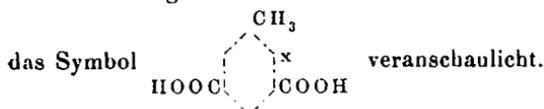


464. C. Böttinger: Darstellungsmethode der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure.

(Eingegangen am 13. Oktober; verlesen in der Sitzung am 11. Oktober von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Oxyvitinsäuren, deren die Kekulé'sche Theorie der Benzolderivate <sup>1)</sup> zwei voraussieht, liegen Angaben von mir <sup>2)</sup> und von Jacobsen <sup>3)</sup> vor, welche nicht mit einander übereinstimmen. Aus zwei verschiedenen Mononitrouitinsäuren <sup>2)</sup> habe ich nach der Griess'schen Methode zwei Oxyvitinsäuren dargestellt. Die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure beginnt sich bei 275° zu zersetzen und schmilzt unter totalem Zerfall bei 285°, die  $\beta$ -Oxyvitinsäure schmilzt schon unter lebhafter Zersetzung bei 220°. Zur Erklärung der gebrauchten Bezeichnung sei bemerkt, dass ich die beim Nitriren der Uvitinsäure als Hauptprodukt entstehende Säure  $\alpha$ -Nitrouitinsäure und deren Abkömmlinge dem entsprechend  $\alpha$ -Derivate genannt hatte, während als  $\beta$ -Derivate die in nur untergeordneter Menge auftretende Nitrouitinsäure und deren Abkömmlinge beschrieben wurden; aus Wahrscheinlichkeitsgründen wurde die Constitution der  $\alpha$ -Derivate durch



Durch Schmelzen von mesitylenschwefelsaurem Kali <sup>3)</sup> mit Kalihydrat hat nun Jacobsen eine Oxyvitinsäure gewonnen, welche dem Schmelzpunkte nach (die Säure soll, längere Zeit auf 225—235° erhitzt, schmelzen; grössere Mengen derselben sollen bei schnellerem Erhitzen erst bei 275° plötzlich in Fluss kommen) verschieden ist von meinen Säuren. Jacobsen hatte seine Säure aus einem in kaltem Wasser schwer löslichen und darum als gleichartig betrachteten Cadmiumsalz abgeschieden, war also ziemlich sicher mit reinem Material gearbeitet zu haben. Dies als richtig zugegeben, blieb nur die Annahme übrig, eine von meinen Säuren müsse eine unreine Substanz gewesen sein. Jacobsen vermuthete in der That, seine Säure möchte identisch sein mit der von mir in nur geringer Menge erhaltenen  $\beta$ -Oxyvitinsäure. Dies kann nicht der Fall sein. Gerade

<sup>1)</sup> Die Uvitinsäure, in welcher sich die Seitenketten ziemlich gewiss in der Stellung 1, 3, 5 vorfinden, könnte benutzt werden als Ausgangsmaterial für eine Untersuchung, welche die Frage experimentell zu erledigen sucht, ob die Reihenfolge der doppelten und einfachen Bindungen im Kohlenstoffskelett des Benzols einen Einfluss übt auf die Eigenschaften der von diesem Skelett abgeleiteten Körper. Die Annahme einer solchen Beeinflussung müsste offenbar zugelassen werden, wenn der Nachweis der Existenz zweier Reihen saurer Aether oder Salze der Uvitinsäure erbracht würde.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 804. Ann. Chem. Pharm. 189, 171.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 287.

die  $\beta$ -Oxyvitinsäure hatte ich ohne Schwierigkeit in ganz reinem Zustande gewonnen. Wie ich beiläufig bemerken will, löst sich diese Säure fast nicht in siedendem Benzol, Petroleumäther, im Verhältniss hierzu ziemlich leicht in siedendem Chloroform. Aus der Lösung in Chloroform wird sie durch Petroleumäther in Flocken gefällt. Das  $\beta$ -oxyvitinsäure Cadmium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In heissem Wasser löst sich dieses Salz ziemlich leicht auf.

Nicht eben solche Sicherheit wie in Betreff der Nichtidentität von Jacobsen's Säure und meiner  $\beta$ -Oxyvitinsäure hatte ich bezüglich jener und meiner  $\alpha$ -Säure, denn die Gewinnung dieser Substanz war nach meiner früheren Vorschrift <sup>1)</sup> mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und als Kriterium ihrer Reinheit kam nur der Umstand, dass sie farblose Salze <sup>1)</sup> bildete, in Betracht. Eine in neuerer Zeit ausgeführte Untersuchung hat mir jeglichen Zweifel in dieser Hinsicht genommen, meine früheren Angaben über  $\alpha$ -Oxyvitinsäure darf ich als durchaus richtige bezeichnen.

Man kann nach folgender Vorschrift  $\alpha$ -Nitrouitinsäure, welche einen in zolllangen Nadeln krystallisirenden Methyläther bildet und sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlensäure-entbindung zersetzt, leicht in Oxyvitinsäure verwandeln.

Die  $\alpha$ -Nitrouitinsäure (2–3 g) wird in Sprit aufgelöst, die Lösung mit Zinn und concentrirter Salzsäure versetzt und etwa zehn Minuten erwärmt. Die vom Zinn abgeossene Lösung wird hierauf zur Trockne verdampft, der Rückstand in Sprit aufgenommen und aus der gewonnenen Lösung mittelst Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Schwefelzinn wird abfiltrirt, die Lösung der salzsauren Amidouitinsäure auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in Sodalösung aufgenommen, die Salzlösung mit Schwefelsäure angesäuert und, ohne die ausgefallene Amidouitinsäure weiter zu berücksichtigen, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers gewinnt man die  $\alpha$ -Amidouitinsäure in Form einer fast farblosen, in Wasser schwer löslichen Masse <sup>1)</sup>, deren farblose alkoholische, oder ätherische Lösung fast keine Fluorescenz mehr besitzt. Die Amidosäure wird in einem noch warmen Gemisch von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 4 Volumina Wasser aufgelöst, in die erkaltete Flüssigkeit nach und nach eine etwas kleinere Menge salpetrig-sauren Natrons, als zur Umwandlung aller Amidosäure in Oxyssäure erforderlich ist, eingetragen, hierauf längere Zeit auf 60° und dann auf 100° bis zur Beendigung der Reaction erwärmt. Noch bevor die ganze Menge entwickelbaren Stickstoffs entwichen ist, scheidet sich schon  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in Form feiner, verästelter Nadeln aus, deren Menge sich während des Erkaltes der Flüssigkeit beträchtlich ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 171.

mehrt. Die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure <sup>1)</sup> wird auf einem Filter gesammelt und behufs völliger Reinigung einmal aus siedendem, mit etwas Thierkoble versetzten Wasser umkrystallisirt. Die in feinen Nadeln krystallisirende  $\alpha$ -Oxyvitinsäure schmilzt unter Zersetzung gegen 278°. Sie löst sich fast nicht in siedendem Benzol, Petroleumäther und Chloroform. Das  $\alpha$ -oxyvitinsäure Cadmium löst sich schwer in kaltem Wasser. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht auf. Das Kupfersalz löst sich in Ammoniak zur rein grün gefärbten Flüssigkeit. Der Methyläther der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure krystallisirt aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in langen, feinen Nadeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Darmstadt, Anfangs Oktober 1880.

#### 465. L. Claisen und P. J. Antweiler: Ueber einige Derivate des Trichloracetylcyanids (Synthese der Isotrichlorglycerinsäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer „zur Synthese der Ketonsäuren“ betitelten Abhandlung bespricht V. v. Richter <sup>2)</sup> das auf seine Veranlassung von Hofferichter studirte Verhalten des Trichloracetylcyanids gegen Salzsäure. Seinen Angaben gemäss verläuft diese Reaction, wenigstens in ihrem ersten Theile, nicht so glatt und einfach, wie bei den andern bisher untersuchten Säurecyaniden; statt des normalen Ketonsäureamids bildet sich zunächst ein complicirt zusammengesetzter, „amid- und wahrscheinlich auch cyanhaltiger“ Körper.  $C_9Cl_6O_3H_8N_2$ , dessen Entstehung aus dem Cyanid schwer verständlich und kaum durch eine Gleichung auszudrücken ist. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salzsäure verwandelt sich das Cyanid in ein Gemisch von Trichloressigsäure und „Trichloracetylcarbonsäure“,  $CCl_3.CO.CO.OH$ , das sich durch fraktionirtes Krystallisiren der Natriumsalze in seine Bestandtheile zerlegen lässt. So gereinigt bildet die Ketonsäure kleine, bei 89—90° schmelzende Prismen, die in Wasser leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Durch anderweitige Untersuchungen, die einen direkten Vergleich der dort erhaltenen Produkte mit der eben erwähnten Säure wünschenswerth machten, sahen wir uns zu einer Wiederholung der Hofferichter'schen Versuche veranlasst. Die Resultate, zu denen

<sup>1)</sup> In der abfiltrirten, verdünnten Schwefelsäure finden sich neben etwas Oxyvitinsäure Substanzen, deren Alkalisalze gelb gefärbt sind.

<sup>2)</sup> Journal f. pr. Chem. 20, S. 195.