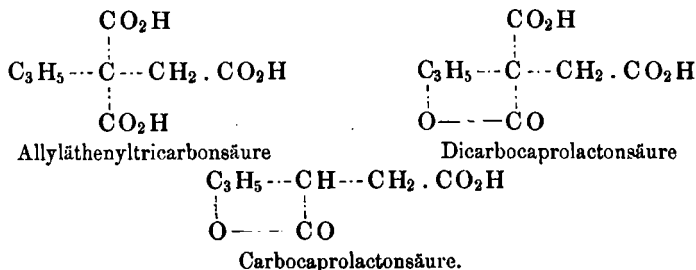


Wenn die Lactonsäure zum Schmelzen erhitzt wird, giebt sie Kohlensäure ab, und geht in Carbocaprolactonsäure<sup>1)</sup> über. Der Schmelzrückstand bleibt erst flüssig, aber nach Zusatz von einem Krystall der letzterwähnten Säure erstarrt die Masse sofort.

Das Verhältniss zwischen Allyläthylnyltricarbonsäure, Dicarbo-  
caprolactonsäure und Carbocaprolactonsäure wird durch folgende Formeln versinnlicht:



Was die Dicarboaprolactonsäure anbetrifft, so ist zu bemerken, dass hier zwei Wasserstoffatome in dem Lactonring ersetzt sind, das eine durch  $\text{CO}_2\text{H}$ , das andere durch  $\text{CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . Sie dürfte das erste Beispiel einer zweibasischen Lactonsäure sein.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass, wie auch zu erwarten war, die Allyläthylnyltricarbonsäure sich in Bezug auf Lactonbildung ganz analog der anderen von mir untersuchten  $\alpha$ -allylsubstituirten Säuren verhält.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

#### 244. Ad. Lieben und L. Haitinger: Untersuchungen über Chelidonsäure.

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Jahre 1838 von Probst entdeckte Chelidonsäure ist ihrer chemischen Constitution nach auch heute noch so gut wie unbekannt, und es ist bisher nicht gelungen, Beziehungen zwischen ihr und anderen bekannten Körpern festzustellen.

Mit einer umfassenden Untersuchung über diese Säure beschäftigt, deren vollständige Durchführung noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, wollen wir einige der bisher von uns erhaltenen Resultate vorläufig mittheilen, um uns ungestörtes Fortarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern.

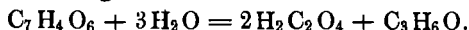
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 333.

Lerch, der 1846 zuerst die Zusammensetzung der Chelidonsäure ermittelt und ihre Salze ausführlich untersucht hat, betrachtet sie als dreibasische Säure. Lietzenmayer dagegen hält es für wahrscheinlicher, dass sie eine zweibasische Säure sei und fasst die metallreicheren Salze, deren Darstellung ihm gelungen ist, als basische Verbindungen auf.

Unsere Versuche haben uns zu der Meinung geführt, dass die Chelidonsäure zweibasisch ist und dass die neutralen dreibasischen Salze Lerch's oder die basischen Salze Lietzenmayer's überhaupt gar nicht mehr der Chelidonsäure, sondern einer neuen Säure entsprechen, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers aus der Chelidonsäure hervorgeht und die besondere von denen der Chelidonsäure verschiedene Reaktionen zeigt. Die neue Säure entsteht, wenn man Chelidonsäure oder ihre Salze mit Alkalien oder Erdalkalien bis zu stark basischer Reaktion versetzt, wobei Gelbfärbung eintritt. Säuert man dann mit Essigsäure an, so giebt die saure gelbe Lösung mit Blei- und Silbersalzen gelbe Niederschläge (während Chelidonsäure weisse liefert) und mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung (Chelidonsäure giebt nur nach sehr langem Stehen eine braune Färbung). Der aus der essigsäuren Lösung gefällte gelbe Bleiniederschlag entspricht der Formel  $Pb_2 C_7 H_2 O_7 + H_2 O$  und lässt auf die Existenz einer vierbasischen Säure (die jedoch wahrscheinlich nur zwei Carboxylgruppen enthält) schliessen, welche unter dem Einfluss kräftiger Basen in der Kälte aus der zweibasischen Chelidonsäure entstanden ist. Wenn man eine alkalische Chelidonsäurelösung mit Schwefelsäure übersättigt und dann mit Aether ausschüttelt, so kann man die freie Säure selbst erhalten, welche noch die oben angegebenen, von der Chelidonsäure verschiedenen Reaktionen zeigt, sich aber ausnehmend leicht wieder in Chelidonsäure zurückverwandelt.

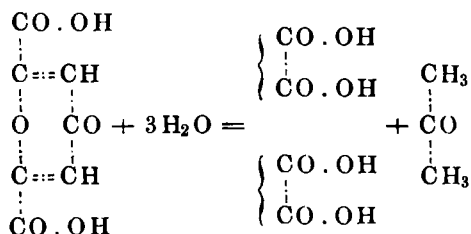
Folgender Versuch ist geeignet, die Constitution der Chelidonsäure wesentlich aufzuklären.

Lässt man freie Alkalien oder alkalische Erden statt in der Kälte vielmehr bei Siedehitze auf Chelidonsäure einwirken, so entsteht nicht nur Oxalsäure, wie bereits bekannt, sondern ausserdem auch Aceton<sup>1)</sup>, das wir mit vollständiger Sicherheit nachgewiesen haben. Durch sorgfältiges qualitatives und quantitatives Studium dieser Reaction haben wir gefunden, dass gar kein anderes Produkt dabei gebildet wird und dass die Chelidonsäure beim Kochen mit Kalk ganz glatt im Sinne der Gleichung zerfällt:



<sup>1)</sup> Nach einer mündlichen Mittheilung von Lerch hat auch er bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch kochende Alkalien stets einen eigenthümlichen Geruch beobachtet, der einigermassen an Aceton erinnerte.

Daraus lässt sich schliessen, dass im Molekül der Chelidonsäure, 3 C so gestellt sind, dass sie, wenn die Elemente des Wassers aufgenommen werden, sich leicht als Aceton abspalten, während die 2 C, die zunächst an die zwei Carboxyle gebunden sind, fähig sein müssen bei derselben Reaktion Carboxylgruppen zu bilden. Diesen Bedingungen, sowie auch den sonst bisher von uns studirten Reaktionen entspricht die in der folgenden Gleichung gebrauchte rationelle Formel für Chelidonsäure:

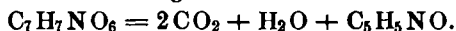


Mit Zink und Essigsäure behandelt, liefert die Chelidonsäure eine krystallinische Säure,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ , als Reduktionsprodukt, die bei circa  $140^\circ$  schmilzt und gut krystallisierende Salze giebt. Die Reduktion ist von einer, übrigens nur geringfügigen, Kohlensäureentwicklung begleitet.

Ein interessantes Derivat der Chelidonsäure ist die von Lietzenmayer beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure entstehende Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6$ . Nach unseren Versuchen halten wir es für wahrscheinlich, dass darin der Stickstoff weder als Amido- noch als Imidogruppe, sondern vielmehr mit allen drei Valenzen an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten ist.

Durch Kochen mit Alkalien oder Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$  wird die Ammonchelidonsäure, wie wir sie vorläufig nennen wollen, nicht oder kaum angegriffen; durch Erhitzen mit Wasser auf  $195^\circ$  wird nicht etwa Ammoniak, wohl aber Kohlensäure abgespalten und ein neutrales, in Wasser sehr leicht lösliches Zersetzungsprodukt erhalten.

Derselbe Körper, der aus Wasser in schönen, wasserhaltigen, leicht verwitternden Krystallen anschießt, kann auch durch Erhitzen der trockenen Ammonchelidonsäure gewonnen werden, die dabei quantitativ im Sinne der Gleichung zerfällt:



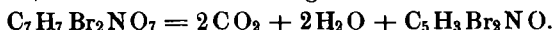
Die so auf zweierlei Wegen erhaltene Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$  ist, obwohl neutral, gleichwohl fähig, sich mit Salzsäure zu verbinden und auch ein Chloroplatinat zu liefern. Wir glauben sie als Oxypyridin betrachten zu dürfen und haben experimentell ihre Beziehung zum Pyridin in der Weise festgestellt, dass wir sie gemengt mit Zinkstaub

der trockenen Destillation unterworfen. Dadurch wird in der That Pyridin erhalten.

Wie vorauszusehen war, liefert auch die Ammonchelidonsäure selbst direkt Pyridin, wenn sie mit Zinkstaub gemengt der trockenen Destillation unterworfen wird. Darauf gestützt, kann diese Säure als eine Oxypyridindicarbonsäure (vielleicht noch chemisch gebundenes Wasser enthaltend) aufgefasst werden.

Die Reihe von Reaktionen, durch die wir hier zum Pyridin gelangt sind, ist vielleicht geeignet, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution dieses Körpers zu liefern, denn sie giebt der Vermuthung Raum, dass im Oxypyridin und im Pyridin der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, während nach der heute geltenden Annahme der Stickstoff im Pyridin mit seinen drei Valenzen nur an zwei Kohlenstoffatome geknüpft ist.

Behandelt man die zweibasische Ammonchelidonsäure mit Brom bei Gegenwart von Wasser, so wird unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoff eine dreibasische (doch wohl nur zwei Carboxyle enthaltende) krystallinische Säure,  $C_7H_7Br_2NO_7$ , gewonnen, die namentlich durch eine Purpurfärbung, die sie mit Eisenchlorid giebt, ausgezeichnet ist. Beim Erhitzen zerfällt sie, ähnlich wie die Ammonchelidonsäure, im Sinne der Gleichung:



Die so gewonnene Verbindung,  $C_5H_3Br_2NO$ , die wir als Dibromoxyppyridin betrachten, kann auch aus Oxypyridin erhalten werden, indem man in die wässrige Lösung Brom oder Bromwasser einträgt, wobei die Bromfarbe sofort verschwindet und zugleich Bromwasser gebildet wird. Das Dibromoxyppyridin ist ein krystallinischer, in Wasser sehr schwer löslicher, auch in verdünnten Säuren unlöslicher Körper, der in Alkalien sich leicht auflöst und durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder unverändert ausgefällt wird. In concentrirter Salzsäure löst er sich auf und liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Chloroplatinat,



In verdünntem Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt, liefert das Dibromoxyppyridin eine sehr schwer lösliche krystallinische Silberverbindung. Der Versuch, einen Methyläther des Dibromoxyppyridins darzustellen, gelang ohne Schwierigkeit, indem wir es mit der berechneten Menge Kali, Methylalkohol und einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre durch 5 Stunden im Wasserbad erhitzen. Durch Behandlung mit Wasser und Umkrystallisiren konnte der entstandene Aether in hübschen Krystallen erhalten werden, die bei  $192^{\circ}$  schmolzen, und bei Behandlung mit Salzsäure und Platinchlorid ein in kreuz- und sternförmig

vereinten rhombischen Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat lieferten.

Nach Vorstehendem kann man nicht zweifeln, dass dies Dibromoxy pyridin identisch ist mit dem gleich zusammengesetzten Körper, den Hofmann<sup>1)</sup> auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Piperidin erhalten und den er scharfsinniger Weise als Dibromoxy pyridin angesehen hat, obgleich es ihm nicht gelungen war, zwischen ihm und dem Pyridin eine experimentelle Beziehung aufzufinden.

-----

**245. Ad. Lieben und L. Haitinger: Notiz über die Umwandlung der Meconsäure in Pyridin.**

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben der Mittheilung, die wir im Laufe des Monats April der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien über Chelidonsäure gemacht haben<sup>2)</sup> und deren Inhalt mit kleinen Zusätzen in vorstehender Notiz wiedergegeben ist, die Bemerkung beigefügt, dass wir uns vorbehalten Untersuchungen darüber anzustellen, ob zwischen Meconsäure und Pyridin nicht vielleicht ähnliche Beziehungen bestehen, wie wir sie zwischen Chelidonsäure und Pyridin aufgefunden haben.

Dieser Vorbehalt ist durch die inzwischen erschienene schöne Arbeit von Ost<sup>3)</sup>, in der es dem Verfasser gelungen ist einen Zusammenhang zwischen Meconsäure und Picolinsäure (also indirekt auch mit Pyridin) nachzuweisen gegenstandslos geworden und verzichten wir daher auf weitere Verfolgung unseres Vorhabens. Nur einen bereits ausgeführten Versuch wollen wir mittheilen, weil er auch nach der Ost'schen Untersuchung noch Interesse bietet. Während nämlich Ost auf einem ziemlich umständlichen Wege durch Vermittlung mehrerer Zwischenglieder die Meconsäure in ein bekanntes Pyridinderivat übergeführt hat, ist es uns gelungen auf sehr einfache Weise das Pyridin selbst aus Meconsäure darzustellen.

Genau ebenso nämlich, wie wir aus der durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure bereiteten Ammonchelidonsäure durch Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin erhalten haben, — haben wir auch aus der durch Einwirkung von Ammoniak auf Meconsäure dargestellten sogenannten Comenaminsäure durch die gleiche Reaktion Pyridin ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 986.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie 1883, p. 273 und 339.

<sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chemie 27, p. 257 (April 1883).