o-Sulfaminbenzoesäureäther wurde weiterhin auch durch jene charakteristische Spaltung in Benzoesäuresulfinid und Alkohol bestätigt.

Es sei uns schliesslich gestattet, die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen zusammenzufassen:

1. Die Sulfinide der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die Anhydride der entsprechenden *o*-Sulfamincarbonsäuren. Sowohl die ersteren, als auch die letzteren sind starke Säuren und bilden Salze und Aether, die von einander durchaus verschieden sind.

2. Die Salze der *o*-Sulfamincarbonsäuren gehen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in die Salze der entsprechenden Sulfinide über; die Aether und die freien Säuren selbst liefern unter Alkoholresp. Wasserabgabe die entsprechenden Sulfinide.

3. Erhitzt man die Alkalisalze der Sulfinide mit Halogenalkylen, so erhält man die Aether. In den Aethern der Sulfinide ist der Wasserstoff der Imidgruppe durch Alkyl ersetzt.

4. Die Aether geben mit alkoholischem Kali verseift alkylierte *o*-Sulfamincarbonsäuren, die mit den Aethern der *o*-Sulfamincarbonsäuren isomer sind.

5. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten sich die Aether der Sulfinide in Alkylamine und Sulfonsäuren aromatischer Carbonsäuren.

6. Die Sulfinide lassen sich leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung in die Aether der *o*-Sulfamincarbonsäuren überführen.

Wir beabsichtigen, obige Reactionen auch noch mit einigen anderen Sulfiniden auszuführen, um die Allgemeinheit unserer Folgerungen zu beweisen.

Wir werden nächstens über einige interessante Oxydationserscheinungen der Sulfinide berichten.

Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, im Mai 1887.

341. A. Claus und M. Kickelhayn: Zur Kenntniss der Cinchoninsäure.

[Mitgetheilt von A. d. Claus.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Im vierten Hefte des diesjährigen Jahrganges dieser Berichte S. 636 findet sich eine Mittheilung von W. Muthmann und J. U. Nef über die Krystallform der Cinchoninsäure. Dieselben haben Cinchoninsäure von verschiedenem Ursprung in Krystallen mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten, deren krystallographische Untersuchung eine von

den früheren Angaben Ditscheiner's¹⁾ gänzlich abweichende Krystallform ergeben hat. Muthmann und Nef ziehen aus ihrer Untersuchung den Schluss, dass Ditscheiner eine andere Substanz unter Händen gehabt haben müsste, und dass daher die von ihm herrührende Messung »aus der Literatur zu streichen sei«. Diese letztere Schlussfolgerung geht indessen zu weit, und wir freuen uns, in der Lage zu sein, die vollkommene Richtigkeit und Berechtigung der Ditscheiner'schen Messung constatiren zu können. Wie wir bei der Verarbeitung einer grösseren Menge Cinchoninsäure — aus im Ganzen 6 kg Cinchonin durch Oxydation mit Salpetersäure²⁾ dargestellt — zu wiederholten Malen zu beobachten Gelegenheit hatten, krystallisirt die Cinchoninsäure je nach den Umständen in drei verschiedenen Formen: Nämlich 1) in den feinen, coffeähnlichen Nadeln mit 1 Molekül Wasser, die von Allen, die sich mit dieser Säure beschäftigt haben, beobachtet sind. 2) in den asymmetrischen Prismen, die durch ihren Gehalt von 2 Molekülen Wasser charakterisirt sind, und welche der von Muthmann und Nef ausgeführten krystallographischen Bestimmung entsprechen, und 3) in monosymmetrischen Tafeln, welche ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und diejenige Krystallform repräsentiren, auf welche sich die Messung Ditscheiner's bezieht. In der Form 1) schiesst die Cinchoninsäure immer an, wenn ihre heisse concentrirte Lösung durch Erkalten zum Krystallisiren kommt. Die Form 3) liefert die reine Säure beim langsamen Verdunsten ihrer verdünnten wässrigen Lösung; die Form 2) endlich scheint nach unsern Erfahrungen nur, oder wenigstens namentlich dann aufzutreten, wenn die Cinchoninsäure noch nicht ganz rein ist, so besonders, wenn sie aus mineralsäurehaltigen verdünnten Lösungen langsam auskrystallisirt. Man kann dann oft die Form 2) und 3) nebeneinander beobachten (wie es auch der von Skraup gegebenen Beschreibung entspricht). Wir erhielten die Form 2) stets beim Umkrystallisiren der direct gewonnenen, noch unreinen Säure aus den Mutterlaugen, wenn diese nach dem Abfiltriren der beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln sich selbst überlassen blieben. Waren aber die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Abpressen gereinigt, dann lieferten sie beim Krystallisiren aus verdünnter wässriger Lösung nicht mehr die Form 2), sondern die Form 3). Doch wollen wir damit nicht behauptet haben, dass es absolut unmöglich wäre, auch die reine Säure unter bestimmten Umständen in der Form 2) zu erhalten; uns ist es trotz verschiedener Versuche nicht gelungen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 84.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 362.

Von den monosymmetrischen Tafeln, die schwach gelb gefärbt sind und leicht 4—5 mm gross erhalten werden, hat Hr. Kinkelhayn eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

Ber. für $C_{10}H_7NO_2 + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O 17.22	17.26 pCt.

Die krystallographische Bestimmung, die Hr. Stuhlmann auszuführen die Güte hatte, hat die folgenden, im Wesentlichen mit den Messungen Ditscheiner's stimmenden Resultate ergeben:

Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.2758 : 1 : 0.5328.$$

$$\beta = 98^\circ 3'.$$

Beobachtete Formen.

$$[010] \infty P \infty,$$

$$[110] \infty P,$$

$$[011] P \infty,$$

$$[013] \frac{1}{3} P \infty.$$

Gemessen		Berechnet	
$(110):(010) = *74^\circ 44'$	$(*74^\circ 50')^1)$	—	—
$(010):(011) = *62^\circ 11'$	$(*62^\circ 3')$	—	—
$(110):(011) = *75^\circ 59'$	$(*76^\circ 16')$	—	—
$(1\bar{1}0):(011) = 90^\circ 13'$	$(90^\circ 20')$	$90^\circ 12'$	$(90^\circ 28')$
$(011):(013) = 17^\circ 54'$	—	$17^\circ 45'$	—
$(\bar{0}13):(110) = 79^\circ 38'$	—	$79^\circ 41'$	—
$(013):(1\bar{1}0) = 84^\circ 50'$	—	$85^\circ 1'$	—

Freiburg i. Br., im Mai 1887.

¹⁾ Die in Parenthese stehenden Zahlen sind die von Ditscheiner gefundenen.