

	α	β	γ
Mononitro, $C_{15}H_{10}N(NO_2)$	Schmp. 187° in Alkohol schwer löslich Salze, schwer löslich	Schmp. 117—118° in Alkohol leicht löslich H_2SO_4 Salz, schwer löslich	Schmp. 135° in Alkohol leicht löslich H_2SO_4 Salz, leicht löslich
Amido. $C_{15}H_{10}N(NH_2)$	Schmp. 150° Blättchen, leicht in Alkohol löslich, schwer oxydierbar	Schmp. 198° Prismen, sehr schwer in Alkohol löslich, leicht oxydierbar	Schmp. 115°
Oxy. $C_{15}H_{10}N(OH)$	Schmp. 243° Nadeln oder Prismen H_2SO_4 Salz, Tafeln, gibt Cinchoninsäure	Schmp. 235° H_2SO_4 Salz, platten Nadeln, gibt Cinchoninsäure	Schmp. 205° H_2SO_4 Salz, gelbe, feine Nadeln ?
Phenoloxychinolin $C_9H_6ON.C_6H_4OH$	Schmp. über 317° Blättchen (aus Alkohol), sehr schwer löslich in Alkohol	Schmp. 305° Nadeln (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol	
Py-3-B-Dichinolyle, $C_{18}H_{12}N_2$	Schmp. 122° Pikrat, schwere Krystalle, Schmp. 264°	Schmp. 116—117° Pikrat, voluminöse Flocken, Schmp. 248°	

München, den 1. März 1887.

135. W. Muthmann und J. U. Nef: Notiz über die Cinchoninsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Gelegentlich der Arbeit über Py-3-Phenyl-chinolin erhielt der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Königs durch Oxydation von zwei isomeren Phenolchinolinen-Producte, welche ihrer Entstehung und ihrem chemischen Verhalten nach mit der Cinchoninsäure identisch sein mussten.

Bei der krystallographischen Untersuchung, die im mineralogischen Institut des Herrn Prof. Groth hier ausgeführt wurde, stellte sich jedoch heraus, dass ihre Form von der in der Literatur für Cinchonin-

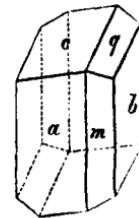
säure angegebenen gänzlich verschieden war, und schien daher eine erneute Untersuchung dieser Substanz nothwendig, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Es standen uns 4 verschiedene Producte zur Verfügung, von denen 1 und 2, wie erwähnt, aus γ -Phenolchinolinen erhalten waren; 3 und 4 verdankten wir der Güte des Herrn Dr. Koenigs, und zwar war das eine davon durch Oxydation von Cinchonin mit Chromsäure, das andere durch Oxydation von Monobromapocinchon (Schmelzpunkt 186/188) dargestellt. Davon wurde 1 genau gemessen, 2, 3 und 4 damit identifizirt.

Krystalsystem: Asymmetrisch

$$\begin{aligned} a:b:c &= 0.74653:1:0.81749 \\ \alpha &= 81^\circ 37', \beta = 120^\circ 2', \gamma = 86^\circ 37'. \end{aligned}$$

Beobachtete Flächen: $a = (100) = \infty \bar{P} \infty$, $b = (010) = \infty \bar{P} \infty$, $c = (001) = 0P$, $m = (110) = \infty P'$, $q = (011) = \bar{P}' \infty$. Gewöhnlich herrschen die Pinakoide vor, doch fanden sich in Product 3 aus Cinchonin auch Krystalle mit vorherrschendem Hemidoma.



	Gemessen	Berechnet
(100):(010)	* 98° 52'	—
(100):(001)	* 58° 58'	—
(010):(001)	* 101° 42'	—
(100):(110)	* 35° 40'	—
(010):(011)	* 62° 40'	—
(100):(011)	63° 25'	68° 22'

Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (011). Hellgelb, durchsichtig. In (010) schiefe Auslöschung. Die Neigung der Schwingungsrichtung wurde bestimmt:

in (100) gegen Kante (100):(001) circa 29°,
in (001) gegen Kante (100):(001) circa 41°—42°.

Die Messung der 3 anderen Producte möge zur Vollständigkeit noch angeführt werden:

Product 2	Product 3	Product 4	entspr. Winkel an Product 1
(100):(010)	98° 31'	—	98° 52'
(010):(001)	101° 45'	101° 33'	101° 42'
(001):(011)	39 $\frac{1}{2}$ °	39° 0'	—
(100):(001)	—	59° 2'	58° 58'
(010):(011)	—	62° 29'	62° 40'

Diese Zahlen beweisen, dass die 4 Producte vollständig mit einander identisch sind.

Es liegt ausserdem eine Messung von Ditscheiner¹⁾ vor, der sie für monosymmetrisch hält und die Elemente $a:b:c=0.35085:1:0.54122$, $\beta=82^\circ 16'$ angiebt. Da die von Ditscheiner angeführten Winkel mit den obigen, an vorzüglichen Krystallen bestimmten absolut nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind, so liegt wahrscheinlich ein Irrthum vor und Ditscheiner hatte eine andere Substanz unter den Händen.

Was ferner die chemischen Eigenschaften der vier Producte betrifft, so zeigten dieselben vollständige Uebereinstimmung mit den von Weidel gemachten Angaben. Aus heisser concentrirter wässriger Lösung wurden die caffeinartigen Krystalle erhalten, die nach Skraup 1 Molekül Wasser enthalten; bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung entstehen Krystalle mit 2 Molekülen Wasser, deren Messung die obigen Resultate gab.

Das lufttrockene Product aus Cinchonin verlor beim Erhitzen auf 110° 17.36 pCt. Wasser, berechnet für 2 Moleküle Wasser 17.22 pCt. Die Verbrennung der wasserfreien Substanz (Schmelzpunkt $252-254^\circ$) wurde mit Bleichromat ausgeführt und ergab Folgendes:

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7NO_2$
C 69.39	69.36 pCt.
H 4.34	4.05 »

Einen weiteren Beweis für die Identität der vier Producte mit der Cinchoninsäure von Weidel lieferte die krystallographische Untersuchung des Platindoppelsalzes; dasselbe wurde bereits früher von Brezina²⁾ gemessen.

		Brezina fand
(001):(110)	$52^\circ 14'$	$52^\circ 22'$
(001):(110)	$74^\circ 46'$	$74^\circ 46'$
(110):(110)	$112^\circ 13'$	$111^\circ 46'$

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die untersuchten Substanzen in der That Cinchoninsäure waren, und ist in Folge dessen die Ditscheiner'sche Messung aus der Literatur zu streichen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 84.

²⁾ Wiener Monatshefte III, 81.