Resultat der obigen Versuche ist, daß in allen Fällen die im Benzolkern befindliche Gruppe  $\text{OCH}_3$  oder  $\text{OC}_2\text{H}_5$  weit leichter von Ammoniak angegriffen wurde, als die in der Carboxylgruppe befindliche und daß, soweit eine Einwirkung auf die letztere stattfand, nie das entsprechende Amid  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ , sondern stets das Ammoniaksalz  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4$  gebildet wurde, ganz eben so wie ich es für den Diäthyläther der Dinitroparaoxybenzoësäure angegeben habe.

## II. Mononitroverbindungen.

### *Nitroanissäure. Nitroparamidobenzoësäure.*

Von Mononitroverbindungen habe ich nur eine, die Mononitroanissäure, der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen. Sie verhält sich gegen dasselbe eben so wie Dinitranissäure, d. h. die Gruppe  $\text{OCH}_3$  wird durch  $\text{NH}_2$  ersetzt; aber die Reaction erfolgte nicht bei gewöhnlicher Temperatur, langsam und schwierig bei  $100^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren und ist erst bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa  $140$  bis  $160^\circ$  vollständig.

Die erforderliche Nitranissäure wurde aus Anisöl nach dem gewöhnlichen Verfahren bereitet und durch Umkrystallisiren des Natronsalzes gereinigt. Ich habe zu den ersten Versuchen, wie sich von selbst versteht, völlig reine Nitranissäure angewendet und will daher ihre Eigenschaften kurz angeben. Später zeigte es sich, daß man auch von minder reinem Material ausgehen kann, da die entstehende Amidosäure sich durch Umkrystallisiren ihres Ammoniaksalzes leicht reinigen läßt.

Die *Nitroanissäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OCH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , bildet, aus viel Alkohol langsam krystallisirt, grofse dicke glänzende Krystalle von blafs gelblicher Farbe und  $187^\circ$  Schmelzpunkt. Ihre Reinheit ergab sich aus folgender Analyse :



1. 0,2353 Grm. gaben 0,4208 Kohlensäure und 0,0776 Wasser.
2. 0,3290 Grm. gaben 20,8 CC. Stickstoff bei 20° und 765 MM. Druck.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 48,78     | 48,77    |
| H | 3,55      | 3,66     |
| N | 7,11      | 7,27.    |

*Zersetzung der Nitranissäure durch Ammoniak.* — Wie erwähnt wirkt gewöhnliches wässriges Ammoniak (0,92 bis 0,93 spec. Gew.) selbst bei 100° nur unvollständig auf Nitranissäure ein. Die Säure wurde daher beiläufig in Quantitäten bis je 6 Grm., mit Ammoniak von angegebener Concentration in zugeschmolzenen Röhren 3 bis 4 Stunden auf 140 bis 170° erhitzt, bei welcher Temperatur vollständige Zersetzung eintritt. Es wurden so im Ganzen etwas über 60 Grm. Säure und 140 Grm. (unreines) Natronsalz verarbeitet, welches man direct statt der freien Säure anwenden kann.

Der intensiv braunroth gefärbte Röhreninhalt erstarrte bei den mit freier Säure beschickten Röhren sofort beim Ausgießen zu einer Masse von rothen Krystallblättchen von nitroparamidobenzoësaurem Ammoniak. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter jeweiligem Zusatz von Ammoniak, weil reines Wasser das Salz ein wenig zersetzt, wurde dasselbe in schön gelbrothen flachen glänzenden Nadeln erhalten. Aus der Mutterlauge ließen sich leicht noch weitere Quantitäten des Ammoniaksalzes gewinnen und durch Umkrystallisiren reinigen. Der Inhalt der mit nitranissaurem Natron beschickten Röhren wurde nach dem Verjagen des Ammoniaks sogleich durch Salzsäure gefällt, die Fällung in Ammoniak gelöst und das Ammoniaksalz wie oben gereinigt. Die heiße Lösung des reinen Ammoniaksalzes wurde mit Salzsäure gefällt, die Fällung ausgewaschen, getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.



*Nitroparamidobenzoësäure* \*),  $C_6H_3(NO_2)NH_2 \cdot CO_2H$  bildet, aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch eine Säure gefällt, einen intensiv gelben Niederschlag, aus Alkohol krystallisirt röthlichgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche am Geißler'schen Thermometer bei  $284^\circ$  schmolzen. Die Säure löst sich schwer in siedendem, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Wasser. Lufttrocken verliert sie bei  $100^\circ$  nichts an Gewicht.

1. 0,2272 Grm. gaben 0,3890 Kohlensäure und 0,0774 Wasser.

2. 0,2268 Grm. gaben 31,7 CC. Stickstoff bei  $19^\circ$  und 762,5 MM. Druck.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 46,15     | 46,69    |
| H | 3,30      | 3,78     |
| N | 15,38     | 16,09.   |

*Nitroparamidobenzoësaures Kali*,  $C_6H_3(NO_2)NH_2 \cdot CO_2K + H_2O$ . — Durch Absättigen der in heissem Wasser suspendirten Säure mit der berechneten Menge von  $KHCO_3$  erhalten. Orangefarbene Prismen.

0,4670 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei  $100^\circ$  nur einige Mgrm. an Gewicht, bei  $140^\circ$  0,0357. Der Rückstand gab 0,1437 Chlorkalium.

|                  | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|----------|
| K                | 16,48     | 16,49    |
| H <sub>2</sub> O | 7,56      | 7,81.    |

*Nitroparamidobenzoësaures Ammoniak*. — Ist schon bei der Darstellung der Säure beschrieben.

*Nitroparamidobenzoësaurer Baryt*,  $[C_6H_3(NO_2)NH_2CO_2]_2Ba + 5H_2O$ . — Durch Kochen der Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Baryt dargestellt. Aus der heissen Lösung schied sich das Salz in orangefarbenen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen aus. Es wurde lufttrocken analysirt.

\*) Dieser Name kommt der Säure zu, weil die Anissäure in die Parareihe gehört.



1. 0,1130 Grm. gaben geglüht (wobei es sich außerordentlich aufbläht), mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und nochmals geglüht 0,0378 BaCO<sub>3</sub>.
2. 0,8400 Grm. verloren bei 190° 0,1270 Wasser, der Rückstand gab gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt 0,2836 kohlensauen Baryt.

|                  | Berechnet | Gefunden |        |
|------------------|-----------|----------|--------|
|                  |           | 1.       | 2.     |
| Ba               | 23,26     | 23,26    | 23,48  |
| H <sub>2</sub> O | 15,28     | —        | 15,12. |

Wie aus den Eigenschaften der oben beschriebenen Säure hervorgeht, ist sie mit der seit dem Erscheinen meiner ersten Publikation hierüber \*) von Griefs \*\*) beschriebenen *Nitroamidodracylsäure*, wie auch Griefs schon vermuthet, identisch. Noch zweifelloser ergibt sich dies aus ihren sogleich zu besprechenden Zersetzungen; auf die Constitution der Säure und ihrer Isomeren komme ich weiter unten zurück.

### 1. Zersetzung durch Alkalien.

Erst durch sehr anhaltendes Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge wird die Nitroparamidobenzoësäure unter Entwicklung von Ammoniak nach der Gleichung

$C_6H_5(NO_2)NH_2 \cdot CO_2H + KOH = C_6H_5(NO_2)OK \cdot CO_2H + NH_3$   
 zersetzt. Die durch Salzsäure abgeschiedene *Nitroparaoxybenzoësäure* bildet feine farblose, bei 180 bis 185° schmelzende Nadeln. Sie ist also mit der von Griefs \*\*) als *Oxy-nitrodracylsäure* bezeichneten Säure identisch.

### 2. Reduction der Nitroparamidobenzoësäure.

Einige Zeit vor der Beschreibung der vorhin erwähnten, durch Kochen der Dinitrouramidodracylsäure mit Wasser er-

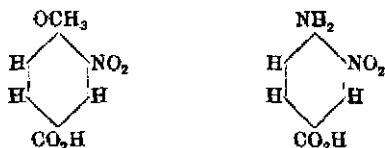
\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 722.

\*\*) Daselbst **5**, 855.



haltenen Nitroamidodracylsäure hatte Griefs \*) drei isomere, als  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -Nitroamidobenzoëssäure bezeichnete und durch Kochen drei isomerer Dinitrouramidobenzoëssäuren mit Wasser erhaltene Säuren beschrieben, welche bei der Reduction drei isomere  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -Diamidobenzoëssäuren gaben. Eine der letzteren ( $\alpha$ ) gab bei der trockenen Destillation das bei  $140^\circ$  schmelzende Phenylendiamin, die beiden anderen ein und dasselbe und zwar neue, bei  $99^\circ$  schmelzende Phenylendiamin. V. Meyer und C. Wurster haben zuerst darauf aufmerksam gemacht \*\*), daß sich aus der letzteren Thatsache die 1, 2 Stellung des Griefs'schen (bei  $99^\circ$  schmelzenden) Phenylendiamins ergebe, wenn man die Amidobenzoëssäure als 1, 3 Derivat ansehe, und auch einen experimentellen Beweis hierfür geliefert, welcher jedoch eine weitere theoretische Annahme zur Voraussetzung hat. Da die genannten Forscher ihre Schlusfolgerung bereits in diesen Annalen 171, 62 mitgetheilt haben, so kann ich hier darauf verweisen.

Mir war die erwähnte Schlusfolgerung beim Lesen der Griefs'schen Arbeit ebenfalls sofort klar geworden und da ich aus theoretischen Gründen die nähere Formel der Nitranissäure und der aus ihr entstehenden Nitroparamidobenzoëssäure durch die Benzol-Schemata



versinnlichen zu können glaubte, so mußte sich, die Richtigkeit meiner Vorstellung vorausgesetzt, die obenerwähnte Schlusfolgerung dadurch prüfen lassen, daß man einmal (nach Reduction der Nitrogruppe) das  $\text{CO}_2\text{H}$  und ein andermal das

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 192.

\*\*) Daselbst 5, 635.



$\text{NH}_2$  aus der Nitroparamidobenzoësäure entfernte; es mußte dann einerseits das Phenylendiamin von G r i e f s , andererseits die gewöhnliche (Fittig's Meta-) Nitrobenzoësäure entstehen; außerdem mußte die Untersuchung der durch Reduction der Nitrogruppe zunächst erhaltenen Diamidobenzoësäure, d. h. ihre Identificirung mit  $\beta$  oder  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure (G r i e f s), Aufschluß über die Constitution dieser Säuren und ihrer Isomeren geben.

Der Versuch bestätigte meine Voraussetzungen vollkommen.

Nitroparamidobenzoësäure wird beim Erwärmen mit der berechneten Menge Zinn (2 Theile) und Salzsäure leicht reducirt. Gewöhnlich schon vor Beendigung der Reduction schied sich eine schwer lösliche Substanz (Zinndoppelsalz?) aus, welche nach vollendeter Reaction durch Wasserzusatz und Erwärmen wieder gelöst wurde. -Dann wurde stark verdünnt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat unter lebhaftem Kochen eingedampft. Das so erhaltene Chlorid bildete prismatische Nadeln von gewöhnlich schwach röthlicher Farbe. Die freie Säure wurde aus der concentrirten Lösung desselben durch eine concentrirte Lösung von essigsauerm Natron gefällt und hierbei sogleich krystallinisch erhalten. Da die Säure im Verhalten mit der  $\beta$ -Diamidobenzoësäure von G r i e f s übereinstimmt, so bezeichne ich sie im Folgenden als solche:

$\beta$ -Diamidobenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ . — Farblose oder schwach röthliche Blättchen, am G e i f s l e r'schen Thermometer bei  $211^\circ$  unter Dunkelfärbung und beginnender Zersetzung schmelzend. In heißem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem wenig löslich.

0,2037 Grm. gaben 0,4100 Kohlensäure und 0,1089 Wasser.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 55,26     | 54,89    |
| H | 5,26      | 5,67.    |



Bei der trockenen Destillation spaltet sich die Säure in Kohlensäure und das unten beschriebene Phenylendiamin.

*Salzsaure  $\beta$ -Diamidobenzoësäure*,  $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H \cdot HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$ . — Meist schwach röthlich gefärbte Nadeln. Zur Analyse diente ein direct durch Reduction der Nitrosäure erhaltenes Präparat.

1,1668 Grm. lufttrocken verloren bei 100 bis 140° im Wasserstoffstrom 0,1400 Wasser.

|        | Berechnet | Gefunden |
|--------|-----------|----------|
| $H_2O$ | 12,51     | 11,99.   |

0,8755 Grm. bei 140° getrocknet gaben direct gefällt 0,2878 Chlorsilber.

|    | Berechnet<br>(wasserfrei) | Gefunden |
|----|---------------------------|----------|
| Cl | 18,88                     | 18,95.   |

Mit gebranntem Kalk destillirt giebt diese Verbindung ebenfalls das erwähnte Phenylendiamin.

*Schwefels.  $\beta$ -Diamidobenzoësäure*,  $[C_6H_3(NH_2)_2CO_2H]_2H_2SO_4$ . — Scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung in glänzenden farblosen Blättchen aus. Wasserfrei.

1. 0,2288 Grm. gaben 0,3520 Kohlensäure und 0,1000 Wasser.

2. 0,2182 Grm. gaben 0,1293 schwefelsauren Baryt.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 41,79     | 41,96    |
| H | 4,48      | 4,85     |
| S | 7,96      | 8,14.    |

*Phenylendiamin aus  $\beta$ -Diamidobenzoësäure*. — Sowohl bei der trockenen Destillation der  $\beta$ -Diamidobenzoësäure als auch bei der Destillation ihres salzsauren Salzes mit Kalk erhält man eine Base von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des von Griefs entdeckten Phenylendiamins. Für die Destillation der freien Säure empfiehlt sich der Zusatz von Glaspulver; es wurden so bis 85 pC. der berechneten Menge an Phenylendiamin gewonnen. Dasselbe bildete nach nochmaliger Destillation eine fast farblose krystallinische Masse, welche genau bei 99° schmolz. Durch Sublimation wurde es in selbst



nach Monaten völlig farblosen glänzenden quadratischen, ebenfalls bei 99° schmelzenden Blättchen erhalten. Der Siedepunkt, zu dessen Bestimmung nur etwa 4 Grm. zu Gebote standen, lag an einem Geißler'schen, bis 130° im Dampf befindlichen Thermometer etwas über 250° (Grieffs giebt 252° an). Auch die übrigen Eigenschaften der Base, insbesondere ihr Verhalten gegen Platinchlorid und Eisenchlorid, waren die von Grieffs angegebenen. Die Analyse ergab mit der Formel  $C_6H_4(NH_2)_2$  stimmende Zahlen:

0,2004 Grm. gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,1406 Wasser.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 66,67     | 66,48    |
| H | 7,41      | 7,79.    |

Da das 'Grieffs'sche Phenylendiamin mit großer Wahrscheinlichkeit die Amidogruppen in benachbarter Lage enthält, so schlage ich den Namen *Orthophenylendiamin* (Orthodiamidobenzol) für dasselbe vor.

*Salzsaures Orthophenylendiamin*,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2 HCl$ . — Scheidet sich aus der concentrirten Lösung in prismatischen Krystallen aus, welche zur Analyse mit Salzsäure gewaschen und längere Zeit über Kalk gestellt wurden.

1,1094 Grm. verloren bei 100 bis 140° im Wasserstoffstrom nur 0,004. Das Salz ist also wasserfrei.

0,1665 Grm. bei 140° getrocknet gaben direct gefällt 0,2646 Chlorsilber.

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 39,23     | 39,29.   |

*Schwefelsaures Orthophenylendiamin*,  $C_6H_4N_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . — Scheidet sich aus seiner warmen wässerigen Lösung beim Erkalten in farblosen glänzenden rhombischen Tafeln aus, welche bei 100°, sowie bei längerem Stehen im Exsiccator ihr Krystallwasser verlieren und trübe werden. Die Analyse bestätigte die Formel von Grieffs.

1. 0,4524 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,0525 und gaben 0,4500 schwefelsauren Baryt.



2. 0,8018 Grm. verloren in sechs Tagen über Schwefelsäure 0,0906 = 11,30 pC., dann bei 105° noch 0,0028, im Ganzen also 0,0934 = 11,65 pC. und gaben 0,8079 schwefelsauren Baryt.

|                  | Berechnet | Gefunden |                  |
|------------------|-----------|----------|------------------|
|                  |           | 1.       | 2.               |
| S                | 13,73     | 13,66    | 13,84            |
| H <sub>2</sub> O | 11,59     | 11,60    | 11,30 bis 11,65. |

Es wurde schon erwähnt, dass sich das oben beschriebene Phenylendiamin auch gegen Eisenchlorid wie das von Griefs entdeckte verhielt, d. h. mit demselben einen aus feinen rothen Nadeln bestehenden Niederschlag gab. Aus verdünnten Lösungen erhält man gröfsere, schön rubinrothe Nadeln. Dieselben sind das Chlorid einer Base, für welche Griefs die Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}N_4$  vermuthet; mir schien es wahrscheinlicher, dass dieselbe ein Imid des Benzols von der Formel  $C_6H_4(NH)_2$  darstelle, die Analyse bestätigte indessen die Formel von Griefs.

1. 0,2108 Grm. der aus der heifsen wässerigen Lösung des Chlorids durch Ammoniak gefällten, nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelten, ausgewaschenen und über Schwefelsäure zuletzt bei 100° getrockneten Base gaben 0,5240 Kohlensäure und 0,0925 Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0035 = 1,66 pC. röthlich gefärbter Asche (Eisenoxyd), welche bei der Berechnung (auch der folgenden Bestimmung) in Abzug gebracht sind.
2. 0,1395 Grm. gaben 29,2 CC. Stickstoff bei 10° und und 772,2 MM. Druck.

|   | Berechnet<br>für $C_{12}H_{10}N_4$ | Gefunden |       |
|---|------------------------------------|----------|-------|
|   |                                    | 1.       | 2.    |
| C | 68,57                              | 68,94    | —     |
| H | 4,76                               | 4,96     | —     |
| N | 26,67                              | —        | 25,91 |
|   | 100,00.                            |          |       |

Auf die Analyse des Chlorids sowie eines salpetersauren Silberdoppelsalzes gehe ich, um dem Entdecker der interessanten Base nicht vorzugreifen, hier nicht näher ein.



### 3. Umwandlung der Nitroparamidobenzoësäure in Nitrobenzoësäure.

Die directe Umwandlung der Nitroparamidobenzoësäure in Nitrobenzoësäure durch Behandlung mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol in der Wärme gelang mir nicht, trotzdem die Versuche in jeder erdenklichen Weise abgeändert wurden. Es wurde in den meisten Fällen ein Oel oder eine halbflüssige Masse vom Geruch des Nitrobenzoësäureäthers erhalten, welche sich zum gröfsern oder geringern Theil in verdünntem Ammoniak löste. Der unlösliche Theil zeigte ebenfalls den Geruch des Nitrobenzoëäthers und wurde auch einmal durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden gelben Tafeln erhalten, welche das äufsere Ansehen und den Schmelzpunkt (40°) des Metanitrobenzoësäureäthers besaßen.

Aus der ammoniakalischen, mit Kohle möglichst entfärbten Lösung wurde durch Salzsäure eine Säure gefällt, deren beim Umkrystallisiren sehr wechselnder und zwischen 110 und 150° schwankender Schmelzpunkt auf bedeutende Verunreinigungen hinwies. Sie wurde von Zinn und Salzsäure nur zum kleinsten Theile angegriffen (aus der zinnhaltigen Lösung wurde durch Fällen mit Schwefelwasserstoff u. s. w. nicht Amidobenzoësäure, sondern eine geringe Menge Diamidobenzoësäure erhalten, es war also keine Nitrobenzoësäure, sondern nur unveränderte Nitroamidobenzoësäure vorhanden gewesen). Nach vielen vergeblichen Versuchen, die Säure zu reinigen, wurde endlich in ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen ein Mittel hierzu gefunden. Das Destillat wurde unter Ammoniakzusatz concentrirt, dann durch Salzsäure gefällt und hierbei eine Säure in feinen farblosen Nadeln erhalten, die bei 150° schmolzen, sich frei von Stickstoff, dagegen chlorhaltig erwiesen und bei der Analyse Zahlen gaben, die mit der Zusammensetzung der *Monochlorbenzoësäure* genügend harmoniren. Die Verbrennung wurde ausgeführt, bevor der Chlor-



gehalt erkannt war und gab daher nur ein annäherndes Resultat :

1. 0,1900 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,3661 Kohlensäure und 0,0639 Wasser.
2. 0,2063 Grm. aus heissem Wasser umkrystallisirt gaben mit Kalk verbrannt 0,1848 Chlorsilber.

|    | Berechnet<br>für $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CO_2H$ | Gefunden |       |
|----|------------------------------------------------|----------|-------|
|    |                                                | 1.       | 2.    |
| C  | 53,87                                          | 52,55    | —     |
| H  | 3,19                                           | 3,74     | —     |
| Cl | 22,68                                          | —        | 22,16 |

Eine befriedigende Erklärung für die unter den obwaltenden Umständen etwas räthselhafte Entstehung der Monochlorbenzoësäure bin ich zur Zeit nicht im Stande zu geben \*).

\*) Der Fall erinnert an die von mir beobachtete Bildung von Trichlorbenzoësäure aus Chrysanissäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Während aber dort das Chlor der Salzsäure entstammt, war ich hier über die Quelle des Chlors lange im Zweifel. Schliesslich habe ich sie in dem Umstande gefunden, daß die angewandte salpetrige Säure (mit Hülfe von arseniger Säure dargestellt) durch Chlorcalcium getrocknet worden war. Gewöhnliches poröses Chlorcalcium wird nämlich von gasförmiger salpetriger Säure stark angegriffen; es zerfällt unter Entwicklung von Gasbläschen und in einer vorgelegten Silberlösung bewirken wenige Blasen des über Chlorcalcium geleiteten Gases einen dicken Niederschlag von Chlorsilber. Man darf also zur Darstellung eines chlorefreien Gases nicht, wie es in den Lehrbüchern vorgeschrieben wird, eine (gar mehrere Fuß lange!) Chlorcalciumröhre anwenden. Für das Condensationsproduct der aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten Dämpfe hat, wie ich später bemerkte, schon Hasenbach angegeben (Journal für prakt. Chemie [2] 4, 1), daß es durch Chlorcalcium chlorhaltig werde. Daß das Chlorcalcium wirklich die Quelle des Chlors ist, wird auch durch meine im zweiten Theil dieser Arbeit zu besprechenden, ebenfalls schon vor längerer Zeit angestellten Versuche zur Ueberführung von Dinitranilin in Dinitrobenzol bewiesen, welche bei Anwendung durch Chlorcalcium getrockneter salpetriger Säure chlorhaltige Producte gaben.

In welcher Form man sich das Chlor in so getrockneter salpetriger Säure, ob etwa als  $NOCl$  oder  $NO_2Cl$  und wie man sich



Das gewünschte Resultat wurde erhalten, als zuerst die Diazoverbindung dargestellt und diese dann durch Kochen mit Alkohol zersetzt wurde.

*Nitroparadiazobenzoësäure*,  $C_6H_3(NO_2)N_2 \cdot CO_2$ . Trägt man Nitroparamidobenzoësäure in kalten, mit salpetriger Säure nahezu gesättigten absoluten Alkohol ein, so verwandelt sie sich bald, etwa im Laufe eines Tages, in kleine hellgelbe Blättchen von Nitrodiazobenzoësäure. Dieselben wurden mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft, zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Die Säure ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und explodirt beim Erhitzen sowie durch Schlag mit Heftigkeit. Mit viel Kupferoxyd gemischt liefs sie sich jedoch verbrennen.

0,1917 Grm. gaben 36,7 CC. Stickstoff bei 21,25° und 754,5 MM. Druck.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 21,76     | 21,59.   |

Die Nitrodiazobenzoësäure wird beim Kochen mit Alkohol leicht zersetzt. Zur Isolirung der entstandenen Nitrobenzoësäure erwies es sich am zweckmäfsigsten, den Alkohol bis auf einen kleinen Rest in gelinder Wärme zu verjagen und den Rückstand mit Wasser auszukochen; die beim Erkalten des Filtrats ausgeschiedene Nitrobenzoësäure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Anwendung reiner Knochenkohle gereinigt.

*Nitrobenzoësäure aus Nitranissäure.* — Kleine, fast

wiederum bei letzterer Annahme die Einwirkung dieser Verbindungen in unserem Fall (in welchem das Chlor an Stelle der Nitrogruppe getreten war, wie aus der Bildung von *Metachlorbenzoësäure* folgt; vgl. weiter unten) zu denken hat, muß ich einstweilen dahingestellt sein lassen. Die wenigen über die Einwirkung von NOCl resp. NOBr auf organische Verbindungen vorliegenden Angaben (L. de Koninck, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 122 und Bunge ebendasselbst 4, 289) geben hierüber keinen Aufschluß.



farblose Nadeln, bei  $140^{\circ}$  schmelzend (am Geißler'schen Th.; Nitrobenzoësäure aus Benzoësäure schmolz nach 10maligem Umkrystallisiren aus Wasser an demselben Thermometer bei  $141^{\circ}$ ). Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:

0,2085 Grm. gaben 0,3258 Kohlensäure und 0,0666 Wasser.

|   | Berechnet               |          |
|---|-------------------------|----------|
|   | für $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ | Gefunden |
| C | 50,30                   | 50,45    |
| H | 3,00                    | 3,55.    |

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Da die Säure nach ihrem Schmelzpunkt auch Orthonitrobenzoësäure \*) [Metanitrobenzoësäure, Beilstein u. Kuhlberg \*\*)] sein konnte, so wurden zu ihrer Identificirung noch folgende Versuche angestellt.

1. *Löslichkeitsbestimmung.* — 10,147 Grm. einer bei  $22^{\circ},5$  gesättigten wässrigen Lösung der Säure hinterließen 0,0254 Rückstand. Hiernach lösen 100 Theile Wasser etwa 0,25 Theile der Säure. Diefs stimmt mit den Angaben über die Löslichkeit der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure, während sich von der isomeren 0,611 Theile in 100 Theilen Wasser lösen.

2. *Barytsalz.* — Dasselbe bildete glänzende flache Nadeln. Die gesättigte wässrige Lösung blieb auf Zusatz von Salpetersäure klar (Unterschied von Orthonitrobenzoësäure). Die Analyse ergab ein mit der Formel



übereinstimmendes Resultat.

0,2186 Grm. lufttrocken verloren bei  $160^{\circ}$  0,0290 und gaben 0,0797 kohlensauen Baryt.

|        | Berechnet | Gefunden |
|--------|-----------|----------|
| Ba     | 25,82     | 25,36    |
| $H_2O$ | 13,81     | 13,27.   |

\*) Hier und im Folgenden im Sinne der Fittig'schen Nomenclatur.

\*\*) Diese Annalen 163, 134.



Die Formel des orthonitrobenzoësauren Baryums ist dagegen



3. *Aethyläther*. — Dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, Fällern mit Wasser, Waschen mit verdünntem Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol. Er bildete glänzende, bei 40° schmelzende Täfelchen (Orthonitrobenzoëäther schmilzt bei 30°, Metanitrobenzoëäther bei 41°).

4. *Amid*. — Das Amid der Säure, aus letzterer durch Erwärmen mit  $\text{PCl}_5$ , Verjagen des  $\text{POCl}_3$ , Zersetzen des Rückstandes mit wässerigem Ammoniak, Auswaschen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser dargestellt, bildete lange feine glänzende, bei 139 bis 140° schmelzende Nadeln (das Amid der Orthosäure schmilzt bei 167°, das der Metasäure bei 141°).

5. *Amidobenzoësäure*. — Aus der Nitrobenzoësäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Sie schmolz bei 172°. Dieß ist der Schmelzpunkt der Metaamidobenzoësäure (nicht 165°, wie man noch hie und da angegeben findet). Die kochende wässerige Lösung, durch zugetropfte wässerige Lösung von salpetriger Säure zersetzt und concentrirt, gab an Aether eine Säure ab, welche durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde (Unterschied von Salicylsäure).

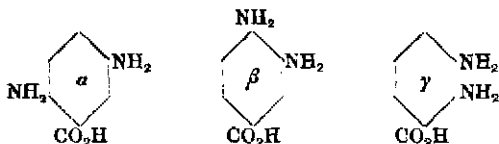
Durch vorstehend beschriebene Eigenschaften ist die aus Nitranissäure erhaltene Nitrobenzoësäure hinreichend als gewöhnliche (*Meta*-)Nitrobenzoësäure charakterisirt.

#### 4. *Schlussfolgerungen*.

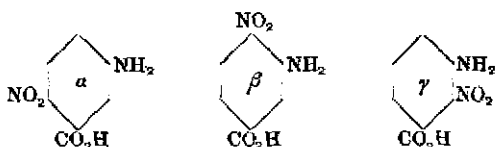
Sieht man mit V. Meyer die 1,3 Stellung der Metaderivate der Benzoësäure als erwiesen an, so folgt aus den in den vorigen Abschnitten mitgetheilten Thatsachen unmittelbar, daß das Griess'sche Phenylendiamin die 1,2 Stellung besitzt. Vergegenwärtigt man sich ferner, daß die aus Nitranissäure



erhaltene Diamidobenzoësäure mit der  $\beta$ -Diamidobenzoësäure von Griefs identisch ist, dafs diese, sowie die  $\gamma$ -Säure das bei  $99^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin, die  $\alpha$ -Diamidobenzoësäure dagegen das bei  $140^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin \*) giebt, so kommt man auf Grund der Kekulé'schen Benzolformel zu folgenden Formeln für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure :



Die entsprechenden Nitroamidobenzoësäuren von Griefs sind dann :



während der Nitroamidodracylsäure und der damit identischen Säure aus Nitranissäure die schon weiter oben muthmafslich gegebene Formel zukommt.

Es existiren noch zwei andere isomere Diamidobenzoësäuren. Die eine, schon seit längerer Zeit bekannt, entsteht durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure, die andere durch Reduction der aus Dinitrotoluol zu erhaltenden Dinitrobenzoësäure. Beide geben bei trockener Destillation mit Baryt nach Wurster und Ambühl \*\*) das bei  $63^{\circ}$

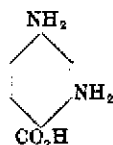
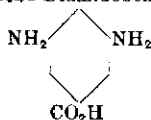
\*) Diesem und nicht dem aus Dinitrobenzol durch Reduction entstehenden kommt nach neueren Untersuchungen von C. Wurster (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1486 und 1542; **7**, 148 und 218) und mir (ebendasselbst **7**, 42 und 373) die Para-Stellung zu ; das Dinitrobenzol ist 1,3, wenn man dieselbe Stellung der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure zuschreibt.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 218.



schmelzende (bisherige Para-) Phenylendiamin. Berücksichtigt man noch, daß die gewöhnliche Dinitrobenzoësäure auch durch weiteres Nitriren der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure entsteht \*), so kommt man zu folgenden Formeln für diese vierte und fünfte Diamidobenzoësäure (und zu entsprechenden für die Nitrosäuren, aus denen sie entstehen):

Gewöhnliche Diamidobenzoësäure Diamidobenzoësäure aus Dinitrotoluol



Von den nach der Theorie von Kekulé möglichen Isomeren fehlt also nur noch eine (1, 2, 6; CO<sub>2</sub>H bei 1); alle hierhergehörigen, insbesondere auch die von Griefs beobachteten Thatsachen erklären sich nach dieser Theorie aufs Einfachste. Nichtsdestoweniger würde auch eine Betrachtung dieses Gegenstandes von einem andern Standpunkte aus nur erwünscht sein; vielleicht dürfen wir hoffen, daß Griefs, dem wir die Kenntniss eines großen Theils der betreffenden Thatsachen verdanken, seine wie es scheint abweichenden Ansichten (er vermuthet die Existenz von mindestens zwölf isomeren Diamidobenzoësäuren) demnächst veröffentlicht.

### III. Nitrofreie Verbindungen.

Ich werde im zweiten Theile der vorliegenden Arbeit zu zeigen haben, daß die hier besprochene Reaction, nämlich die Zersetzung der Aether nitrirter Phenole durch Ammoniak, bei gleicher Anzahl von Nitrogruppen im Molecül schwieriger erfolgt bei Abwesenheit der Carboxylgruppe, als bei gleichzeitiger Anwesenheit derselben, schwieriger also beispielsweise

\*) Tiemann u. Judson, Berichte der d. chem. Gesellschaft 2, 224; Muretow, Zeitschrift für Chemie u. s. w. f. 1870, 641.



bei Dinitranisol als bei Dinitranissäure. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Carboxylgruppe etwas zur Förderung der Zersetzung beiträgt, und ich hielt es daher nicht für überflüssig, noch einige Versuche mit Substanzen anzustellen, welche nur die letztere und keine Nitrogruppen enthalten. Mir dienten zu diesen Versuchen die drei isomeren Methoxybenzoëssäuren; bei keiner derselben liess sich jedoch die Entstehung der entsprechenden Amidobenzoëssäure nachweisen. Daher nur wenige Worte über diese Versuche.

Die Versuche wurden theils mit wässerigem, theils mit alkoholischem Ammoniak ausgeführt; als wässriges wurde in der Regel die käufliche Ammoniakflüssigkeit von 0,93 spec. Gew. angewendet, da bei stärkerem die Röhren (starke Verbrennungsröhren) fast immer explodirten.

#### 1. *Einwirkung von Ammoniak auf Anissäure.*

Bei Temperaturen unter 200° wird Anissäure von wässrigem Ammoniak kaum verändert. Selbst bei zehnstündigem Erhitzen auf 250° wurde in der Regel die Hälfte der Säure unverändert wieder erhalten. Der bei Untersuchung des Röhreninhalts eingeschlagene Gang war folgender: der Röhreninhalt wurde zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich unveränderte Anissäure ausschied; das Filtrat wurde stark concentrirt, mit festem kohlensaurem Natron alkalisch, dann mit Essigsäure wieder sauer gemacht und nun einige Zeit der Ruhe überlassen. In den meisten Fällen schied sich hierbei nichts aus, nur bei einem Versuch wurden kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Körnchen erhalten, welche unter Zusatz von Kohle in heissem Wasser gelöst aus der Lösung nach zwei Tagen in weissen, schief zugespitzten Nadeln anschossen. Sie schmolzen bei ungefähr 160°, gaben aber mit Kalium keine Reaction auf Stickstoff und waren trotz des nie-



drigen Schmelzpunktes wahrscheinlich *Paraoxybenzoësäure*, mit welcher sie im Aeußern übereinstimmten.

Bei Anwendung von *gesättigtem* Ammoniak gelang es nur einmal, den Versuch glücklich zu Ende zu führen. Die Temperatur war Tag über  $250^{\circ}$ , stieg aber zuletzt auf  $285^{\circ}$ . Der Röhreninhalt hinterliefs beim Verdampfen ein dunkles Oel vom Geruch des *Phenols*. Es löste sich in Kalilauge vollständig und wurde aus der Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure (wobei sich einige Nadeln von Anissäure abschieden) durch Schütteln mit Aether wieder erhalten. Proben des Aetherrückstandes gaben mit Eisenchlorid und mit Ammoniak und Chlorkalk die charakteristischen Reactionen. Der gröfsere Theil wurde in Ammoniak gelöst, mit Kohlensäure übersättigt, dann mit Aether geschüttelt, von demselben getrennt, stark concentrirt und angesäuert. Hierbei schied sich etwas unveränderte Anissäure ab (Schmelzpunkt  $176$  bis  $177^{\circ}$ ). — Die mit Aether erschöpfte salzsaure Lösung, welche die etwa gebildete Paramidobenzoësäure enthalten mußte, wurde zur Trockne verdampft, der gröfstentheils aus Chlorkalium bestehende Rückstand mit Alkohol ausgezogen (salzsaure Paramidobenzoësäure ist in Alkohol löslich), der Auszug verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit essigsaurem Natron versetzt. Es schied sich keine krystallinische Substanz ab, auch konnte durch Aether der Flüssigkeit nichts Merkliches entzogen werden.

Es war also keine Paramidobenzoësäure entstanden.

Eben so negativ war der Erfolg bei zehnstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $200^{\circ}$ . Die Röhre war nach dem Erkalten mit grofsen Krystallblättern erfüllt. Nachdem ihr Inhalt mit Wasser herausgespült und in gelinder Wärme eingedampft war, blieb beim Uebergiessen mit verdünntem Ammoniak ein anfangs flüssiger, später erstarrender und nun bei  $150$  bis  $155^{\circ}$  schmelzender, angenehm anisartig



riechender Rückstand von wahrscheinlich ätherartiger Natur zurück; in der ammoniakalischen Lösung konnte nur Anissäure nachgewiesen werden (Schmelzpunkt  $177^{\circ}$ ).

### 2. Einwirkung von Ammoniak auf Methoxybenzoësäure.

Wässriges Ammoniak liefs Methoxybenzoësäure bei zehnstündigem Erhitzen auf  $250^{\circ}$  zum grössten Theil unverändert. Die Untersuchung des Röhreninhalts geschah ählich wie bei der Anissäure. Ein Geruch nach Phenol wurde nicht wahrgenommen. Aus der essigsauren Lösung schied sich nichts aus, Aether entzog ihr jedoch eine nicht unerhebliche Menge einer nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salzsäure bei  $194^{\circ}$  schmelzenden krystallinischen, süßlich schmeckenden Substanz (*Oxybenzoësäure*). In der salzsäurehaltigen Mutterlauge konnte keine Amidobenzoësäure aufgefunden werden.

Bei zehnstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $200^{\circ}$  wurde analog der bei Anissäure gemachten Beobachtung ein in verdünntem Ammoniak unlöslicher, wohl ätherartiger Körper erhalten, welcher bei etwa  $120^{\circ}$  schmolz und ählich wie Gaultheriaöl roch. In der ammoniakalischen Lösung war nur Methoxybenzoësäure (Schmelzpunkt  $103^{\circ}$ ) aufzufinden.

### 3. Einwirkung von Ammoniak auf Methylsalicylsäure.

Bei zehnstündigem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf  $200^{\circ}$  wurde Methylsalicylsäure nicht angegriffen, sondern die ganze Menge wiedergewonnen. Bei  $250^{\circ}$  trat Einwirkung ein. Die Untersuchung des Röhreninhalts, ählich wie oben ausgeführt, ergab nur *Salicylsäure*, durch den Schmelzpunkt ( $153^{\circ}$ ) und die Eisenchloridreaction constatirt, und *Phenol*, durch den Geruch und die Reaction mit Chlorkalk und Ammoniak nachgewiesen; dagegen keine Anthranilsäure und auch keine unveränderte Methylsalicylsäure.



Die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks (wiederum bei 200°) unterschied sich von der auf die isomeren Säuren nur dadurch, daß hier deutliche Mengen von *Salicylsäure* (Schmelzpunkt 153°) gebildet waren. Außer derselben wurde nur noch eine geringe Menge eines ätherartigen Products erhalten. Anthranilsäure war *nicht* entstanden.

---

Die beabsichtigte Reaction, Ersetzung der Methoxylgruppe durch den Complex  $\text{NH}_2$ , war also in keinem Falle eingetreten, vielmehr (ohne auf die bei den einzelnen Isomeren beobachteten Verschiedenheiten hier Gewicht legen zu wollen) die entsprechende *Oxysäure*, mitunter (namentlich bei höherer Temperatur) *Phenol* und bei Einwirkung von *alkoholischem* Ammoniak außerdem die Bildung ätherartiger Körper beobachtet worden.

Königsberg i. P., Universitätslaboratorium,  
den 2. Mai 1874.

---

## Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper;

von Dr. *H. Schröder*.

(Eingelaufen den 20. Mai 1874.)

---

### II. *Isosterismus von $\text{NH}_3$ und $\text{NH}_4$ .*

3. *Topsoe* hat die Verbindung  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4 + 4\text{NH}_3$ ;  $m = 427,0$  dargestellt, und  $s = 2,854$  gemessen, womit  $v = 149,6$  ist. Das *Silberseleniat* für sich ist meines Wissens nicht beobachtet. Das *Silberchromat*  $= \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $m = 332$



habe ich jedoch mit großer Sorgfalt bestimmt. Es wurde dargestellt durch Fällen von neutralem Silbernitrat mit chromsaurer Kalilösung und Auskochen, bis das Wasser sich nicht mehr färbte. Tiefbraunes feines Pulver von  $s = 5,583$  bis  $s = 5,463$  i. M.  $s = 5,523$  Schröder und  $v = 60,1$ . Die Messung geschah unter Benzol; die Luftblasen wurden durch anhaltendes Rühren entfernt. Die von mir bestimmten Dichtigkeiten beziehen sich stets auf Wasser von  $4^{\circ}$  und die Wägungen sind auf den leeren Raum reducirt. (Pogg. Ann. **106**, 226 bis 240). Auf andere Weise wurde die gleiche Verbindung unter meiner Aufsicht von Hrn. Rettig dargestellt durch Auskochen von zweifach-chromsaurem Silberoxyd mit Wasser, bis nichts mehr gelöst wurde. Das so dargestellte Präparat hat bekanntlich ein anderes Aussehen, ist schön krystallinisch, im durchscheinenden Lichte roth, im reflectirten grün, nicht braun, wie die gefällte Substanz. Die Analyse ergab Hrn. Rettig, daß beide Präparate die reine Verbindung  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  waren. Ungeachtet ihres verschiedenen Aussehens haben jedoch beide Präparate völlig die gleiche Dichtigkeit. Das letztere gab mir  $s = 5,536$  und  $v = 60,0$ , also genau denselben Werth wie das erstere.

4. In 2 habe ich nachgewiesen, daß alle bis jetzt beobachteten entsprechenden Seleniate und Chromate isoster sind. Obwohl das Silberseleniat nicht bestimmt ist, kann hiernach sein Volum doch als bekannt und als gleich dem Chromat erachtet werden. Das Silberseleniat  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  hat ohne Zweifel das Volum  $v = 60,0$ .

5. Nun ist

$$\begin{array}{rcl} \text{Ag}_2\text{SeO}_4 + 4\text{NH}_3 & = & 150 \quad \text{Topsoe (in runder Zahl)} \\ \text{ab } \text{Ag}_2\text{SeO}_4 & = & 60 \quad (\text{vgl. 4}) \\ \text{bleibt Vol. } 4\text{NH}_3 & = & 90. \end{array}$$

Ich habe zunächst zu constatiren, daß die Volume der *Componenten*, wie sich dieß bei *allen* gut bestimmten Ver-



bindungen herausstellt (vgl. 1), in *einfachen Verhältnissen* stehen. Es ist Vol.  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  : Vol.  $4 \text{NH}_3$  = 60 : 90 = 2 : 3.

Ferner ergibt sich für  $\text{NH}_3$  das Vol.  $\frac{90}{4} = 22,5$ .

Es ist dies aber genau das Volum, mit welchem das *Ammonium* =  $\text{NH}_4$  im *Ammoniumsulfat* und vielen anderen Verbindungen enthalten ist, wie ich schon im 6. Suppl.-Bd. von Pogg. Ann. S. 83 richtig erkannt und nachgewiesen habe.

In der *Ammoniak*-verbindung des Seleniats haben daher 3 H das nämliche Volum, welches 4 H im *Ammonium* des *Sulfats* einnehmen.

Ähnliche das *Condensationsgesetz* bestätigende Beziehungen treten außerordentlich häufig auf.

### III. Isosterismus von $\text{CrO}_3$ und $\text{CrO}_4$ .

6. Im 6. Suppl.-Bd. von Pogg. Ann. S. 83 habe ich nachgewiesen, daß das *Kalium* im Sulfat und Carbonat mit dem Volum 18,1 = Volum Bleimetall =  $\frac{2}{5}$  Volum Kaliummetall enthalten ist. Da das *Chromat* dem Sulfat isomorph ist, so ist das Kalium auch im Chromat mit dem Volum 18,1 enthalten. Nun ist das Volum des Kaliumchromats ein scharf bestimmter Werth = 72,4 (vgl. 2). Man hat daher:

$$\begin{aligned} \text{K}_2\text{CrO}_4 &= 72,4 \\ \text{ab Vol. K}_2 &= \frac{36,2}{2} = 18,1 \\ \text{bleibt Vol. CrO}_4 &= 36,2. \end{aligned}$$

Ich constatiere zunächst wieder das *einfache Verhältniß der Componentenvolume*: die Volume von  $\text{K}_2$  und von  $\text{CrO}_4$  sind völlig gleich.

7. Für die freie *Chromsäure* =  $\text{CrO}_3$ ,  $m = 100$ , rhombisch, ist beobachtet:

für die reine krystallisirte  $s = 2,737$  Ehlers;  $v = 36,5$  } i. M.  $v = 36,0$ ,  
 " " " "  $s = 2,819$  Schafarik;  $v = 35,5$  }

Die freie *Chromsäure* =  $\text{CrO}_3$  ist daher *isoster mit der Complexion*  $\text{CrO}_4$  der rhombischen Chromate.



IV. Isosterismus von  $WO_3$  und  $WO_4$ .

8. Die *Wolframsäure* =  $WO_3$ ;  $m = 232$  ist dimorph beobachtet. Für die quadratische gelbe, die hier nicht in Betracht kommt, hat Zettnow das Volum 32,1 bis 32,4, Karsten  $v = 32,5$  beobachtet. Für die *rhombische* grüne, mit dem Wolframmineral nach Nordenskiöld von gleicher Form, ist gemessen:

$s = 6,302$  bis  $6,384$  Nordenskiöld; also  $v = 36,3$  bis  $36,8$ .

9. Für die quadratisch isomorphen Wolframate: Scheelit und Wolframbleierz ist beobachtet:

a. *Scheelit* = wolframsaurer Kalk =  $CaWO_4$ ;  $m = 288$ :

|                           |                         |            |                     |
|---------------------------|-------------------------|------------|---------------------|
| Von Catharinenburg;       | $s = 6,071$ Choubine;   | $v = 47,4$ | } i. M. v<br>= 47,6 |
| Von Neudorf b. Harzgerode | $s = 6,03$ Rammelsberg, | $v = 47,8$ |                     |
| Von Framont               | $s = 6,05$ Carriere;    | $v = 47,6$ |                     |
| Von Traversella           | $s = 6,02$ Bernoulli;   | $v = 47,8$ |                     |
| Künstliche Krystalle      | $s = 6,076$ Manrofs;    | $v = 47,4$ |                     |

Die Analyse ergab meistens die reine Verbindung. Das Volum des Scheelits ist daher sehr übereinstimmend beobachtet und genau bekannt.

b. *Wolframbleierz* =  $PbWO_4$ ;  $m = 455$ . Es ist nur kalkhaltig beobachtet. Das Wolframbleierz von Zinnwald ergab 1,34 pC. Kalk auf 45,99 pC. Bleioxyd; es ist also nahe  $CaWO_4 + 9 PbWO_4$ , wofür  $m = 4383$ . Kerndt bestimmte  $s = 8,103$  bis  $8,128$ , i. M.  $s = 8,115$ , womit  $v = 540,1$ . Zieht man ein Vol.  $CaWO_4 = 47,6$  ab, so bleibt für  $9 PbWO_4$  das Vol. 492,5 und für  $PbWO_4$  ergibt sich  $v = 54,7$ .

Scheelbleierz künstlich in quadratischen Pyramiden dargestellt hatte  $s = 8,235$  Manrofs;  $v = 55,2$ .

10. Für die rhombische Chromsäure =  $CrO_3$  ist beobachtet  $v = 36,5$  Ehlers.

Für die rhombische Wolframsäure =  $WO_3$  ist beobachtet  $v = 36,5$  Nordenskiöld.



Für das monokline Rothbleierz =  $\text{PbCrO}_4$  ist beobachtet  $v = 54$  bis  $55$  (vgl. 2).

Für das quadratische Wolframbleierz =  $\text{PbWO}_4$  ist beobachtet  $v = 54$  bis  $55$  (vgl. 9).

Es sind dies bis jetzt die einzigen entsprechenden Wolframverbindungen und Chromverbindungen, welche sich vergleichen lassen. Sie sind nicht isomorph, aber isoster; eine Beziehung, welche sich in Zukunft wahrscheinlich noch mehrfach herausstellen wird.

11. Das isomorphe Paar: Scheelit und Wolframbleierz, und das isomorphe Paar: Arragonit und Weifsbleierz sind *paralleloster*, d. h. sie haben gleiche Volumdifferenz, wie ich schon a. a. O. in Pogg. Ann. 1859 hervorgehoben habe:

|                       |          |                       |                        |
|-----------------------|----------|-----------------------|------------------------|
| $\text{PbWO}_4$       | $= 54,7$ | $\text{PbCO}_3$       | $= 41,0$ (a. a. O. 35) |
| $\text{CaWO}_4$       | $= 47,6$ | $\text{CaCO}_3$       | $= 33,9$ (a. a. O. 34) |
| $\text{Pb}-\text{Ca}$ | $= 7,1$  | $\text{Pb}-\text{Ca}$ | $= 7,1$                |

Es geht hieraus hervor, daß das *Blei* und das *Calcium* in den *Wolframiaten* mit den nämlichen *Constitutionsvolumen* enthalten sind, wie in den rhombischen *Carbonaten*. Für letztere habe ich aber (a. a. O. 211 und 213) nachgewiesen, daß sie das *Blei* mit seinem *Metallvolum*, und das *Calcium* mit dem Volum 11,3 enthalten. Zieht man diese Volume ab, so ergibt sich:

|                    |          |                    |          |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| $\text{PbWO}_4$    | $= 54,7$ | $\text{CaWO}_4$    | $= 47,6$ |
| Vol. Pb            | $= 18,2$ | Vol. Ca            | $= 11,3$ |
| Vol. $\text{WO}_4$ | $= 36,5$ | Vol. $\text{WO}_4$ | $= 36,3$ |

Es hat daher die Complexion  $\text{WO}_4$  dieser Wolframiate das nämliche Volum, wie die freie rhombische Wolframsäure =  $\text{WO}_3$  (vgl. 8).

Es ist Vol. Ca : Vol. Pb =  $11,3 : 18,1 = 5 : 8$  in diesen Verbindungen und Vol. Pb : Vol.  $\text{WO}_3 = 1 : 2$ , womit das einfache Verhältniß der Componentenvolume wieder klar zu Tage liegt.

Ueber das Volum des *Sauerstoffs* in den erwähnten Verbindungen kann ich mich erst an einer späteren Stelle aussprechen.



## Ueber das Cinchonin;

von Dr. H. Weidel.

(Der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung vom 16. April 1874.)

(Eingelaufen den 11. Mai 1874.)

Aus meiner Untersuchung über das Nicotin\*) hatte sich ergeben, daß diese Base mit großer Leichtigkeit in eine krystallisirte Säure übergeht, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure andauernd kocht. Dabei bilden sich secundäre Producte in sehr untergeordneter Menge und keine Spur von Oxalsäure.

Diese glatte Umwandlungsfähigkeit des Nicotins bei einer so energischen Operation, die viel eher eine tiefgehende Zersetzung hätte erwarten lassen, erschien charakteristisch genug um den Versuch auch auf andere ähnliche Verbindungen auszudehnen.

Ich habe bald darauf das Chinolin derselben Reaction unterworfen und schon die kleine mir zu Gebote stehende Menge der Base reichte hin, um einen ganz analogen Vorgang zu constatiren.

Es entstand eine schön krystallisirte, leicht zu reinigende Verbindung, über die ich, wenn ich mich in Besitz größerer Mengen Materials gesetzt haben werde, mir weiter zu berichten vorbehalte.

Dieser Versuch führte weiter dazu, die sauerstoffhaltigen Alkaloide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen und von dem Chinolin liefernden Cinchonin, welches man sich leicht rein und in größerer Menge verschaffen kann, durften, so schien es, zunächst analoge Resultate erwartet werden.

---

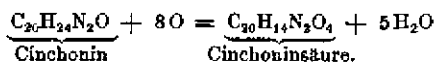
\*) Diese Annalen **185**, 328.



In der That wurden aus demselben bald mehrere bisher noch nicht beschriebene krystallisirte stickstoffhaltige Zersetzungsproducte erhalten, deren eines sogar durch Elimination des Stickstoffs sich ganz leicht in eine stickstofffreie Säure überführen liefs.

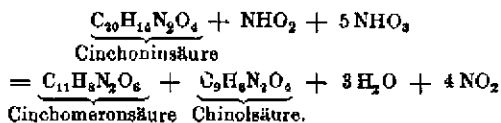
Die hierauf bezügliche vorläufige Mittheilung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Hlasiwetz \*), sei hiermit durch den ausführlichen Bericht über die ganze Untersuchung vervollständigt, den ich übersichtlicher zu machen glaube, wenn ich gleich die hauptsächlichsten Resultate derselben vorausschicke.

Aus dem Cinchonin entsteht zunächst durch die Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 eine Säure, die ich *Cinchoninsäure* nenne; sie hat die Formel  $C_{20}H_{14}N_2O_4$  und kann entstehen nach :



Die weitere Behandlung der Cinchoninsäure mit Salpetersäure zersetzt dieselbe in zwei Säuren, die als *Cinchomeronsäure* \*\*) und *Chinolsäure* bezeichnet sein mögen.

Die beiden Säuren haben die Formeln  $C_{11}H_8N_2O_6$  (Cinchomeronsäure) und  $C_9H_6N_2O_6$  (Chinolsäure). Bei der Bildung der ersteren scheint die gebildete salpetrige Säure mit im Spiele zu sein.

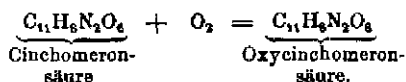


Die Cinchomeronsäure ferner ist einer höheren Oxydation zu *Oxycinchomeronsäure*  $C_{11}H_8N_2O_8$  fähig.

\*) Diese Annalen 167, 88.

\*\*) Von „Cinchonin“ und „μερος“ (Theil).





Aus diesen vier Säuren, welche man je nach der Concentration der Salpetersäure und der Dauer der Einwirkung in wechselnder Menge erhält, besteht das Rohproduct von der Behandlung des Cinchonins mit Salpetersäure. Es muß hier sogleich bemerkt werden, daß die nun zu beschreibenden Erfahrungen das Resultat oft wiederholter und immer mit großen Mengen von Cinchonin angestellter Versuche sind.

Jede Operation wurde mit wenigstens einem halben Kilo ausgeführt; bei Anwendung kleinerer Mengen ist es kaum möglich den Proceß in seinen einzelnen Phasen zu studiren, weil die Menge der Zwischenproducte (Cinchoninsäure und Cinchomeronsäure) oft verschwindend klein werden kann.

In einer geräumigen, mit dem Halse nach aufwärts gestellten Retorte wird für je eine Operation ein halbes Kilo reines Cinchonin \*) in der acht bis zehnfachen Menge reiner Salpetersäure gelöst und die Lösung bis zum Sieden erhitzt.

Nach etwa einer Stunde Siedens stellt sich dann eine sehr stürmische Reaction ein. Die Flüssigkeit wird dunkel orange-gelb und unter heftigem Schäumen entwickeln sich massenhaft

\*) Dasselbe ergab mir nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Analyse:

I. 0,2285 Grm. Substanz gaben 0,6535 Kohlensäure und 0,1605 Wasser.

II. 0,2240 Grm. Substanz gaben 19,5 CC. Stickstoff bei 762,2 MM. und 21° C.

In 100 Theilen:

|   | Gefunden | $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ |
|---|----------|------------------------------------------------|
| C | 78,03    | 77,92                                          |
| H | 7,81     | 7,79                                           |
| N | 9,77     | 9,09.                                          |



braune Dämpfe, die man in einen gutziehenden Schornstein ableiten muß. Beim Beginne dieser Reaction entfernt man das Feuer und erhitzt erst dann weiter, wenn sie sich ihrem Ende naht. — Von nun an unterhält man unter öfterer Erneuerung der Säure das Kochen so lange, bis eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag liefert, der sich im Ueberschusse des Reagens wieder auflöst.

Hierzu wird man ein 70 bis 80stündiges Kochen bedürfen.

Nunmehr destillirt man den Ueberflufs der Salpetersäure ab, gießt die Flüssigkeit in eine Schale aus und dampft auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines zähen Syrups ein.

Wenn die dunkel feuerroth gefärbte Masse dicklich zu werden beginnt, muß sie andauernd gerührt werden; es entweichen dann noch unter Schäumen grofse Mengen brauner Dämpfe. — Nach dem Auskühlen besitzt sie eine terpenartige Consistenz.

In diesem Zustande wird sie zuerst mit kleinen Mengen Wasser bis zum dünnen Syrup angerührt und dann in eine grofse, in einem hohen Cylinder befindliche Wassermenge eingetragen.

Ich fand zweckmäfsig, auf die angegebene Menge Cinchonin etwa 4 bis 5 Liter Wasser zu nehmen.

Man hat nun eine gelbe Lösung, in welcher eben so gefärbte Flocken suspendirt sind.

Nach vierundzwanzigstündigem Stehen trennt man die klar gewordene Flüssigkeit (A) von dem nunmehr körnigen, chromgelben, ziemlich beträchtlichen Bodensatz (B) durch ein Filter und wäscht den letzteren so lange, bis das Wasser fast farblos abläuft. Die vereinigten Flüssigkeiten (A und die Waschwasser) werden mit Aether einige Male ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdunsten eine undeutlich krystallinische, schwach gefärbte Masse (C), die haupt-



sächlich aus der oben erwähnten Chinolsäure und einem gelben nitrirten Harz besteht.

Die mit Aether ausgezogene wässerige Flüssigkeit stellt man in geräumigen Schalen hin und überläßt sie längere Zeit sich selbst. — Es beginnt dann nach ungefähr 6 bis 8 Tagen eine Krystallisation (D) dünner, die Wände überziehender Krusten, die sich nicht so leicht einstellte, wenn man die Flüssigkeit abgedampft hätte. Man befördert diese Krystallisation durch öfteres Rühren und trennt sie, wenn sie sich nach einigen Tagen nicht mehr vermehrt, von der Flüssigkeit, die nun auf ein kleines Volum eingedampft werden kann.

Nach weiterem mehrtägigem Stehen findet man wieder eine Krystallisation (E) feiner Nadeln, die die Flüssigkeit breiig erfüllen, welche man auf einer Filtrirpumpe absaugt. (Sie besteht aus ziemlich reiner Cinchoninsäure.) Die nunmehr schon dicken gelbrothen Mutterlaugen (F) krystallisiren nicht mehr. Von ihrer ferneren Behandlung ist weiter unten die Rede.

Ich habe dieselbe Behandlungsweise des Cinchonins auch mehrmals mit rother rauchender Salpetersäure ausgeführt, und der Erfolg war nur insofern verschieden, als die Krystallisation E fast ganz ausblieb, dagegen B und D wesentlich vermehrt waren.

### *Trennung und Reinigung der Rohproducte.*

Die mit B und C bezeichneten Rohproducte bestehen der Hauptsache nach aus ein und derselben Verbindung (Chinolsäure) und können vereint der Reinigung unterworfen werden.

Das beste Lösungsmittel für dieselbe ist concentrirte heiße Salzsäure. Man erhält eine klare feuerrothe Lösung, die von etwas ausgeschiedenem Harze leicht abgegossen werden kann. — Läßt man dieselbe in einer Schale erkalten, so erfüllt sie sich, vorausgesetzt, daß man einen Ueberschuß von Salzsäure ver-



mieden hatte, bald mit einer verworrenen, nur mehr schwach röthlich gefärbten Krystallisation kleiner Nadeln.

Dieselbe besteht aus einer Verbindung der Chinolsäure mit Salzsäure, welche nur in concentrirter Salzsäure beständig ist und die durch viel Wasser vollständig zersetzt wird.

Man saugt zunächst mit der Pumpe die sauren Laugen ab und entfernt die letzte Menge derselben auf porösen Thonplatten. Hierauf löst man die Krystalle neuerdings in etwas verdünnter siedender Salzsäure, fügt Thierkohle hinzu und läßt damit eine geraume Zeit sieden. Die nun sehr saure Flüssigkeit muß man durch mehrere kleine Filter rasch filtriren, um das Reißen des Papiers zu vermeiden.

Das Filtrat verdünnt man sofort mit großen Mengen kalten Wassers und erhält so eine sich rasch zu Boden setzende Ausscheidung farbloser, sehr kleiner Nadelchen von reiner Chinolsäure.

Die von derselben abgossene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen auf ein kleines Volum noch eine gewisse Menge hübscher demantglänzender prismatischer Krystalle von salzsaurer Chinolsäure.

Die sehr salzsauren Mutterlaugen von der Krystallisation des Rohproducts enthalten gleichfalls noch einen Theil dieser Verbindung, der durch Abdampfen gewonnen und wie oben angegeben weiter gereinigt werden kann. Die letzten Laugen auch dieser Krystallisation sind meistens durch harzige Nebenbestandtheile so sehr verunreinigt, daß es kaum lohnt, sie zu gute zu machen.

---

Die mit D bezeichnete Rohkrystallisation ist ein viel complicirteres Gemisch, dessen Trennung bedeutend umständlicher ist.

Es enthält Oxycinchomeronsäure, Cinchoninsäure und etwas Cinchomeronsäure. Chinolsäure ist darin nicht vorhanden.



Folgendes ist das beste Verfahren diese Verbindungen von einander zu scheiden. Man erhitzt das zum Schlamm zérriebene Gemisch in einem Kolben mit Wasser zum Sieden und fügt so lange tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis es klar gelöst ist. Dann läßt man mit einem Zusatze von Thierkohle längere Zeit kochen und filtrirt.

Durch diese Behandlungsweise ist das Krystallgemisch von einem färbenden harzigen Bestandtheile befreit worden, der sonst die weitere Trennung sehr stört. — Zu dieser Trennung benutzt man das verschiedene Löslichkeitsverhältniß der Kalksalze der einzelnen Säuren.

Man trägt in eine sehr verdünnte wässerige siedende Lösung des nach voriger Behandlung wieder auskrystallisirten Säuregemisches so lange aufgeschlämmten kohlensauren Kalk ein, als davon noch unter Aufbrausen zersetzt wird. Die Flüssigkeit, die eine schwach saure Reaction behält, wird von dem Krystallschlamm abfiltrirt. — Beim Auskühlen derselben scheidet sich eine krümliche Krystallisation von oxycinchomeronsaurem Kalk aus; ein anderer Theil dieses schwer löslichen Salzes befindet sich bei dem überschüssigen kohlensauren Kalk auf dem Filter.

Man vereinigt das ausgeschiedene Salz mit dem Filterrückstande und löst es in einer angemessenen Quantität warmer verdünnter Salzsäure. Aus der filtrirten etwas eingedampften Lösung krystallisirt nun bald die Oxycinchomeronsäure in durchsichtigen Tafeln, während das Chlorcalcium in der Mutterlauge bleibt. — Durch Eindampfen dieser Laugen bis zum Fortgehen der Salzsäure erhält man noch einen Theil der Säure, die nun aus Wasser umkrystallisirt wird.

Das Filtrat von dem schwerlöslichen oxycinchomeronsauren Kalk wird bis zum Erscheinen einer Salzhaut eingedampft und ohne das völlige Auskrystallisiren des Kalksalzes abzuwarten, wieder mit Salzsäure versetzt. Nach kurzem



Stehen scheidet sich die Cinchomeronsäure in der Form eines Krystallmehls aus.

Diese Säure ist die schwerlöslichste unter den bei der Oxydation des Cinchonins auftretenden Zersetzungsproducten.

Zur weiteren Reinigung wird sie aus Wasser umkrystallisirt, dem etwas Salpetersäure zugesetzt war, und wenn nöthig diese Lösung mit Thierkohle entfärbt. Sie erscheint dann schon während des Auskühlens der filtrirten Flüssigkeit, und gebraucht man die Vorsicht, sie von der noch lauen Lauge abzufiltriren, so behält man in diesem Filtrat sicher die noch allenfalls vorhanden gewesenen Spuren von Cinchoninsäure.

Diese letztere Säure befindet sich der Hauptmenge nach in den von der Krystallisation der vorigen abgegossenen salzsauren Laugen.

Wenn man diese bis zur Entfernung des größten Theils der Salzsäure eindampft und hierauf wieder mit Wasser versetzt, so scheidet sich die Cinchoninsäure in feinen Nadeln, Prismen und Blättchen aus, die noch durchsetzt sind von kleinen Mengen Cinchomeronsäure.

Durch bloßes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser kann sie von den letzten Mengen derselben nicht getrennt werden. Ihre vollständige Reinigung gelingt nur dadurch, daß man sie in ein Kupfersalz überführt, welches für sie charakteristisch ist und in welches sie mit besonderer Leichtigkeit eingeht. Zu diesem Ende setzt man zu der heißen wässerigen Lösung der gemischten Krystalle essigsaures Kupferoxyd so lange, als noch ein licht himmelblauer Niederschlag entsteht, von dem man möglichst rasch abfiltrirt. Er ist das Kupfersalz der noch vorhanden gewesenen Cinchomeronsäure.

Zu der davon getrennten blaugrünen Lösung fügt man nun noch etwas mehr essigsaures Kupferoxyd und erwärmt; dadurch fallen nun aus der Flüssigkeit reichlich prächtig dunkelazur- oder veilchenblaue, glänzende, kleine prismatische



Täfelchen heraus, welche das Kupfersalz der Cinchoninsäure darstellen. Mit Schwefelwasserstoff unter heissem Wasser zersetzt, erhält man die Säure rein, welche aus dem vom Schwefelkupfer getrennten, etwas eingeeengten Filtrat in feinen caffenartigen Nadeln erscheint.

Die Krystallisation E besteht, wie schon oben bemerkt aus ziemlich reiner Cinchoninsäure, die nur durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit etwas Thierkohle weiter zu reinigen ist.

Mit F wurde oben die letzte Mutterlauge aller dieser krystallisirten Producte bezeichnet. Sie enthält neben viel Cinchomeronsäure etwas Cinchoninsäure. Die Trennung von einem verunreinigenden gelben Harze wurde so ausgeführt, dafs die mit Wasser angerührte Masse mit Ammoniak genau neutralisirt, vom ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. — Die noch etwas gelbliche Fällung wurde mit Wasser gut gewaschen und hierauf mit Vermeidung eines Ueberschusses mit verdünnter heifser Salzsäure zersetzt.

Das von Chlorsilber getrennte Filtrat giebt beim Eindampfen eine nunmehr nur noch schwach gefärbte gemischte Krystallisation von Cinchomeronsäure und Cinchoninsäure. — Der gröfste Theil der schwerlöslichen Cinchomeronsäure bleibt als sandiger Krystallschlamm zurück, wenn man das Gemisch der beiden Verbindungen mit nicht altzu viel Wasser auskocht.

Von dem in Lösung gegangenen Theil dieser trennt man die Cinchoninsäure nach dem soeben beschriebenen Verfahren mittelst der Kalksalze.

#### *Cinchoninsäure.*

Für diese Säure ist es charakteristisch, dafs sie ebenso wohl wasserfrei als auch mit Krystallwasser krystallisiren kann und dem zufolge verschiedene äufsere Eigenschaften zeigt.

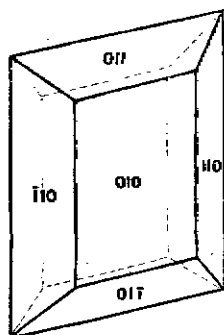


Mit vier Molecülen Krystallwasser erhält man sie in der Regel, wenn man die mit E bezeichnete Krystallisation nur in siedendem Wasser auflöst, ohne diese Lösung lange zu kochen. Sie schießt dann beim Auskühlen in demantglänzenden prismatischen, meist sehr wohl ausgebildeten Krystallen an, die Herr Prof. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.

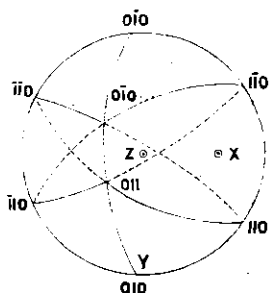
Krystallsystem : schiefprismatisch

$$a : b : c = 0,35085 : 1 : 0,54122, \alpha c = 82^{\circ}16'.$$

Beobachtete Flächen : 010, 110, 011.



|                           | Beobachtet | Berechnet |
|---------------------------|------------|-----------|
| 010 . 110 =               | 74°50' *   | —         |
| 010 . 011 =               | 62 3 *     | —         |
| 011 . 110 =               | 76 16 *    | —         |
| 011 . 110 =               | 89 40      | 89°32'    |
| 110 . 110 =               | 30 10      | 30 10     |
| 110 . $\bar{1}\bar{1}0$ = | 149 46     | 149 50    |
| 011 . 01 $\bar{1}$ =      | —          | 124 6     |
| 011 . 0 $\bar{1}1$ =      | 55 53      | 55 54     |
| 010 . 0 $\bar{1}1$ =      | 117 58     | 117 57    |



Die Krystalle, welche an der Luft verwittern, sind in Weingeist äußerst schwer löslich, in Aether ganz unlöslich. Unter Wasser erhitzt werden sie milchweifs und lösen sich erst bei sehr langem Kochen allmählig auf. Ein auch nur geringer Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure befördert die Löslichkeit der Cinchoninsäure.

Ihre wässrige Lösung wird durch Bleizucker nicht, wohl



aber durch Bleiessig gefällt; der entstandene Niederschlag ist jedoch sowohl im Ueberschusse des Fällungsmittels, als auch in viel Wasser löslich. Ihr Geschmack ist ausgesprochen sauer.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Säure gaben:

- I. 0,3083 Grm. Substanz gaben 0,7858 Kohlensäure und 0,1111 Wasser.  
 II. 0,3006 Grm. Substanz gaben 0,7648 Kohlensäure und 0,1104 Wasser.  
 III. 0,3565 Grm. Substanz gaben 25,7 CC. Stickstoff bei 742 MM. und 16,1° C.  
 IV. 0,3248 Grm. Substanz gaben 23,13 CC. Stickstoff bei 746 MM. und 17,2° C.

In 100 Theilen:

|   | I.    | II.   | III. | IV.  |
|---|-------|-------|------|------|
| C | 69,51 | 69,39 | —    | —    |
| H | 4,03  | 4,08  | —    | —    |
| N | —     | —     | 8,20 | 8,10 |

Die Formel  $C_{20}H_{14}N_2O_4$  verlangt in 100 Theilen:

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 69,36     | 69,45                 |
| H | 4,04      | 4,05                  |
| N | 8,08      | 8,15                  |

Die Krystallwasserbestimmungen der lufttrockenen Säure gaben:

- I. 0,3754 Grm. Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,066 Wasser.  
 II. 0,3582 Grm. Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,0613 Wasser.

In 100 Theilen:

|                  | I.    | II.   | $C_{20}H_{14}N_2O_4 + 4 H_2O$ |
|------------------|-------|-------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> O | 17,63 | 17,38 | 17,32                         |

Aus der durch anhaltendes Sieden erzeugten wässerigen Lösung bilden sich schon während des Auskühlens andere feine fadenförmige cafeeinartige Krystalle der wasserfreien Cinchoninsäure.

Die Verbrennung der lufttrockenen Säure gab folgende Resultate:



I. 0,2987 Grm. Substanz gaben 0,7529 Kohlensäure und 0,1097 Wasser.

II. 0,3466 Grm. Substanz gaben 24,8 CC. Stickstoff bei 744 MM. und 21° C.

In 100 Theilen :

|   | I.    | II.  | $C_{20}H_{14}N_2O_4$ |
|---|-------|------|----------------------|
| C | 69,21 | —    | 69,36                |
| H | 4,11  | —    | 4,04                 |
| N | —     | 7,98 | 8,08.                |

Die krystallwasserfreie Cinchoninsäure ist in Wasser sehr viel leichter löslich als die vorige und überläßt man eine solche verdünnte Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man wieder eine Säure mit vier Molecülen Krystallwasser, von demselben Krystallsystem, aber von tafelfartiger Ausbildung.

Die Analyse dieser bei 120° getrockneten Säure gab :

0,2864 Grm. Substanz gaben 0,7290 Kohlensäure und 0,1049 Wasser.

In 100 Theilen :

|   |       |
|---|-------|
| C | 69,42 |
| H | 4,07  |

Die Wasserbestimmung gab :

0,7022 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,1124 Wasser.

In 100 Theilen :

|        | Gefunden | Berechnet |
|--------|----------|-----------|
| $H_2O$ | 17,43    | 17,22.    |

Die Cinchoninsäure ist eine ziemlich starke Säure, sie zersetzt kohlensaure Salze mit großer Leichtigkeit.

*Calciumsalz.* — Man erhält dasselbe ebensowohl durch Absättigung einer Säurelösung mit kohlensaurem Kalk, als dadurch, daß man eine mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung mischt und hinstellt. Bei der Schwerlöslichkeit dieses Salzes ist der letztere Weg vorzuziehen. Es schießt dann nach kurzer Zeit in losen hübschen glänzenden prismatischen Krystallen an, die



einmal gebildet in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem äußerst schwer löslich sind.

Die Analysen weisen einen Ersatz von  $H_2$  durch Ca aus.

I. 0,3085 Grm. Substanz gaben 0,7052 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

II. 0,4157 Grm. Substanz gaben 0,1462 schwefelsauren Kalk.

III. 0,5092 Grm. Substanz gaben 0,1757 schwefelsauren Kalk.

IV. 0,4354 Grm. Substanz gaben 28,2 CC. Stickstoff bei 746,2 MM. und 16,8° C.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | III.  | IV.   |
|----|-------|-------|-------|-------|
| C  | 62,34 | —     | —     | —     |
| H  | 3,26  | —     | —     | —     |
| Ca | —     | 10,34 | 10,15 | —     |
| N  | —     | —     | —     | 7,36. |

Die Formel  $C_{20}H_{12}CaN_2O_4$  verlangt :

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| C  | 62,50     | 62,34    |
| H  | 3,12      | 3,26     |
| N  | 7,29      | 7,36     |
| Ca | 10,41     | 10,42.   |

Das Kalksalz krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, wie die Bestimmungen zeigen :

I. 0,8349 Grm. verloren beim Trocknen bei 120° 0,0558 Wasser.

II. 0,7678 Grm. verloren beim Trocknen bei 120° 0,0508 Wasser.

In 100 Theilen :

|        | I.   | II.  | $C_{20}H_{12}CaN_2O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ |
|--------|------|------|--------------------------------------------|
| $H_2O$ | 6,68 | 6,62 | 6,56.                                      |

**Kupfersalz.** — Dieses schöne, für die Cinchoninsäure besonders charakteristische Salz bildet sich aus einer mit essigsaurem Kupferoxyd versetzten wässerigen Lösung der Säure vornehmlich beim gelinden Erwärmen.

Es scheidet sich dann in dunkel veilchenblauen Krystallblättchen aus, die unter dem Mikroskop rhombische Formen zeigen und häufig rosettenförmig verwachsen sind.



Sie sind in kaltem und heißem Wasser gleich schwer löslich.

Die Verbindung ist krystallwasserfrei und gab bei der Analyse :

I. 0,3791 Grm. Substanz gaben 0,0714 Kupferoxyd.

II. 0,5114 Grm. Substanz gaben 0,0984 Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{20}H_{12}CuN_2O_4$ |
|----|-------|-------|------------------------|
| Cu | 15,04 | 15,36 | 15,56.                 |

**Silbersalz.** — Weißer, undeutlich krystallinischer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, welcher in einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Cinchoninsäure mit Silbersalpeter entsteht. Es ist schwerlöslich im Wasser und läßt sich gut auswaschen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab :

I. 0,4654 Grm. Substanz gaben 0,1806 Silber.

II. 0,5043 Grm. Substanz gaben 0,1955 Silber.

III. 0,4125 Grm. Substanz gaben 0,6422 Kohlensäure und 0,0820 Wasser.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | III.  | $C_{20}H_{12}Ag_2N_2O_4$ |
|----|-------|-------|-------|--------------------------|
| C  | —     | —     | 42,46 | 42,85                    |
| H  | —     | —     | 2,21  | 2,14                     |
| Ag | 38,80 | 38,76 | —     | 38,57.                   |

**Kaliumsalz.** — Durch vorsichtiges genaues Sättigen der Säure mit Aetzkalilösung und Eindampfen der Flüssigkeit erhält man blumenkohlartige Krystallvegetationen dieses Salzes.

Es enthält Krystallwasser, welches sich bei 120° vollständig verflüchtigt.

Die Kaliumbestimmungen ergaben :

I. 0,4634 Grm. Substanz gaben 0,1942 schwefelsaures Kali.

II. 0,3987 Grm. Substanz gaben 0,1659 schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen :

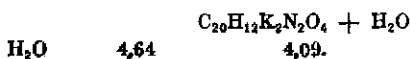
|   | I.    | II.   | $C_{20}H_{12}K_2N_2O_4$ |
|---|-------|-------|-------------------------|
| K | 18,81 | 18,68 | 18,52.                  |



Das Resultat der Wasserbestimmung war :

1,0890 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,0506 Wasser.

In 100 Theilen :



*Platindoppelverbindung der Cinchoninsäure.* — Diese Verbindung ist nächst der mit Kupfer am meisten charakteristisch für die Cinchoninsäure. Sie entsteht mit größter Leichtigkeit beim Vermischen der salzsaurer Lösung der Cinchoninsäure mit Platinchlorid und bildet sehr hübsche, ziemlich lange orangefarbene Nadeln, die sehr schwer in Wasser löslich sind.

Die Verbindung ist krystallwasserfrei und gab folgende Daten bei der Analyse:

I. 0,4590 Grm. Substanz gaben 0,1185 Platin.

II. 0,4124 Grm. Substanz gaben 0,4708 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ |
|----|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Pt | 25,82 | —     | 26,02                                                                          |
| Cl | —     | 28,24 | 28,08.                                                                         |

Erhitzt man die Cinchoninsäure für sich, so schmilzt sie, bräunt sich dann, während ein kleiner Theil sublimirt, der größere aber unter Entwicklung eines stechenden brennlichen Geruches zersetzt wird. Am Platinblech erhitzt verbrennt sie mit leuchtender Flamme und hinterläßt eine glänzende, leicht verbrennliche Kohle.

Erhitzt man das Kalksalz, so bilden sich flüchtige Producte, die den Geruch der Chinolinbasen besitzen.

Für ihre später zu besprechende Constitution am wichtigsten ist, daß sie mit Salpetersäure weiter behandelt (am besten durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 140°) gerade auf in Chinolsäure und Cinchomeronsäure zerfällt.

Dabei bildet sich weder Kohlensäure, noch Oxalsäure.



Die Trennung der erhaltenen Säuren geschah so, daß der Röhreninhalt nach dem Verjagen der überflüssigen Säure mit Wasser verdünnt wurde, wobei ein Theil der Chinolsäure herausfiel, während sich der Rest mit Aether ausschütteln liefs.

Die schon fast reine Säure brauchte nur noch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt zu werden.

Sie ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,2612 Grm. Substanz gaben 0,5010 Kohlensäure und 0,0712 Wasser.

II. 0,2844 Grm. Substanz gaben 34,4 CC. Stickstoff bei 742,8 MM.  
und 16,3° C.

**In 100 Theilen :**

|   | I.    | II.   | $C_9H_5N_2O_4$ |
|---|-------|-------|----------------|
| C | 52,31 | —     | 52,42          |
| H | 3,01  | —     | 2,91           |
| N | —     | 13,72 | 13,59          |

Aus der von der Chinolsäure getrennten Flüssigkeit wurde die Cinchomeronsäure mittelst des Kalksalzes dargestellt, durch welche Behandlung zugleich eine Trennung von etwa unzer-  
setzt gebliebener Cinchoninsäure ermöglicht war.

Die aus dem Kalksalz abgeschiedene Säure ergab :

0,3106 Grm. Substanz gaben 0,5695 Kohlensäure und 0,0867 Wasser.

In 100 Theilen :

|   |       |                   |
|---|-------|-------------------|
|   |       | $C_{11}H_8N_2O_8$ |
| C | 50.01 | 49.90             |
| H | 3.10  | 3.04              |

*Chinolsäure.*

Die reine Chinolsäure bildet leichte wollige, dem schwefel-sauren Chinin ähnliche, glanzlose Kryställchen die meist einen Stich ins Gelbliche haben. Sie schmeckt schwach säuerlich, hintennach bitter. Sie löst sich äußerst schwer in Alkohol und in Aether nur dann, wenn dieser mit einer sauren Lösung derselben geschüttelt wird. Auch in Wasser ist sie fast unlöslich und kann nur durch Zusatz einer Mineralsäure oder Essigsäure in Lösung gebracht werden.



Aus concentrirten Lösungen dieser Art wird durch einen grossen Wasserezusatz die Säure wieder abgeschieden.

Die Chinolsäure kann durch eine sie auszeichnende Farbenreaction leicht erkannt werden.

Bringt man einige Stäubchen derselben auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Aetzkali oder Ammoniak zusammen, so entsteht eine lebhaft carminrothe Lösung. Die Farbe ist indess wenig beständig, sie verblasst und verschwindet endlich ganz. Auch Wasserezusatz bringt sie zum Verschwinden und mit verdünnten alkalischen Flüssigkeiten entstehen überhaupt nur lichtrosenrothe Färbungen.

Die Chinolsäure krystallisirt ohne Wasser und ist nach der Formel  $C_9H_6N_2O_4$  zusammengesetzt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure gaben :

- I. 0,3835 Grm. Substanz gaben 0,7354 Kohlensäure und 0,1035 Wasser.
- II. 0,3272 Grm. Substanz gaben 0,6276 Kohlensäure und 0,0889 Wasser.
- III. 0,2945 Grm. Substanz gaben 0,5656 Kohlensäure und 0,0775 Wasser.
- IV. 0,3977 Grm. Substanz gaben 47,2 CC. Stickstoff bei 746,7 MM. und 17,5° C.
- V. 0,2900 Grm. Substanz gaben 34,2 CC. Stickstoff bei 747,8 MM. und 18° C.

In 100 Theilen :

|   | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 52,30 | 52,31 | 52,88 | —     | —     |
| H | 3,00  | 3,02  | 2,92  | —     | —     |
| N | —     | —     | —     | 13,49 | 13,40 |

Die Formel  $C_9H_6N_2O_4$  verlangt :

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 52,42     | 52,33                 |
| H | 2,91      | 2,98                  |
| N | 13,69     | 13,44                 |



Die Salze der Chinolsäure sind schwierig in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten; weder krystallisiren sie gut, noch lassen sich die niederschlagförmigen wegen ihrer schlammigen Beschaffenheit gut und ohne Zersetzung auswaschen. Ich hätte mich daher zur Feststellung der Formel nur des Silbersalzes bedienen können, wenn die Chinolsäure nicht auch die Eigenschaft hätte, mit Salzsäure eine leicht und hübsch krystallisirte Verbindung zu geben.

*Silbersalz.* — Der Niederschlag, welchen Silbersalpeter in einer ammoniakalischen, durch Erhitzen aber vom Ueberschusse des Ammoniaks befreiten Lösung der Chinolsäure erzeugt, ist zunächst gallertartig, wird aber beim Stehen unter der Flüssigkeit allmählig dicht und krystallinisch, läßt sich dann gut auswaschen und ist lichtbeständig.

Die Analysen dieses krystallwasserfreien Salzes ergaben:

I. 0,2947 Grm. Substanz gaben 0,3993 Kohlensäure, 0,045 Wasser und 0,1000 Silber.

II. 0,4606 Grm. Substanz gaben 0,1556 Silber.

In 100 Theilen:

|    | I.    | II.   | $C_9H_5AgN_2O_4$ |
|----|-------|-------|------------------|
| C  | 34,68 | —     | 34,50            |
| H  | 1,61  | —     | 1,59             |
| Ag | 34,21 | 33,82 | 34,50.           |

*Salzsaure Chinolsäure.* — Die Darstellung dieser leicht entstehenden Verbindung gelingt am Besten so, daß man die Säure mit einer mäßigen Wassermenge zum Sieden erhitzt und dann Salzsäure bis zur völligen Lösung hinzugiebt. Läßt man nun ruhig erkalten, so bilden sich oft zolllange Nadeln dieser Verbindung, die bei etwas stürmischer Krystallisation meistens in kleinen prächtig glänzenden prismatischen Nadeln erhalten wird.

Die Verbindung ist sehr lose, nur bei Gegenwart von freier Salzsäure beständig. Durch viel Wasser kann aus der salzsauren Lösung wieder reine Chinolsäure ausgefällt werden.



Die Analysen ergaben :

- I. 0,4025 Grm. Substanz gaben 0,6572 Kohlensäure und 0,1043 Wasser.  
 II. 0,3012 Grm. Substanz gaben 0,1734 Chlorsilber.  
 III. 0,3246 Grm. Substanz gaben 0,1901 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | III.  | $C_9H_6N_2O_4 + HCl$ |
|----|-------|-------|-------|----------------------|
| C  | 44,58 | —     | —     | 44,58                |
| H  | 2,99  | —     | —     | 2,88                 |
| Cl | —     | 14,24 | 14,46 | 14,63                |

*Platindoppelsalz.* — Es genügt, eine nicht zu verdünnte salzsaure heisse Lösung der Chinolsäure mit concentrirter Platinchloridlösung zu versetzen, um diese in schönen dunkel-orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung beim Erkalten der Flüssigkeit zu erhalten. Von der Mutterlauge getrennt brauchen dieselben nur mit etwas kaltem Wasser abgespült zu werden, um ganz rein zu sein.

Die Bestimmungen der krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Substanz ergaben :

- I. 0,7816 Grm. Substanz gaben 0,1821 Platin.  
 II. 0,8975 Grm. Substanz gaben 0,3975 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_9H_6N_2O_4 + HCl + PtCl_2$ |
|----|-------|-------|-------------------------------|
| Pt | 23,64 | —     | 23,94                         |
| Cl | —     | 25,52 | 25,81.                        |

Die Chinolsäure schmilzt in der Hitze, und während ein Theil sublimirt zersetzt sich der bei weitem grössere.

Die Chinolsäure ist eine Nitroverbindung (sie enthält ein Atom N in der Form von  $NO_2$ ), giebt mit Aetzkali geschmolzen salpétrigsaures Kali, mit Zinn und Salzsäure nach einer stürmischen, von einer rothen Farbenerscheinung begleiteten Reaction ein leider sehr schwer zu reinigendes, verharztes Amido-product, welches schon in der salzsauren Lösung von Schwefelwasserstoff unter Braunfärbung und Bildung humusartiger Producte zersetzt wird.



Destillirt man die Chinolsäure mit Kalk, so erhält man ein Oel, welches den Geruch der Dippel'schen Basen besitzt.

Ihr Verhalten gegen Brom bei Gegenwart von Wasser bietet einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung ihrer Zusammensetzung. Dadurch entsteht nämlich ein krystallisirtes Bromproduct, welches der Formel eines Hexabromchinolins ( $C_9HBr_6N$ ) entspricht.

Zur Darstellung desselben erhitzt man Chinolsäure mit dem doppelten Gewicht Wasser und ebensoviel Brom in einer zugeschmolzenen Röhre zunächst im Wasserbade. Wenn das Brom verschwunden ist, öffnet man, gießt die saure Flüssigkeit von der gebildeten Harzmasse ab, bringt wieder etwas Wasser und Brom hinzu und wiederholt diese Operation unter immer stärkerem Erhitzen der Röhre so lange, bis das Brom während mehrstündigen Einwirkens bei  $180^\circ$  nicht mehr verschwindet. Hierzu werden circa fünf Gewichtstheile Brom auf einen Gewichtstheil Chinolsäure erforderlich sein.

Nunmehr wäscht man den harzigen Röhreninhalt mit kaltem Wasser und behandelt ihn hierauf mit heissem Weingeist, wodurch etwas unangegriffene Chinolsäure zurückbleibt.

Die weingeistige gelbe Lösung giebt durch bloßes Verdunsten noch keine reine Verbindung. Man fällt sie mit Wasser aus, sammelt die ausgeschiedenen Flocken, trocknet und destillirt sie aus einem Retörtchen. Das ölige gelbliche, bald krystallinisch erstarrende Destillat liefert nun beim nochmaligen Behandeln mit Weingeist sehr leicht fast farblose verfilzte Nadeln der neuen Verbindung, deren Schmelzpunkt zwischen  $88$  und  $90^\circ$  liegt und welche wie folgt zusammengesetzt ist.

- I. 0,3577 Grm. Substanz gaben 0,2378 Kohlensäure und 0,0090 Wasser.
- II. 0,4001 Grm. Substanz gaben 7,1 CC. Stickstoff bei 749,2 MM und  $20,5^\circ$  C.



III. 0,6581 Grm. Substanz gaben 1,2294 Bromsilber.

IV. 0,5455 Grm. Substanz gaben 1,0217 Bromsilber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.  | III.  | IV.    |
|----|-------|------|-------|--------|
| C  | 18,13 | —    | —     | —      |
| H  | 0,28  | —    | —     | —      |
| N  | —     | 1,99 | —     | —      |
| Br | —     | —    | 79,49 | 79,70. |

Die Formel  $C_9HBr_6N$  verlangt :

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| C  | 17,91     | 18,13    |
| H  | 0,16      | 0,28     |
| N  | 2,32      | 1,99     |
| Br | 79,60     | 79,49    |

Mit Natriumamalgam liefs sich aus diesem Bromproduct ein mit Aether ausziehbares Oel erhalten, welches den auffälligen Geruch und die Eigenschaften des Chinolins besafs. Zur weiteren Reinigung und Analyse war jedoch die erhaltene Menge viel zu gering.

### *Cinchomeronsäure.*

Nach der oben beschriebenen Reinigung erscheint diese Säure bei der Krystallisation aus mit Salpetersäure sauer gemachtem Wasser in kleinen, zu losen Warzen und krustenförmigen Aggregaten verwachsenen Nadeln, die getrocknet eine farblose lockere glanzlose Krystallmasse bilden. Ihr Geschmack ist sauer, ihr bestes Lösungsmittel Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt war.

Reines Wasser löst auch in der Hitze die Säure nur sehr träge, Alkohol wenig, Aether fast gar nicht.

Beim Erhitzen schmilzt die Säure, zersetzt sich aber auch sehr rasch, während nur ein kleiner Theil sublimirt. Ihre Krystalle sind immer wasserfrei. Die Analysen ergaben :

I. 0,3042 Grm. Substanz gaben 0,6567 Kohlensäure und 0,0808 Wasser.



- II. 0,3046 Grm. Substanz gaben 0,5578 Kohlensäure und 0,0839 Wasser.
- III. 0,3005 Grm. Substanz gaben 0,5493 Kohlensäure und 0,0841 Wasser.
- IV. 0,2942 Grm. Substanz gaben 28,2 CC. Stickstoff bei 755,5 MM. und 16,3° C.
- V. 0,2940 Grm. Substanz gaben 26,8 CC. Stickstoff bei 747,3 MM. und 17° C.

In 100 Theilen :

|   | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| C | 49,91 | 49,95 | 49,86 | —     | —     |
| H | 2,95  | 3,06  | 3,11  | —     | —     |
| N | —     | —     | —     | 11,07 | 10,41 |

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel  $C_{11}H_8N_2O_6$ , sie verlangt :

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 50,00     | 49,90                 |
| H | 3,08      | 3,04                  |
| N | 10,60     | 10,74                 |

Die gegebene Formel wird durch die Salze des Calciums, Baryums, Kupfers und Silbers bestätigt, welche ich dargestellt und analysirt habe. Nach denselben ist die Cinchomeronsäure eine dreibasische Säure.

*Calciumsalz.* — Man kann sehr leicht dieses Salz in schönen drusigen, aus langen Prismen gebildeten Krystallaggregaten erhalten, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt. Sättigt man die wässrige Säurelösung mit kohlensaurem Kalk ab, so entsteht dasselbe Salz, aber in kleinen unansehnlichen Krystallen.

Das Salz enthält zwar eine beträchtliche Menge Krystallwasser, entläßt dasselbe aber bei 190° C. vollständig und verwittert nicht.

Es ist in Wasser unlöslich.

Die Analysen des bei 190° getrockneten Salzes ergaben :



- I. 0,2671 Grm. Substanz gaben 0,4019 Kohlensäure und 0,0400 Wasser.  
 II. 0,3295 Grm. Substanz gaben 24,7 CC. Stickstoff bei 742,3 MM. und 18,3° C.  
 III. 0,6242 Grm. Substanz gaben 0,1638 Aetzkalk.  
 IV. 0,4745 Grm. Substanz gaben 0,3016 schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.  | III.  | IV.   | $C_{11}H_5Ca_3N_2O_6$ |
|----|-------|------|-------|-------|-----------------------|
| C  | 41,01 | —    | —     | —     | 41,12                 |
| H  | 1,66  | —    | —     | —     | 1,55                  |
| Ca | —     | —    | 18,74 | 18,63 | 18,69                 |
| N  | —     | 8,55 | —     | —     | 8,72                  |

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 0,6163 Grm. Substanz verloren bei 190° 0,1418 Wasser.  
 II. 0,3497 Grm. Substanz verloren bei 190° 0,0826 Wasser.

In 100 Theilen :

|                  | I.    | II.   | $C_{11}H_5Ca_3N_2O_6 + 5H_2O$ |
|------------------|-------|-------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> O | 22,99 | 23,62 | 21,89                         |

*Baryumsalz.* — Dieses Salz erhält man durch eine entsprechende Umsetzung des Ammonsalzes der Cinchomeronsäure mit Chlorbaryum. Man mischt am besten die heißen concentrirten Lösungen der Salze zusammen, trennt die schnell herausfallenden atlasglänzenden nadelförmigen Krystalle von der Flüssigkeit und wäscht sie mit kaltem Wasser ab.

Es besitzt wie das vorige Krystallwasser, welches nur bei sehr hoher Temperatur fortgeht und ist noch schwerer löslich wie dieses.

Die Analysen des getrockneten Salzes ergaben :

- I. 0,2104 Grm. Substanz gaben 0,2154 Kohlensäure und 0,0232 Wasser.  
 II. 0,4012 Grm. Substanz gaben 19,0 CC. Stickstoff bei 748,1 MM. und 18,3° C.  
 III. 0,5015 Grm. Substanz gaben 0,3759 schwefelsauren Baryt.  
 IV. 0,4004 Grm. Substanz gaben 0,3038 schwefelsauren Baryt.



In 100 Theilen :

|    | I.    | II.  | III.  | IV.   | $C_{11}H_5Ba_3N_2O_6$ |
|----|-------|------|-------|-------|-----------------------|
| C  | 27,92 | —    | —     | —     | 28,30                 |
| H  | 1,23  | —    | —     | —     | 1,07                  |
| Ba | —     | —    | 44,08 | 44,11 | 44,05                 |
| N  | —     | 5,76 | —     | —     | 6,00.                 |

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 0,5428 Grm. Substanz verloren bei 190° getrocknet 0,0418 Wasser.  
 II. 0,4321 Grm. Substanz verloren bei 190° getrocknet 0,0317 Wasser.

In 100 Theilen :

|                  | I.   | II.  | $C_{11}H_5Ba_3N_2O_6 + 2H_2O$ |
|------------------|------|------|-------------------------------|
| H <sub>2</sub> O | 7,60 | 7,34 | 7,25                          |

**Kupfersalz.** — Eine unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure bereitete wässrige Lösung der Cinchomeronsäure giebt mit essigsauerm Kupferoxyd einen himmelblauen, undeutlich krystallinischen Niederschlag dieses Salzes, welches wasserfrei und fast ganz unlöslich in Wasser ist.

Die Analyse gab :

- I. 0,4636 Grm. Substanz gaben 0,1531 Kupferoxyd.  
 II. 0,4218 Grm. Substanz gaben 0,1401 Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_5Cu_3N_2O_6$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| Cu | 26,38 | 26,51 | 26,7.                 |

**Silbersalz.** — Weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, den eine Silbersolution in einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Cinchomeronsäure hervorbringt. Er zeigt folgenden Silbergehalt :

- I. 0,4665 Grm. Substanz gaben 0,2576 Silber.  
 II. 0,4875 Grm. Substanz gaben 0,2711 Silber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_5Ag_3N_2O_6$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| Ag | 55,23 | 55,61 | 55,38.                |

Die Cinchomeronsäure giebt keine Platindoppelverbindung wie die Cinchoninsäure und Chinolsäure.



Sie enthält keinen Stickstoff in der Form eines sauerstoffhaltigen Radicals; mit Aetzkali geschmolzen wird sie vollständig zersetzt, ohne daß sich salpetrigsaures Kali bildet.

Sehr tief eingreifend ist auch die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser auf diese Säure; das Hauptproduct dieser Reaction ist eine bromirte gelbe krystallinische, schwer zu reinigende stickstoffhaltige Substanz. Daneben bildet sich Bromoform und Kohlensäure.

Das Kalksalz der Säure mit überschüssigem Aetzkalk der Destillation unterworfen liefert eine flüchtige Base, für welche nach angemessener Reinigung bei der Analyse die Procentgehalte des *Pyridins* ( $C_5H_5N$ ) gefunden wurden.

Das Rohdestillat ist eine zunächst bräunlichgelbe Flüssigkeit von dem penetranten Geruche dieser Verbindung, die an der Luft dunkelroth wird. Durch festes Aetzkali wurde sie vom Wasser befreit, das ausgeschiedene Oel abgehoben und rectificirt.

Das Rectificat war farblos und gab alle Reactionen des Pyridins.

Die Analyse dieser Verbindung gab :

0,2442 Grm. Substanz gaben 0,6776 Kohlensäure und 0,1453 Wasser.

In 100 Theilen :

|   |       | $C_5H_5N$ |
|---|-------|-----------|
| C | 75,68 | 75,94     |
| H | 6,61  | 6,32      |

Ich besaß nur eine verhältnißmäßig kleine Menge von diesem Körper, so daß eine richtige Siedepunktsbestimmung nicht auch zur Controle hätte ausgeführt werden können.

Den von der Verbrennung erübrigten Rest benutzte ich zur Darstellung eines Platindoppelsalzes, welches folgende Zusammensetzung auswies :

I. 0,4087 Grm. Substanz gaben 0,1406 Platin.

II. 0,3234 Grm. Substanz gaben 0,4903 Chlorsilber.



In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_5H_5N + HCl + PtCl_2$ |
|----|-------|-------|--------------------------|
| Pt | 34,40 | —     | 34,60                    |
| Cl | —     | 37,51 | 37,34.                   |

Erhitzt man Cinchomeronsäure (am besten in einer zugeschmolzenen Röhre) mit concentrirter Salpetersäure, so wird sie allmählig höher oxydirt und geht in Oxycinchomeronsäure über, eine Verbindung, die an einer mit Eisenvitriol entstehenden dunkelrothen Farbenerscheinung leicht erkennbar ist.

### *Oxycinchomeronsäure.*

Diese Säure, welche sich auch unter den Oxydationsproducten des Cinchonins befindet (Partie D), von deren Trennung und Reinigung durch ihr Kalksalz bereits die Rede war, bildet völlig farblose, meistens zu dünnen lockeren Krusten verwachsene, stark glänzende Blättchen und Tafeln. Sie löst sich ziemlich beträchtlich schon in kaltem Wasser und schmeckt stark sauer. Auch verdünnter Weingeist bringt sie in Lösung, während sie in Aether unlöslich ist.

Eisenvitriollösung reagirt sehr empfindlich auf dieselbe. Die Flüssigkeit wird dadurch so blutroth, wie Lösungen von Schwefelcyanverbindungen durch Eisenoxydsalze. Die Färbung wird jedoch durch freie Säuren zum Verschwinden gebracht.

Sie enthält Krystallwasser, welches sie bei  $120^\circ$  vollständig verliert.

Ihre procentische Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Daten :

- I. 0,3102 Grm. Substanz gaben 0,5040 Kohlensäure und 0,0785 Wasser.
- II. 0,3046 Grm. Substanz gaben 0,4959 Kohlensäure und 0,0787 Wasser.
- III. 0,2878 Grm. Substanz gaben 0,4710 Kohlensäure und 0,0736 Wasser.
- IV. 0,3412 Grm. Substanz gaben 27,6 CC. Stickstoffgas bei  $16,1^\circ$  C.

V. 0,2968 Grm. Substanz gaben 25,2 CC. Stickstoff bei 744,2 MM. und 17,4° C.

In 100 Theilen :

|   | I.    | II.   | III.  | IV.  | V.   |
|---|-------|-------|-------|------|------|
| C | 44,31 | 44,40 | 44,63 | —    | —    |
| H | 2,81  | 2,87  | 2,84  | —    | —    |
| N | —     | —     | —     | 9,26 | 9,62 |

Die aus diesen Gehalten berechnete Formel  $C_{11}H_8N_2O_8$  verlangt :

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 44,59     | 44,44                 |
| H | 2,70      | 2,84                  |
| N | 9,26      | 9,44                  |

Von Salzen habe ich untersucht die mit Calcium, Kupfer, Silber und Kalium.

Das Kalksalz wird erhalten, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorcalcium versetzt. Es bildet unansehnliche, blumenkohlartig verwachsene, matte kleine sandige Krystallgruppen. Es ist fast unlöslich in Wasser und identisch mit jenem, welches durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk entsteht.

Die Analyse dieses wasserfreien Salzes ergab :

I. 0,3237 Grm. Substanz gaben 0,4194 Kohlensäure und 0,0326 Wasser.

II. 0,6087 Grm. Substanz gaben 0,1782 Aetzkalk.

III. 0,5892 Grm. Substanz gaben 0,4255 schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | III.  | $C_{11}H_8Ca_2N_2O_8$ |
|----|-------|-------|-------|-----------------------|
| C  | 35,34 | —     | —     | 35,49                 |
| H  | 1,12  | —     | —     | 1,07                  |
| Ca | —     | 20,91 | 21,24 | 21,50                 |

Das Kupfersalz fällt aus der Säurelösung mit essigsauerm Kupferoxyd sogleich als ein etwas schleimiger amorpher Niederschlag von schön lichthimmelblauer Farbe, der sich wegen seiner Schwerlöslichkeit gut mit Wasser waschen läßt.



Die Kupferbestimmungen ergaben :

- I. 0,4125 Grm. Substanz gaben 0,1292 Kupferoxyd.  
 II. 0,3919 Grm. Substanz gaben 0,1220 Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_5Cu_2N_2O_8$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| Cu | 25,01 | 24,86 | 24,50                 |

Das Silbersalz wurde aus der ammoniakalischen, vom Ueberschusse des Ammoniaks wieder befreiten Lösung durch Fällen mit Silbernitrat erhalten. Weisser, am Licht und beim Trocknen etwas dunkel werdender Niederschlag, welcher wie folgt zusammengesetzt ist :

- I. 0,4178 Grm. Substanz gaben 0,2512 Silber.  
 II. 0,3976 Grm. Substanz gaben 0,2399 Silber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_4Ag_4N_2O_8$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| Ag | 60,12 | 60,34 | 59,66.                |

Das Kaliumsalz, erhalten durch Neutralisation der Säurelösung mit kohlensaurem Kali, stellt nach dem Auskrystallisiren der stark eingedampften Lösung eine aus kleinen tafelförmigen, sehr hygroskopischen, noch schwach sauer reagirenden Krystallen bestehende Salzmasse dar, welche bei 130° getrocknet bei der Analyse folgende Resultate ergab :

- I. 1,1288 Grm. Substanz gaben 0,8688 schwefelsaures Kali.  
 II. 0,8643 Grm. Substanz gaben 0,6663 schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen :

|   | I.    | II.   | $C_{11}H_4K_4N_2O_8$ |
|---|-------|-------|----------------------|
| K | 34,55 | 34,61 | 34,68.               |

Die Oxycinchomeronsäure sowie vornehmlich die Cinchomeronsäure bieten dadurch ein besonderes Interesse, daß der Stickstoff derselben durch nascirenden Wasserstoff in der Form von Ammoniak total eliminirt werden kann.

Dadurch entsteht eine neue starke Säure, für welche ich den Namen *Cinchonsäure* gebrauchen will.



Ich habe mich zur Darstellung derselben stets der Cinchomeronsäure bedient, mich jedoch auf das Verlässlichste überzeugt, daß aus dem aus der Oxycinchomeronsäure entstehenden stickstofffreien Product das gleiche, später zu beschreibende Pyroproduct erhaltbar ist.

Man erhitzt in einem Kolben eine Lösung von Cinchomeronsäure in verdünnter Kalilauge mit Natriumamalgam so lange, bis Ammoniak weder durch den Geruch, noch durch andere Reactionen mehr nachgewiesen werden kann. Um diese Zeit ist die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit völlig entfärbt.

Man neutralisirt sie nun auf das Genaueste mit verdünnter Essigsäure und bringt dann eine Lösung von Bleiessig hinzu. Dadurch entsteht eine copiose Fällung eines kreideweißen Bleisalzes, welches man auf einem Filter mit kaltem Wasser gut auswäscht.

Ich habe den Niederschlag hierauf in der Regel auch noch abgepresst, dann wieder zum Schlamm zerrieben und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterläßt nun beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen noch etwas gefärbten sehr sauren Syrup. Diese Färbung läßt sich durch Thierkohle, wenn man ihn wieder in Wasser aufnimmt und damit kocht, entfernen.

Der syrupöse Zustand der Cinchonsäure erschwert sehr ihre Reinigung. Sie ist, wie ich beobachten konnte, nicht eigentlich krystallisationsunfähig, allein es braucht Monate, bis sich in ihr die ersten Krystallansätze zeigen und wieder sehr lange Zeit, bis die Masse zu einem salbenartigen Brei geworden ist, aus dem sich die außerordentlich zerfließlichen Kryställchen kaum isoliren lassen.

Diese wie beschrieben gewonnene Säure ist zwar rein genug, um auf ein für sie sehr charakteristisches Pyroproduct



verarbeitet zu werden, aber nicht rein genug für die Analyse und die Darstellung von Salzen.

Für diese letzteren Zwecke muß man sie noch mit Aether behandeln, mit welchem man sie in einer Reibschale sehr andauernd abrührt. (Aus einer wässerigen Lösung nimmt Aether die Säure beim Schütteln nicht ganz auf.) Nach dem Abdunsten der klar filtrirten ätherischen Säurelösung hinterbleibt die nunmehr vollkommen farblose Substanz.

Sie wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und vor der Verbrennung so lange bei  $120^{\circ}$  C. erhalten, bis ihr Gewicht constant blieb. Sie gab bei der Analyse:

0,8319 Grm. Substanz gaben 0,5549 Kohlensäure und 0,1467 Wasser.

In 100 Theilen:

|   |       |
|---|-------|
| C | 45,60 |
| H | 4,91. |

Diesen Zahlen entspricht die Formel  $C_{11}H_{14}O_9$ .

|   | $C_{11}H_{14}O_9$ | Gefunden |
|---|-------------------|----------|
| C | 45,61             | 45,60    |
| H | 4,82              | 4,91.    |

Die Cinchonsäure schmeckt stark und angenehm sauer wie Weinsäure. Auf dem Platinbleche erhitzt bläht sie sich auf, entwickelt einen reizenden Dampf und hinterläßt sehr wenig leicht verbrennliche Kohle.

Ihre wässerige Lösung wird nicht gefällt von Salzen des Silbers, Kupfers und denen der Eisengruppe, Bleizuckerlösung giebt einen weissen, in viel Wasser löslichen Niederschlag. Sie reducirt nicht eine Trommer'sche Kupferlösung. Die wenigen Salze, die ich darstellen konnte, sind amorph. Silbersalz aus der mit Ammoniak genau abgesättigten Säurelösung durch Silbersalpeter als weisse schwere, lichtbeständige, leicht auszuwaschende Fällung erhalten, die getrocknet bei der Analyse folgende Daten gab:



I. 0,3856 Grm. Substanz gaben 0,3037 Kohlensäure und 0,9634 Wasser.

II. 0,7468 Grm. Substanz gaben 0,393 Silber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_{11}Ag_3O_9$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| C  | 21,48 | —     | 21,60                 |
| H  | 1,82  | —     | 1,80                  |
| Ag | —     | 52,82 | 53,02.                |

*Kupfersalz.* Dargestellt durch Auflösung von Kupferoxydhydrat in einer heißen Lösung der Säure, Filtriren und Fällen des blaugrünen Filtrats mit Alkohol. Die im Wasser außerordentlich leicht löslichen lichtbläulichen Flocken werden mit Alkohol gut gewaschen und trocknen dann zu einem blauen sandigen Pulver aus.

Die Analyse ergab :

I. 0,3812 Grm. Substanz gaben 0,4812 Kohlensäure, 0,0952 Wasser. und 0,1194 Kupferoxyd.

II. 0,3314 Grm. Substanz gaben 0,1042 Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_{11}Cu_3O_9$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| C  | 34,41 | —     | 34,54                 |
| H  | 2,79  | —     | 2,88                  |
| Cu | 25,02 | 25,11 | 24,88.                |

*Calciumsalz.* Die Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Kalk abgesättigt, das Filtrat eingedampft. Es hinterbleibt in der Form eines zum weißen Pulver zerreiblichen gummiartigen Rückstandes.

Die Kalkbestimmungen der getrockneten Substanz ergaben :

I. 0,4146 Grm. Substanz gaben 0,2509 schwefelsauren Kalk.

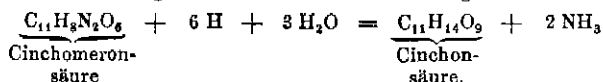
II. 0,4735 Grm. Substanz gaben 0,2847 schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{11}H_{11}Ca_3O_9$ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| Ca | 17,80 | 17,68 | 17,57.                |



Die Analysen der Salze bestätigen die Formel der Cinchonsäure ( $C_{11}H_{14}O_9$ ) und ihre Entstehung aus der Cinchomeronsäure erfolgt dann nach der Gleichung:



### *Pyrocinchonsäure.*

Bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure geht ein Oel über, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, sofort krystallinisch erstarrt. Gleichzeitig entweicht unter mäßigem Schäumen des Retorteninhalts Kohlensäure und etwas Wasser.

In diese drei Producte zerfällt die Cinchonsäure sehr glatt mit Hinterlassung eines äußerst geringen kohligen Rückstandes.

Das schön krystallinische Pyroproduct wurde zunächst tüchtig abgepresst und dann nochmals umdestillirt; man erhält es dadurch absolut farblos und von prächtigem krystallinischem Gefüge.

Es ist in Aether und Alkohol leichter löslich als in Wasser und kann besonders aus Aether in sehr rein ausgebildeten, tafelförmigen, perlmutterartig glänzenden Krystallen erhalten werden.

Es schmilzt unter heissem Wasser und verflüchtigt sich beim Kochen mit den Wasserdämpfen. Der Geschmack ist auffallend süß, die Reaction auf Lackmus stark sauer. Es schmilzt bei  $95^{\circ}$  C. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich die Pyrocinchonsäure wie die Cinchonsäure selbst. Die unter der Luftpumpe getrocknete Säure gab bei der Verbrennung:

- I. 0,3102 Grm. Substanz gaben 0,6491 Kohlensäure und 0,1343 Wasser.
- II. 0,2680 Grm. Substanz gaben 0,5604 Kohlensäure und 0,1146 Wasser.
- III. 0,2884 Grm. Substanz gaben 0,6047 Kohlensäure und 0,1248 Wasser.



In 100 Theilen :

|   | I.    | II.   | III.  |
|---|-------|-------|-------|
| C | 57,07 | 57,02 | 57,18 |
| H | 4,81  | 4,75  | 4,81. |

Die diesen Zahlen entsprechende Formel  $C_{10}H_{10}O_5$  verlangt :

|   | Berechnet | Gefunden<br>im Mittel |
|---|-----------|-----------------------|
| C | 57,14     | 57,09                 |
| H | 4,76      | 4,79.                 |

Ich habe für die Bestätigung der Formel nur ein Silbersalz anzuführen. Zur Darstellung einer grossen Reihe von Salzen reichte mein Material nicht hin. Nach den Sättigungsversuchen, die ich anstellte, sind übrigens die Salze der Pyrocinchonsäure sehr schwer rein und krystallisirt zu erhalten.

Das erwähnte Silbersalz ist ein weisser amorpher lichtbeständiger Niederschlag, welcher aus der ammoniakalischen Säurelösung durch Fällen mit Silbernitrat erhalten wird.

Die Analyse ergab :

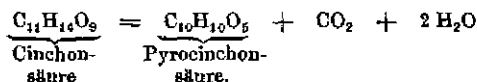
I. 0,4246 Grm. Substanz gaben 0,3450 Kohlensäure, 0,0551 Wasser und 0,2582 Silber.

II. 0,4131 Grm. Substanz gaben 0,2536 Silber.

In 100 Theilen :

|    | I.    | II.   | $C_{10}H_7Ag_3O_5$ |
|----|-------|-------|--------------------|
| C  | 22,16 | —     | 22,59              |
| H  | 1,44  | —     | 1,31               |
| Ag | 60,81 | 61,40 | 61,01.             |

Das Zerfallen der Cinchonsäure in der Hitze findet seinen Ausdruck in der Gleichung :



Ich habe die Pyrocinchonsäure durch chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydirt, dabei jedoch nur Kohlensäure und Essigsäure erhalten.



Von schmelzendem Aetzkali wird sowohl sie als auch die Cinchonsäure unter einer stürmischen Reaction zu Oxalsäure und den niederen Fettsäuren oxydirt.

Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf die Pyrocinchonsäure.

### *Hydropyrocinchonsäure.*

Wenn man eine alkalische Lösung der Pyrocinchonsäure mehrere Stunden lang mit Natriumamalgam im Sieden erhält, dann mit Schwefelsäure absättigt und mit Aether ausschüttelt, so erhält man nach dem Verjagen des Aethers einen krystallinischen Rückstand, der durch Auflösen in Wasser in der Form kleiner matter Nadeln wieder erhalten wird. Diese neue Verbindung hat einen ziemlich sauren Geschmack und schmilzt bei  $170^{\circ}$  C. Sie ist größtentheils sublimirbar. Bei ihrer Bildung ist Wasser und Wasserstoff gebunden worden.

Die Analysen der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz gaben :

- I. 0,3014 Grm. Substanz gaben 0,5326 Kohlensäure und 0,1793 Wasser.  
 II. 0,3112 Grm. Substanz gaben 0,5535 Kohlensäure und 0,1781 Wasser.

In 100 Theilen :

|   | I.    | II.   |
|---|-------|-------|
| C | 48,19 | 48,51 |
| H | 6,61  | 6,36. |

Die hierauf berechnete Formel  $C_{10}H_{16}O_7$  verlangt:

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 48,38     | 48,35    |
| H | 6,45      | 6,48.    |

Ein Silbersalz, so dargestellt, wie das der Pyrocinchonsäure (weißser etwas krystallinischer Niederschlag), gab bei der Analyse:

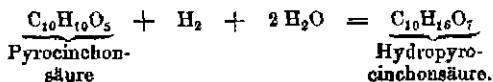
0,3643 Grm. Substanz gaben 0,2087 Silber.

In 100 Theilen :





Man hat für die Entstehung des Hydroproducts demnach folgende Gleichung:



Eine Erklärung der Thatsachen, die ich im Vorstehenden mitgetheilt habe, und für deren Richtigkeit ich, weil ich alle die Versuche mehrmals wiederholt habe, bürgen zu dürfen glaube, stößt auf bedeutende Schwierigkeiten, und eine endgültige rationelle Formel des Cinchonins jetzt schon aus ihnen abzuleiten geht darum nicht an, weil wir eine solche rationelle bewiesene Formel für das Chinolin noch nicht besitzen, als dessen Derivat man eines der Hauptzersetzungsproducte, die Chinolsäure, zu betrachten genöthigt ist, und weil andernteils die stickstofffreien Zersetzungsproducte, die ich meinstheils erhalten habe, auch nicht in die Reihe schon gekannter Verbindungen gehören.

Gleichwohl kann man versucht sein, sich eine hypothetische Vorstellung über diese Verhältnisse zu bilden, wäre es auch nur, um durch sie einen Ausgangspunkt für die Anstellung weiterer Versuche zu schaffen. Nur von diesem Gesichtspunkte aus möchte ich die Betrachtungen, die ich mir noch vorzutragen erlaube, beurtheilt wissen.

In der Cinchoninsäure hat man offenbar ein Oxydations- und Uebergangsproduct des Cinchonins mit dem Kohlenstoffgehalt  $\text{C}_{20}$ , vor dessen weiterem Zerfallen in die zwei Hauptzersetzungsproducte: die Chinolsäure mit  $\text{C}_9$  und die Cinchomeronsäure mit  $\text{C}_{11}$ .

Es sei nun für einen Augenblick angenommen, das Cinchonin liefere Chinolin nach der Gleichung:

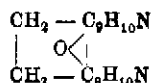


Sollte sich später die anfangs gegebene Formel des Cinchonins bestätigen, so wäre damit auch ein Einblick in die Isomerie des Cinchonins und Cinchonidins gewonnen, welche auf die Isomerie von Aethylen und Aethyliden hinauslief.

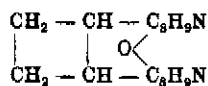
Nach Stahl schmidt \*) lassen sich additionelle Verbindungen dieser und anderer Basen mit Jodmethyl und dessen Homologen darstellen.

Ebenso gestattet die Formel eine Erklärung für die Bildung von wasserstoffreicheren Derivaten, wie sie Schützenberger \*\*), Caventou und Willm \*\*\*), und zuletzt Zorn †) erhalten haben.

Besonders die aus einer sehr sorgfältigen Arbeit des letzteren Chemikers hervorgegangenen schönen Resultate dürften sich der vorgetragenen Formel :



ziemlich gut anpassen lassen, denn diese Formel ist noch zunächst der Auflösung in



fähig.

Zorn hat nämlich gefunden, daß das Cinchonin mit  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_4$  Hydrocinchonine bilden kann, die nach dieser Formel leicht verständlich werden. Er beschreibt ferner als Chlorcinchonid eine Verbindung, die er aus der Einwirkung von Salzsäure auf Cinchonin in zugeschmolzenen Röhren erhalten hat.

\*) Diese Annalen **90**, 218.

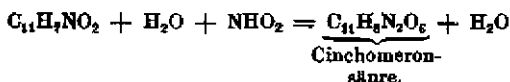
\*\*) Dasselbst **108**, 351.

\*\*\*)) Dasselbst, Suppl.-Bd. **7**, 248.

†) Journal für prakt. Chemie [2] **8**, 279.

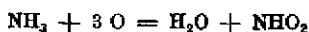


dieser ( $C_{20}H_{14}N_2O_4$ ) zunächst eine Spaltung in die beiden unsymmetrischen Hälften  $C_9H_7N$  und  $C_{11}H_7NO_2$  vorausgehen können. Aus der einen Hälfte ( $C_9H_7N$ ) entstände die Chinolsäure und die andere ( $C_{11}H_7NO_2$ ) gäbe dann unter dem Einflusse der bei dem ganzen Prozesse fortwährend gebildeten salpetrigen Säure die Cinchomeronsäure nach der Gleichung:



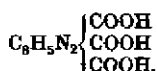
Diese Annahme kann man, scheint es, auf Grund der That- sache machen, dafs aus dem Zusammenwirken von  $NHO_2$  und  $H_2O$  amidartige Producte entstehen können.

So suchte Liebermann \*) kürzlich auf Grund der Gleichung:

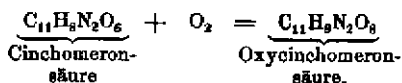


das Orcin durch salpetrige Säure in Orcein überzuführen, und in der That ist sowohl ihm als auch Weselsky \*\*) die Darstellung solcher orceinartiger Producte gelungen, die bestimmt nicht den Stickstoff als sauerstoffhaltiges Radical enthalten.

Für die Auffassung der Cinchomeronsäure ist maafsgebend, dafs sie 1) eine dreibasische Säure ist. Demnach hat man für sie folgende nähere Formel:



Aus ihr geht 2) durch einen einfachen Oxydationsprocefs die Oxycinchomeronsäure hervor:

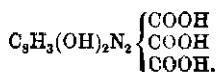


Die letztere ist dreibasisch und wahrscheinlich fünfatomig:

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 247.

\*\*) Daselbst 7, 439.





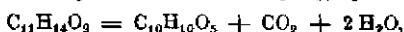
Die Cinchomeronsäure entläßt 3) ihren Stickstoff bei der Einwirkung von Wasserstoff, und geht dadurch in die gleichfalls dreibasische und sechsatomige (?) Cinchonsäure über. Die Beziehung dieser beiden Säuren wäre dann:



Beide Säuren ließen sich demnach von einem dreiwertigen, als Radical gedachten Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{11}$  ableiten.

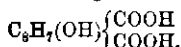
In der Cinchomeronsäure sind dann  $\text{H}_6$  durch  $\text{N}_2$ , in der Cinchonsäure  $\text{H}_3$  durch  $(\text{OH})_3$  ersetzt.

Die Cinchonsäure geht weiterhin unter Verlust von  $\text{CO}_2$  und  $2\text{H}_2\text{O}$  in die Pyrocinchonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$  über,



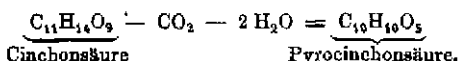
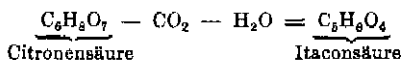
welche die empirische Formel der Opiansäure hat, jedoch mit dieser in keiner näheren Beziehung zu stehen scheint.

Sie enthält drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome und ihre Formel ist daher möglicherweise



Zu einer weiteren Auflösung der Formel genügt der Umstand allein noch nicht, daß die Pyrocinchonsäure  $\text{H}_2$  und  $2\text{H}_2\text{O}$  zu addiren im Stande ist, und ich will erst dann auf diese vorläufigen Betrachtungen wieder zurückkommen, wenn neues Material an Thatsachen vorliegen wird.

Erwähnt sei nur noch, daß man als eine Analogie für die Beziehung der Cinchonsäure zur Pyrocinchonsäure allenfalls das Verhältniß der Citronensäure zur Itaconsäure anführen kann:

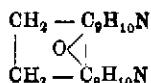


Sollte sich später die anfangs gegebene Formel des Cinchonins bestätigen, so wäre damit auch ein Einblick in die Isomerie des Cinchonins und Cinchonidins gewonnen, welche auf die Isomerie von Aethylen und Aethyliden hinauslief.

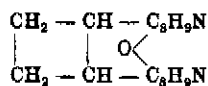
Nach Stahl schmidt \*) lassen sich additionelle Verbindungen dieser und anderer Basen mit Jodmethyl und dessen Homologen darstellen.

Ebenso gestattet die Formel eine Erklärung für die Bildung von wasserstoffreicheren Derivaten, wie sie Schützenberger \*\*), Caventou und Willm \*\*\*) und zuletzt Zorn †) erhalten haben.

Besonders die aus einer sehr sorgfältigen Arbeit des letzteren Chemikers hervorgegangenen schönen Resultate dürften sich der vorgetragenen Formel :



ziemlich gut anpassen lassen, denn diese Formel ist noch zunächst der Auflösung in



fähig.

Zorn hat nämlich gefunden, daß das Cinchonin mit  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_4$  Hydrocinchonine bilden kann, die nach dieser Formel leicht verständlich werden. Er beschreibt ferner als Chlorcinchonid eine Verbindung, die er aus der Einwirkung von Salzsäure auf Cinchonin in zugeschmolzenen Röhren erhalten hat.

\*) Diese Annalen **90**, 218.

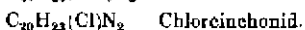
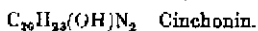
\*\*) Dasselbst **108**, 351.

\*\*\*) Dasselbst, Suppl.-Bd. **7**, 248.

†) Journal für prakt. Chemie [2] **8**, 279.



Das Chlorcinchonid ist  $C_{20}H_{23}N_2Cl$ , und indem er annimmt, das Cinchonin enthalte den Sauerstoff als Hydroxyl, betrachtet er dasselbe als das entsprechende Chlorderivat.



Er hat sich jedoch ganz vergeblich bemüht, durch die Einwirkung von überhitztem Wasser und von alkoholischer Kalilauge aus dem Chlorcinchonid das Cinchonin zu regeneriren. Ebenso wenig konnte er daraus mit Wasserstoff im statu nascendi die Verbindung  $C_{20}H_{24}N_2$  erhalten. Statt dessen bekam er eine dem Chlorcinchonid isomere Substanz, welche ihn selbst zu der Aeufserung nöthigt\*), „auf welche Weise aber dieser dem Chlorcinchonid isomere Körper entsteht, ist bis jetzt vollständig unerklärlich, und erwähne ich daher nur das beobachtete Factum.“

Er bemerkt ferner S. 288: „Dieses Verhalten ist in hohem Grade bemerkenswerth; es beweist, daß das Chlor im Chlorcinchonid mit einer außerordentlichen Festigkeit gebunden ist, wie sich das sonst nur bei aromatischen Körpern findet, so daß man sich demnach genöthigt sieht, dem Chlor im Chlorcinchonid, sowie dem Hydroxyl im Cinchonin eine besondere Bedeutung bei der Constitution zuzuschreiben.“

Die Zersetzungsproducte des Cinchonins, die ich meines theils beschrieben habe, sprechen aber auch nicht gerade dafür, daß das Cinchonin zu den aromatischen Verbindungen zu zählen ist, und so dürfte es schwer sein, die Ansicht zu theilen, daß der Sauerstoff des Cinchonins in der Hydroxylform enthalten sei. Die Stellung, die er in der oben angegebenen Cinchoninformel einnimmt, läßt die Verbindungen Zorn's nicht minder verständlich erscheinen, wenn sie auch nicht die einzige ist, die man für ihn annehmen kann.

Auffällig bleibt nach jeder dieser Ansichten, warum aus dem Chlorcinchonid bei der Behandlung mit Wasserstoff nicht

\*) Journal für prakt. Chemie [2] 6, 290.



wenigstens wieder ein wasserstoffreicheres, dem Hydrocinchonin analoges Product entsteht.

Zorn erhielt durch Behandlung seines Hydrocinchonins mit Salpetersäure eine gelbe nitrierte amorphe Substanz, die er nicht genügend zu reinigen vermochte. Man wird, liest man seine Beschreibung, nicht daran zweifeln können, dafs er in derselben nichts anderes als rohe Chinolsäure in Händen hatte.

Caventou und Willm (a. a. O.) oxydirten das Cinchonin mit übermangansaurem Kali und erhielten 1) ein Hydrocinchonin  $C_{20}H_{26}N_2O$ , welches wohl mit dem ersten der Producte Zorn's identisch sein wird. 2) Das Cinchonetin  $C_{18}H_{20}N_2O_3$ , eine neutrale krystallinische Verbindung, die sich sowohl in Säuren wie Alkalien löst und durch Abtrennung von  $C_2H_4$  aus obiger Formel unter Aufnahme von  $O_2$  entstanden sein könnte. 3) Die Carboucinchoninsäure  $C_{21}H_{14}N_2O_4$ .

Der Abhandlung sind leider keine Analysen beigegeben.  
Die Formeln :

 $C_{21}H_{14}N_2O_4$  für die Carbocinchoninsäure und
$$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 \text{ für die Cinchoninsäure}$$

verlangen Procentgehalte, die nur im Kohlenstoffgehalte wesentlich differiren :

|   |                      |                      |
|---|----------------------|----------------------|
|   | $C_{21}H_{14}N_2O_4$ | $C_{20}H_{14}N_2O_4$ |
| C | 70,38                | 69,36                |
| H | 3,91                 | 4,04                 |
| N | 7.82                 | 8.09.                |

Ich kann mich in Berücksichtigung der von C. und W. beschriebenen Salze der Carbocinchoninsäure, besonders des charakteristischen Kupfersalzes und der Platinverbindung, der Vermuthung nicht enthalten, daß diese Säure mit meiner Cinchoninsäure identisch sei.

In einer nächsten Abhandlung werde ich über die Oxydationsproducte des Chinidins berichten.

Wien, Laboratorium des Professors Hlasiwetz.

