

Untersuchungen über Chelidonsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **Ad. Lieben** und **L. Haitinger**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1883.)

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.

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.

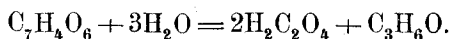
Unsere Versuche haben uns zu der Meinung geführt, dass die neutralen dreibasischen Salze Lerch's, oder die basischen Salze Lietzenmayer's überhaupt gar nicht mehr der Chelidonsäure, sondern einer neuen Säure entsprechen, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers aus der Chelidonsäure hervorgeht und die besondere, von denen der Chelidonsäure verschiedene Reactionen zeigt. Wenn man nämlich Chelidonsäure oder ihre Salze mit Alkalien oder Erdalkalien bis zu stark basischer Reaction versetzt, wobei Gelbfärbung eintritt, und dann mit Essigsäure ansäuert, so gibt die saure gelbe Lösung mit Blei- und Silbersalzen gelbe

Niederschläge, während Chelidonsäure weisse Niederschläge liefert, — und mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung (Chelidonsäure gibt nur nach sehr langem Stehen eine braune Färbung). Das aus der essigsäuren Lösung gefällte gelbe Bleisalz entspricht der Formel $Pb_2C_7H_2O_7 + H_2O$, aus der man auf die Existenz einer vierbasischen Säure (die jedoch wahrscheinlich nur zwei Carboxylgruppen enthält), aus der zweibasischen Chelidonsäure unter dem Einfluss kräftiger Basen in der Kälte entstanden, schliessen kann. Wenn man eine alkalische Chelidonsäurelösung mit Schwefelsäure übersättigt und dann mit Äther ausschüttelt, so kann man die freie Säure selbst erhalten, welche noch die oben angegebenen, von der Chelidonsäure verschiedenen Reactionen zeigt, sich aber ausnehmend leicht wieder in Chelidonsäure zurückverwandelt. Was diese letztere anlangt, so halten wir sie für zweibasisch.

Folgender Versuch ist geeignet die Constitution der Chelidonsäure wesentlich aufzuklären.

Wenn man freie Alkalien oder alkalische Erden statt in der Kälte vielmehr bei Siedhitze auf Chelidonsäure wirken lässt, so entsteht nicht nur Oxalsäure, wie bereits bekannt, sondern ausserdem auch Aceton¹, das wir mit vollständiger Sicherheit nachgewiesen haben.

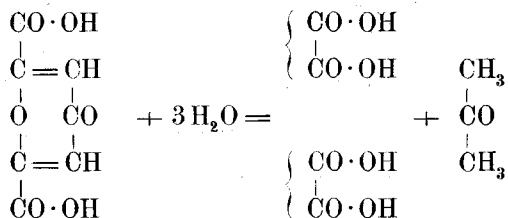
Durch ein sorgfältiges qualitatives und quantitatives Studium dieser Reaction haben wir gefunden, dass gar kein anderes Product dabei gebildet wird, und dass die Chelidonsäure beim Kochen mit Kalk ganz glatt im Sinne der Gleichung zerfällt:



Daraus lässt sich schliessen, dass im Molecül 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 Reaction Carboxylgruppen zu bilden.

¹ 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.

Wir verschieben die Discussion und theoretische Verwerthung unserer Resultate auf einen späteren Zeitpunkt und stellen einstweilen nur behufs verständlicherer Interpretation der obigen Gleichung eine (noch unerwiesene) rationelle Formel für Chelidonsäure auf:



Mit Zink und Essigsäure behandelt, liefert die Chelidonsäure eine krystallinische Säure als Reductionsproduct, die bei circa 140° schmilzt und sich durch ihr gesamtes Verhalten wesentlich von der Chelidonsäure unterscheidet. Die Reduction ist von einer, übrigens nur geringfügigen, Kohlensäure-Entwicklung begleitet.

Ein interessantes Derivat der Chelidonsäure ist die von Lietzenmayer beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak 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 Kohlenstoffatome gebunden enthalten ist. Durch Kochen mit Alkalien oder Erhitzen mit Wasser auf 150° wird die Ammonchelidonsäure, wie wir sie vorläufig nennen wollen, nicht oder kaum angegriffen; durch Erhitzen mit Wasser auf 195° wird nicht etwa Ammoniak, wohl aber Kohlensäure abgespalten und ein vollständig neutrales, in Wasser sehr leicht lösliches Zersetzungsproduct erhalten.

Behandelt man die zweibasische Ammonchelidonsäure mit Brom bei Gegenwart von Wasser, so wird unter reichlicher Bildung von HBr eine 2 Br enthaltende dreibasische krystallinische Säure gewonnen, die namentlich durch eine Purpurfärbung, die sie mit Eisenchlorid gibt, ausgezeichnet ist; sie enthält wahrscheinlich nur zwei Carboxyle.