

$C_8H_2Ba_3NO_6 + H_2O$  in Einklang stehen. Die neue Säure besitzt im Wesentlichen die Eigenschaften der Tricarbopyridinsäure von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup>; 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. Böttinger 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 beschrieben<sup>2)</sup>, 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-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 94.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 287.

sondern, wie ich *a priori* für wahrscheinlich hielt, die Diorthoxyvitinsäure.

Die beiden Oxyvitinsäuren haben so sehr verschiedene Eigenschaften, dass sie sich auf den ersten Blick unterscheiden lassen. Ich gebe in Folgendem eine kurze Charakteristik derselben:

Die Diorthoxyvitinsäure bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, ziemlich lange, meistens zu baumförmigen Gruppen verwachsene Nadeln, die in der Hitze sehr viel reichlicher löslich sind als in der Kälte.

Bei langsamem Erhitzen tritt schon bei etwa 230° theilweise Zersetzung und allmähliges Erweichen ein. Grössere Mengen, schnell erhitzt, kommen erst gegen 275° zum vollständigen Schmelzen.

Durch vorsichtiges Erhitzen zwischen Uhrgläsern lässt sich die Säure zum Theil unverändert sublimiren. Das leichte, völlig verfilzte Sublimat besteht aus mikroskopischen, schön irisirenden Blättchen, die sich, mit Wasser übergossen, allmählig in lange Nadeln umwandeln.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird Parakresol abgespalten.

Der sehr gut krystallisirende Dimethyläther schmilzt constant bei 79°. <sup>1)</sup>

Die Orthoparaoxyvitinsäure ist in kaltem Wasser fast garnicht und auch in heissem nur sehr wenig löslich. Sie scheidet sich aus dieser Lösung niemals in Nadeln, sondern in mikroskopisch kleinen, derben Krystallen von rhomboëderartigem Habitus aus.

Beginnt gegen 280° zu erweichen, schmilzt bei schnellerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung bei etwa 290°.

Die durch vorsichtige Sublimation gewonnene, leichte, lockere Masse besteht aus mikroskopisch kleinen, derben Krystallen, — nicht aus Nadeln oder Blättchen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird Orthokresol abgespalten.

Der sehr gut krystallisirende Dimethyläther schmilzt constant bei 128°.

<sup>1)</sup> Hinsichtlich der Reinigung meiner Diorthoxyvitinsäure bemerkt Böttinger: „Jacobsen hatte seine Säure aus einem in kaltem Wasser schwer löslichen und darum als gleichartig betrachteten Cadmiumsalz abgeschieden.“ In meiner Publikation (a. a. O. S. 287) heisst der betreffende Satz: „Behufs vollständiger Reinigung wurde sie (die bereits aus dem Cadmiumsalz abgeschiedene Säure) durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre methylalkoholische Lösung in den festen Dimethyläther verwandelt, dieser mit Wasserdämpfen überdestillirt, aus Weingeist krystallisirt, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt, aus der darauf gefällten Säure wieder das Cadmiumsalz und aus diesem die nunmehr ganz reine Säure dargestellt.“

Die Salze der beiden Oxyvitinsäuren sind, soweit ich sie untersucht habe, weniger auffallend von einander verschieden als die Säuren selbst.

Das Silbersalz der Orthoparasäure löst sich in heissem Wasser viel reichlicher als dasjenige der Diorthosäure.

Die normalen Baryumsalze zeigen beide die a. a. O. S. 288 geschilderte, eigenthümliche Beschaffenheit.

Die Zinksalze sind beide in der Kälte leicht, in der Hitze schwer löslich. Mit Eisenchlorid gaben beide Säuren eine rein rothe, durchaus nicht ins Violette spielende Färbung.

Was nun die Identität der von mir dargestellten Oxyvitinsäuren mit Bötttinger's Säuren anlangt, so musste es mir nach Bötttinger's ersten, kurzen Beschreibungen wenigstens wahrscheinlicher sein, dass seine  $\beta$ -Säure, als seine  $\alpha$ -Säure mit meiner jetzt als Diorthosäure erkannten identisch sei. Die am meisten in die Augen fallende Verschiedenheit der beiden Oxyvitinsäuren besteht darin, dass die Diorthosäure von heissem Wasser sehr viel reichlicher als von kaltem gelöst wird und sich aus dieser Lösung in verhältnissmässig langen Nadeln abscheidet, während die Orthoparasäure auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist und daraus niemals in Nadeln, sondern nur in mikroskopisch kleinen, derben Krystallen erhalten wird.

Diese Verschiedenheit schien in Bötttinger's Beschreibung wenigstens andeutungsweise dadurch zum Ausdruck zu kommen, dass von der  $\alpha$ -Säure gesagt wird, sie sei „eine weisse, krystallinische Masse, welche sich nur schwer in Wasser löst“, während die  $\beta$ -Säure „in kaltem Wasser fast garnicht, in heissem Wasser leichter löslich“ genannt wird. Ferner war das Silbersalz von Bötttinger's  $\alpha$ -Säure „selbst in heissem Wasser schwer löslich“, während dasjenige der  $\beta$ -Säuren „in kaltem Wasser fast garnicht, in siedendem Wasser nur sehr schwer“ löslich genannt, bei der letzteren also auf die Schwerlöslichkeit der grössere Nachdruck gelegt wird.

Falls die von mir wenigstens als möglich hingestellte Identität von Bötttinger's  $\beta$ -Säure mit meiner Diorthosäure wirklich vorläge, so käme jener  $\beta$ -Säure diejenige Formel zu, für welche schon Bötttinger durch die Mengenverhältnisse, in denen er die betreffenden Nitrosäuren erhielt, zu der nicht anfechtbaren Ansicht geführt wurde, dass sie von den beiden möglichen vielleicht die wahrscheinlichste sei.

In seiner nunmehrigen Mittheilung erklärt aber Bötttinger seine  $\beta$ -Säure für entschieden nicht identisch mit der von mir beschriebenen Oxyvitinsäure (d. h. der Diorthosäure). Hinsichtlich der Identität, oder Nichtidentität der letzteren mit seiner  $\alpha$ -Säure hat Bötttinger, wie die Mittheilung erwähnt, Zweifel gehabt, welche, wenn ich recht verstehe, durch eine in neuerer Zeit ausgeführte Untersuchung gehoben sein sollen. Ob aber bei Hebung derselben die Entscheidung

nach der Seite der Identität, oder der Nichtidentität gefallen ist, vermag ich der Mittheilung nicht zu entnehmen. Ich nehme das Erstere an, da noch am 12. September d. J. Hr. Böttinger mir gütigst mittheilte, er habe seine  $\alpha$ -Säure als identisch mit meiner (Diortho-) Oxyvitinsäure erkannt.

Sehr leicht wäre eine bestimmte Entscheidung herbeizuführen gewesen, wenn Böttinger, der den Methyläther der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in langen, feinen Nadeln krystallisirt erhielt, nicht unterlassen hätte den Schmelzpunkt desselben zu bestimmen.

Mit Wasserdämpfen flüchtig sind beide Oxyvitinsäuremethyläther; sie krystallisiren beide in Nadeln, unter Umständen auch in feinen Nadeln, aber der eine schmilzt bei  $79^{\circ}$ , der andere bei  $128^{\circ}$ .

Ich meinerseits kann über die Beziehungen der von Böttinger zu den von mir dargestellten Säuren nur das Folgende bemerken:

Es scheint mir nach Böttinger's bisherigen Mittheilungen möglich, dass seine  $\beta$ -Säure mit meiner Diorthosäure identisch ist <sup>1)</sup>.

Es scheint mir jetzt, nachdem nunmehr auch die  $\alpha$ -Säure als in feinen, verästelten, in der Hitze beträchtlich leichter löslichen Nadeln auftretend beschrieben wurde, ebenso möglich, dass Böttinger's  $\alpha$ -Säure mit meiner Diorthosäure identisch ist.

Dagegen ist der Beschreibung nach entschieden keine von Böttinger's Säuren mit der Orthoparasäure identisch, — wie immer auch eine etwa nachträglich mit dem  $\alpha$ -Oxyvitinsäuremethyläther vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ausfallen möge.

#### 488. A. Hantzsch: Ueber die Einwirkung des käuflichen Trimethylamins auf $\beta$ -Naphtol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIX.)

Wie ich vor Kurzem gezeigt habe, lässt sich das  $\alpha$ -Naphtylamin leicht in Derivate des  $\alpha$ -Naphtols verwandeln; es lag somit nahe, umgekehrt in Naphtalinderivaten die Ersetzung des Wasserrestes durch den des Ammoniaks oder seiner Abkömmlinge zu versuchen. Indessen sind hierauf bezügliche Versuche, welche in der  $\beta$ -Reihe wegen der geringen Kenntniss des  $\beta$ -Naphtylamins besonderes Interesse darbieten mussten, vor Kurzem bereits von Hrn. Oehler mit

<sup>1)</sup> Auf die etwas abweichenden Angaben über das Verhalten der betreffenden Säuren in der Hitze ist schon an und für sich bei diesen Körpern, die sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes theilweise zersetzen, kein grosses Gewicht zu legen. Vollends kann in diesem Falle die Abweichung nicht überraschen, da Böttinger's Säure schon durch die violette, oder rothviolette Färbung, welche sie mit Eisenchlorid gab, eine Verunreinigung mit einer Oxymonocarbonsäure anzeigte.