

ungezwungen ableiten kann, so würde doch wohl andererseits bei der Bildung des salzsauren Salzes dieses Benzylchinolins nicht wohl eine Rückwanderung der Gruppe (C_7H_7) von einem Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom angenommen werden können, so dass sich also, da bei den Eigenschaften der neuen benzylierten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann, in so ganz einfacher Weise eine Erklärung für die Identität der beiden beschriebenen Verbindungen nicht finden lassen dürfte. Vor der Hand möchte ich auch, ehe unsere Untersuchungen weitere Anhaltspunkte geliefert haben, jede darauf abzielende Speculation vermeiden. Nur das Eine sei hier erwähnt, dass er mir wünschenswerth schien, vor allem zu prüfen, ob das Chinolin auch für Addition anderer Moleküle, als solcher Alkylhalogenüre, leicht zugänglich sei. In der That ist das für Wasserstoff in statu nascendi in überraschender Weise der Fall. Behandelt man Chinolin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet der Geruch nach Chinolin sehr schnell, die Lösung färbt sich dunkler, und wenn man dann mit Wasser versetzt, so fällt ein schwach gelb gefärbter, fester Körper heraus, der leicht in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser ist, bei 95° C. schmilzt und mit Säuren krystallisirende Salze bildet; und ebenso scheint bei vorsichtiger Leitung der Reaktion auch die Addition von Halogenmolekülen zu gelingen. Endlich habe ich auch die Einwirkung von Aldehyden auf Chinolin, und die von anderen Aminen (zunächst Anilin) auf Chinolinsalze in Angriff nehmen lassen, und da die Angaben über die Halogenalkylverbindungen des aus den Chinabasen dargestellten Cinolins (vergl. N. Handw.b. 2, 553) mit den im Obigen mitgetheilten Erfahrungen in direktem Widerspruch stehen, so sollen natürlich mit der nicht auf synthetischem Wege dargestellten Base Parallelversuche durchgeführt werden.

Freiburg, 4. November 1880.

486. C. Böttinger: Ueber synthetische Pyridintricarbonensäure.

(Eingegangen am 10. November.)

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

Durch Oxydation der Uvitoninsäure ¹⁾ mit Kaliumpermanganat, oder weniger gut mit einer Mischung von Bichromat und verdünnter

¹⁾ Die Uvitoninsäure schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung bei 282° . Wird sie im Reagensrohr erhitzt, so erhält man ein nach Pyridin riechendes Sublimat, welches baumartig verzweigte Nadeln bildet, sich in Salzsäure leicht löst und sich damit verbindet. Dieses Sublimat ist nicht Uvitoninsäure, sondern wahrscheinlich Picolinmonocarbonensäure. Die Uvitoninsäure scheidet sich bei langsamem Erkalten

Schwefelsäure entsteht eine Pyridintricarbonensäure. Man löst Uvitoninsäure in überschüssigem wässrigen Alkali und kocht die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat (1 Mol. Uvitoninsäure, 2 Mol. Kaliumpermanganat) mehrere Stunden lang, zerstört hierauf das unverändert gebliebene Oxydationsmittel durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und filtrirt die siedende Flüssigkeit vom Mangansuperoxydhydrat ab. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure verdampft man das Filtrat auf dem Wasserbade, extrahirt den Rückstand mit einem Gemisch von Aether und Alkohol und verdunstet das Lösungsmittel. Es bleibt ein Gemenge von zwei Säuren zurück, welches aus unveränderter Uvitoninsäure und der neuen Säure besteht und durch Behandeln mit kaltem Wasser zerlegt werden kann. Das Wasser nimmt fast nur die neue Säure auf, die Uvitoninsäure bleibt fast völlig ungelöst. Zur vollkommenen Reinigung der neuen Säure versetzt man die wässrige Säurelösung mit essigsauerm Baryt, denn nur sie liefert ein in kaltem und heissem Wasser durchaus unlösliches Baryumsalz. Dasselbe wird mit der nöthigen Menge kochender, verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die wässrige Lösung der neuen Säure verdampft. Aus der stark eingeengten Flüssigkeit scheidet sich die Säure in wasserhaltigen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, nicht irisirenden, tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 110° unter Wasserverlust weiss werden, bei 244° schmelzen, sich aber schon bei etwa 220° graubräunlich färben. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk den Geruch nach Pyridinbasen. Sie löst sich sehr leicht in kaltem und heissem Wasser, die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol¹⁾ violettrothe Farbenreaktion (Mineralsäuren hindern das Zustandekommen der Reaktion), auf Zusatz von Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, der sich in siedender Flüssigkeit in feine Nadelchen verwandelt. Die Säurelösung giebt auf Zusatz von Bleiessig einen weissen Niederschlag, Kupferacetat erzeugt darin eine grünlichblaue Fällung. Besonders charakterisirt ist die Säure durch ihr Baryumsalz. Man erhält dasselbe durch Versetzen der kalten Säurelösung mit Baryumacetat in Form eines voluminösen, amorphen Niederschlags, welcher sich aber in feine Nadeln verwandelt, sobald er mit der Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Salz enthält Krystallwasser. Beim Erhitzen entwickelt es den Geruch nach Pyridinbasen. Die Analyse des bei 130° getrockneten Salzes ergab Werthe, welche mit der Formel

heisser, wässriger Lösungen in farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, welche beim Trocknen an der Luft matt werden. Sie liefert mit Eisenvitriol gelbröthliche Färbung, meine diesbezügliche frühere Angabe ist nicht ganz richtig und bezog sich auf ein Präparat, welches ich mehrere Jahre in meiner Sammlung aufbewahrt hatte.

$C_8H_2Ba_3NO_6 + H_2O$ in Einklang stehen. Die neue Säure besitzt im Wesentlichen die Eigenschaften der Tricarboxypyridinsäure von Hoogewerff und van Dorp¹⁾; ob sie mit derselben identisch oder isomer ist, wird die weitere Forschung feststellen.

München, 7. November 1880.

487. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxyvitinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 12. November.)

In dem mir heute zugegangenen 16. Heft der Berichte macht C. Böttlinger eine Mittheilung über Oxyvitinsäuren, welche mich bestimmt, aus einer grösseren, demnächst zu publicirenden Arbeit schon hier einige auf die beiden Oxyvitinsäuren bezügliche Angaben mitzutheilen.

Ich habe früher eine Oxyvitinsäure beschrieben²⁾, die ich durch anhaltendes Schmelzen von Mesitol oder Orthooxymesitylensäure mit Kaliumhydroxyd erhielt. Aus der Art ihrer Bildung schloss ich zunächst, nach Analogie verschiedener von mir untersuchter, ähnlicher Vorgänge, dass die Säure beide Carboxylgruppen in Orthostellung zum Hydroxyl enthalten werde. Wider Erwarten erhielt ich aber durch Erhitzen mit Salzsäure ein Kresol, welches in der Kalischmelze Salicylsäure lieferte. Ich musste danach dies Kresol als Orthokresol und die Oxyvitinsäure, aus der es abgespalten war, als die Orthoparasäure ansprechen.

Mittlerweile habe ich nun in erheblicher Menge auch die zweite Oxyvitinsäure dargestellt durch gelindes Schmelzen einer Sulfaminovitinsäure mit Kaliumhydroxyd, und zwar einer Sulfaminovitinsäure, welche durch Oxydation sowohl aus der Ortho-, wie aus der Parasulfaminomesitylensäure gewonnen wird.

Da die so erhaltene Orthoparaoxyvitinsäure sich als nicht identisch mit der aus Mesitol gewonnenen erwies, musste ich diese einer wiederholten Untersuchung unterziehen. Es gelang mir dann in der That Parakresol aus ihr abzuspalten und durch recht umständliche, in der vollständigen Abhandlung mitzutheilende Versuche die Ursache der früher beobachteten Bildung von Salicylsäure zu ermitteln.

Durch die weitere Oxydation der Orthooxymesitylensäure in der Kalischmelze entsteht also nicht, wie ich früher angab, die Orthopara-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 94.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 287.