

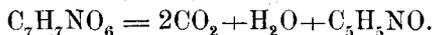
Untersuchungen über Chelidonsäure.

2. vorläufige Mittheilung.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1883.)

Wir haben in unserer ersten vorl. Mittheilung bereits erwähnt, dass die Ammonchelidonsäure $C_7H_7NO_6$ beim Erhitzen mit Wasser auf 195° unter Abgabe von Kohlensäure sich in einen neutralen, sehr leicht löslichen Körper verwandelt. Derselbe Körper, der aus Wasser in schönen wasserhältigen, leicht verwitternden Krystallen anschießt, kann auch durch Erhitzen der trockenen Ammonchelidonsäure erhalten werden, die dabei quantitativ im Sinne der Gleichung zerfällt:



Die so auf zweierlei Wegen erhaltene Verbindung C_5H_5NO ist, obwohl neutral, gleichwohl fähig, sich mit HCl zu verbinden und auch ein Chloroplatinat zu liefern. Wir betrachten sie als Oxyppyridin und haben experimentell ihre Beziehung zum Pyridin in der Weise festgestellt, dass wir sie gemengt mit Zinkstaub der trockenen Destillation unterwarfen. Dadurch wird in der That Pyridin erhalten.

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

Die Reihe von Reactionen, durch die wir hier zum Pyridin gelangt sind, ist vielleicht geeignet, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution dieses Körpers zu liefern und eine von der bisher festgehaltenen Vorstellung etwas verschiedene Auffassung zu begründen. Die Beziehungen der Ammonchelidonsäure zur Chelidonsäure machen es uns nämlich sehr wahrscheinlich, dass in ihr der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome zugleich

gebunden ist. Wenn nun bei den oben angeführten Reactionen keine Umlagerung der Atome eintritt, so würde daraus folgen, dass auch im Oxypyridin und im Pyridin dieselbe Bindungsweise des Stickstoffatoms statthat, im Gegensatz zu der jetzt allgemein geltenden Annahme, wonach der Stickstoff im Pyridin nur an 2C direct gebunden ist.

Wenn man in eine wässrige Lösung von Oxypyridin Brom oder Bromwasser einträgt, so verschwindet die Bromfarbe sofort; man erhält jedoch nicht ein Additionsproduct, sondern unter gleichzeitiger Bildung von HBr, vielmehr ein Substitutionsproduct, das der Formel $C_5H_3Br_2NO$ entspricht. Derselbe Körper kann auch, in ganz analoger Weise wie das Oxypyridin aus der Ammonchelidonsäure hervorgeht, durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser aus jener gebromten Ammonchelidonsäure erhalten werden, die wir in unserer ersten vorl. Mittheilung erwähnt haben.

Die Verbindung $C_5H_3Br_2NO$ ist als Dibromoxypyridin zu betrachten. Es 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 $(C_5H_3Br_2NO \cdot HCl)_2 + PtCl_4$. In verdünntem Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt liefert das Dibromoxypyridin eine sehr schwer lösliche krystallinische Silberverbindung.

Wir halten es für höchst wahrscheinlich, dass dies Dibromoxypyridin identisch ist mit dem gleich zusammengesetzten Körper, den Hofmann auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Piperidin erhalten und den er scharfsinnigerweise als Dibromoxypyridin angesehen hat, obgleich es ihm nicht gelungen war, zwischen ihm und dem Pyridin eine experimentelle Beziehung aufzufinden.

Der Gedanke liegt nahe, dass ähnliche Beziehungen, wie wir sie zwischen Chelidonsäure und Pyridin nachgewiesen haben, auch vielleicht zwischen Meconsäure und Pyridin bestehen mögen, und glauben wir das Recht erworben zu haben, uns Versuche in dieser Richtung vorzubehalten.