

Substanz und verwandelt sich zugleich selbst in Bromid, während Chlorwasserstoff entweicht, so dass die störende Wirkung des Bromwasserstoffes vermieden wird. Diese Wahrnehmung zeigt u. a., dass die Chlorübertragung keine einfache s. g. Contactwirkung ist, vielmehr das Halogen des Ueberträgers sich an der Umsetzung betheiligt.

Bezüglich der Einzelheiten dieser Versuche verweise ich auf die demnächst zu veröffentlichende Arbeit des Herrn Scheufelen, die noch einige andere bemerkenswerthe Ergebnisse geliefert hat.

Indem ich hier diese vorläufige Mittheilung mache, bemerke ich ausdrücklich, dass ich durch dieselbe keinen Fachgenossen hindern möchte, seine Kräfte der weiteren Ausbildung dieser Methoden zu widmen. Ich wünsche nur die bereits vollendete Arbeit meines Schülers, von der eine vorläufige Notiz zu geben wir bisher nicht nöthig erachteteu, vor dem Scheine zu bewahren, als stände sie auf den Schultern jener vorläufigen Mittheilung einer nach Angabe des Autors noch unvollendeten Untersuchung.

Tübingen, 18. Juli 1885.

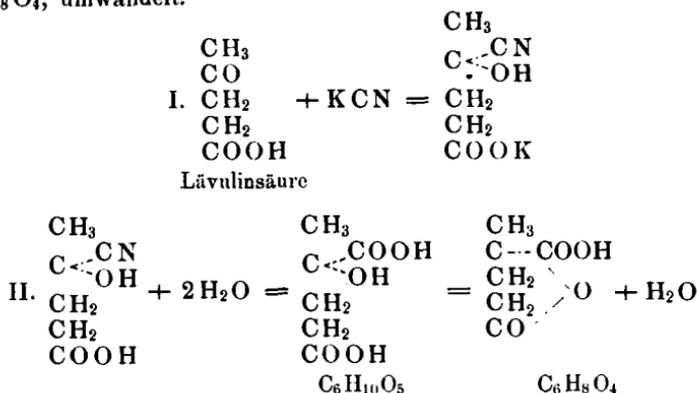
399. K. Kreckeler und B. Tollens: Ueber γ -Methylhydroxyglutarsäure aus Lävulinsäure und die entsprechende Lactonsäure.
(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Interesse musste es sein, zu suchen, von der Lävulinsäure, welche aus Kohlenhydraten unter Abspaltung von Kohlenstoff entsteht, durch Anlagerung von Kohlenstoff wieder in die Reihe mit 6 Atomen Kohlenstoff zurückzugelangen.

Hierzu bot sich die Methode der Anlagerung von Blausäure an das Ketoncarbonyl der Lävulinsäure. Es ist uns gelungen, durch wiederholte Digestion — zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und gegen Ende der Reaction bei 80—100° — von Lävulinsäure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge reinen Cyankaliums vermuthlich die Cyanhydroxyverbindung und aus dieser durch Zusatz von Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und durch Erwärmen mit Salzsäure die entsprechende Carboxylverbindung zu gewinnen.

Die Carboxylverbindung ist eine zweibasische Hydroxysäure $C_6H_{10}O_5$, welche jedoch, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, wenig-

stens zum grössten Theil sich in die entsprechende Lactonsäure, $C_6H_8O_4$, umwandelt.



Bis jetzt sind das Baryumsalz, $C_6H_8O_5 \cdot Ba + 4H_2O$, welches bei $100^\circ 3\frac{1}{2}$, bei $140-150^\circ$ 4 Moleküle Wasser verliert, und die freie Lactonsäure, $C_6H_8O_4$, untersucht und analysirt worden; ersteres krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in mikroskopischen Nadeln, letztere bildet zerfliessliche Prismen, welche in Aether leicht löslich sind und bei $69-70^\circ$ schmelzen.

Durch Titriren mit Natronlauge haben wir constatirt, dass diese Säure in der Kälte 1 Atom Natrium, in der Hitze 2 Atome Natrium zur Neutralisation erfordert, wie es die Umwandlung in das Natriumsalz der entsprechenden zweibasischen Säure $C_6H_{10}O_5$ voraussetzt. Sie wirkt, obgleich asymmetrischer Kohlenstoff vorhanden ist, in circa 14 procentiger Lösung nicht auf die Ebene des polarisirten Lichtes drehend ein.

Die Säuren $C_6H_{10}O_5$ und $C_6H_8O_4$ sind jedenfalls identisch mit den von Fittig und Bredt¹⁾ aus Isocaprolacton erhaltenen Säuren gleicher Formeln und gleicher Eigenschaften, welche von jenen Forschern als Methoxyglutarsäure und deren Lactonsäure beschrieben sind, so schmilzt nach Bredt die Lactonsäure bei $68-70^\circ$. Zur Unterscheidung von anderen Säuren dieser Zusammensetzung möchten wir die obige Säure als γ -Methylhydroxyglutarsäure bezeichnen.

Unter den isomeren Säuren $C_6H_8O_4$ heben wir die von Kiliiani²⁾ aus dem Saccharon durch gelinde Reduction mit Jodwasserstoff hergestellte heraus, weil man der Constitution des Saccharins nach Identität mit der oben beschriebenen vermuthen könnte. Dieselbe ist jedoch verschieden von unserer Säure, da sie nach Kiliiani schon in der Kälte 2 Atome Natrium aufnimmt, also keine Lactonsäure sein

¹⁾ Ann. Chem. 208, 63; diese Berichte XIV, 1781.

²⁾ Ann. Chem. 218, 368.

kann, und da sie ferner bei 139° schmilzt und ungesättigter Natur ist. Ebenso wenig ist die obige Säure identisch mit der Methylglutaconsäure von Conrad und Guthzeit¹⁾, welche bei 137° schmilzt und wohl identisch mit Kiliāni's Säure ist.

Wir sind mit Fortsetzung der obigen Arbeit beschäftigt.

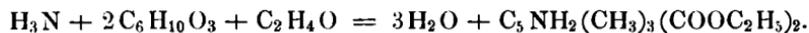
Im Anschluss an diese Mittheilung möchten wir berichten, dass wir das Strontium-, Baryum-, Mangan- und Quecksilberoxydsalz der Lävulinsäure in krystallisirter Form erhalten haben; das erstgenannte Salz krystallisirt leicht, die übrigen nur mit Schwierigkeit bei langem Stehen der syrup- oder gummiartigen Lösungen. Das Magnesiumsalz haben wir bis jetzt nur zu anfangender Krystallisation gebracht.

Göttingen, 10. Juli 1885.

400. R. Michael: Neue Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigäther, Aldehyden und Ammoniak.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, dass sich Pyridinderivate bilden durch Einwirkung von 1 Molekül Ammoniak auf 2 Moleküle Acetessigäther und 1 Molekül eines Aldehyds (z. B. Acetaldehyd) im Sinne der Gleichung:



Es resultirt eine Hydroverbindung, die erst nach Verlust von 2 Wasserstoffatomen in das echte Pyridinderivat $\text{C}_5\text{N}::\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ übergeht. Bezüglich der Erklärung dieses Processes verweise ich auf die Abhandlung von Hantzsch²⁾.

Durch Betrachtung der dort gegebenen Formulirung des Condensationsprocesses wurde ich veranlasst, zu untersuchen, ob sich vielleicht durch Ersatz des einen Moleküls Acetessigäther durch 2 Moleküle Acetaldehyd unter Abspaltung von 4 Molekülen Wasser die Condensation in dem Sinne vollzöge, dass sofort ein echtes Pyridin-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 259.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 1—82