

## Untersuchungen über Chelidonsäure.

Von L. Haitinger und Ad. Lieben.

I. Abhandlung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1884.)

### Historisches.

Die Chelidonsäure wurde 1839 von Probst<sup>1</sup> entdeckt, der ihre Darstellung aus dem Saft von *Chelidonium majus* beschreibt und eine Anzahl Salze dargestellt hat. Lerch<sup>2</sup> ermittelte 1846 ihre Zusammensetzung und die einer langen Reihe von Salzen. Nach ihm ist Chelidonsäure eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung  $C_{14}H_5O_{13}$  (C=6, H=1, O=8). Ihre Krystalle enthalten je nach den Umständen, unter denen die Krystallisation erfolgt, noch 1 oder 2 HO als Krystallwasser, geben jedoch beim Trocknen bei 100° nicht nur ihr Krystallwasser ab, sondern verlieren auch noch 1 HO, das zur Constitution gehört. Die getrocknete Säure entspricht daher der Formel  $C_{14}H_4O_{12}$  und stellt, wie man etwa heute sagen würde, ein erstes Anhydrid der dreibasischen Chelidonsäure  $C_{14}H_5O_{13}$  dar. Auf Lerch's Untersuchung gestützt, hat man seither die Chelidonsäure als dreibasische Säure betrachtet, ihr aber doch zugleich statt der Formel  $C_{14}H_5O_{13}$ , vielmehr die der getrockneten Säure  $C_{14}H_4O_{12} = C_7H_2O_6$  (C = 12, H = 1, O = 16) beigelegt.

Eine interessante Zersetzung der Chelidonsäure lehrte Wilde<sup>3</sup> 1863 kennen, indem er nachwies, dass sie durch Brom bei Gegenwart von Wasser in Oxalsäure und einen Körper von der Zusammensetzung des Pentabromacetons, nebst etwas Bromoform, gespalten wird. Auch untersuchte er das Verhalten der Chelidon-

<sup>1</sup> Annalen der Pharm. 29, p. 116.

<sup>2</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 57, p. 273.

<sup>3</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 127, p. 164.

säure bei höherer Temperatur, worüber bereits einige Angaben von Lerch vorlagen, gelangte jedoch nicht zu präzisen Resultaten.

Sandow,<sup>1</sup> der 1872 die Einwirkung von Brom und Chlor auf Chelidonsäure untersuchte, ohne, wie es scheint, von Wilde's Versuchen Kenntniss zu haben, erhielt wie dieser durch Brom Oxalsäure und Bromoform, statt des Pentabromacetons aber das sogenannte Bromoxoform  $C_3HBr_5O_2$  (wohl nur unreines Pentabromaceton). Sandow stellte ferner die drei Äther dar, die man von der dreibasischen Chelidonsäure erwarten durfte, doch haben sich seine bezüglichlichen Angaben bei unserer Untersuchung als unrichtig herausgestellt.

Die letzte Arbeit über Chelidonsäure rührt von Lietzenmayer<sup>2</sup> her, der, anknüpfend an die Angaben von Probst und Lerch, sowie an eine darauf bezügliche Notiz von Hutstein<sup>3</sup> zunächst die Bereitungsweise der Chelidonsäure verbesserte und einige neue Salze darstellte. Die Darstellung der dreibasischen Salze Lerch's gelang ihm nicht und er betrachtet die Chelidonsäure daher als zweibasische Säure. Die Salze, die mehr Metall enthalten als dem neutralen Salz entspricht, fasst er als basische Salze auf. Ein weiteres Argument gegen die dreibasische Natur der Chelidonsäure findet Lietzenmayer in dem Verhalten zu Salzsäure, durch deren Einwirkung selbst bei langem Kochen oder bei  $170^\circ$  keine Kohlensäure abgespalten wird, vielmehr die Chelidonsäure, bis auf die Bildung eines rothen Nebenproductes, im Wesentlichen unverändert bleibt. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam erhielt Lietzenmayer nur einen gelblichen, sauren Syrup, der zu einer gummiartigen Masse eintrocknete und zur Analyse nicht geeignet schien. Von grösserer Wichtigkeit ist die Beobachtung, dass Chelidonsäure durch Kochen mit Ammoniak in eine neue, sehr stabile zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $C_7H_7O_6N$  übergeführt wird, von der der Verfasser auch mehrere Salze dargestellt hat.

Wir werden in der folgenden Darlegung unserer Untersuchungen noch Gelegenheit haben, auf einzelne Angaben der

---

<sup>1</sup> Inauguraldissertation. Jena 1872.

<sup>2</sup> Inauguraldissertation. Erlangen 1878.

<sup>3</sup> Chem. Centralbl. (1851), p. 400.

genannten Autoren zurückzukommen. In fast allen Arbeiten wird auf die wahrscheinlich nahe Beziehung zwischen Chelidonsäure und Meconsäure hingewiesen, doch ist keinerlei experimenteller Beweis für einen derartigen Zusammenhang erbracht worden, wie denn überhaupt die angeführten Untersuchungen noch keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Chelidonsäure an die Hand geben.

### Darstellung von Chelidonsäure.

Wir haben im Laufe mehrerer Jahre alle bisher angegebenen Methoden zur Bereitung von Chelidonsäure angewendet, sind aber schliesslich bei der von Lietzenmayer empfohlenen stehen geblieben. Nachdem die betreffende Abhandlung in keine der verbreiteten Zeitschriften, noch auch in die chemischen Handbücher übergegangen ist, wollen wir die wesentlichen Punkte der dort angegebenen Darstellungsmethode hier kurz mittheilen. Es wird der ausgepresste, durch Aufkochen mit Eiweiss und Coliren geklärte Saft mit Salpetersäure (6—8 Grm. vom specifischen Gewichte 1·3 für je 1 Kilo Saft) angesäuert und so lange mit Bleinitrat versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird gut gewaschen, dann mit etwa der zehnfachen Menge Wassers angerührt und mit einer Lösung von Calciumhydrosulfid zersetzt, was leicht und schnell von Statten geht. Die Lösung des Calciumchelidonats wird sofort abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert, mit Thierkohle gekocht und zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Kalksalz wird, wenn es noch etwas gelblich gefärbt sein sollte, aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure und Thierkohle umkrystallisirt. Sodann löst man es bei Kochhitze in salpetersäurehaltigem Wasser und setzt die berechnete Menge Silbernitrat hinzu. Beim Abkühlen scheidet sich Silberchelidonat ab, das abgesaugt, gewaschen, in heissem Wasser suspendirt, mit Salzsäure zerlegt wird. Man filtrirt vom Chlorsilber ab und erhält beim Erkalten sofort reine Chelidonsäure.

Wir stellten nach diesem Verfahren mehrmals grössere Mengen der Säure dar und erhielten jedesmal ein reines, farbloses Product, sofern wir nicht verabsäumten schon das Calciumchelidonat vollkommen farblos darzustellen. Falls dieses auch nur schwach gefärbt ist, wird nur eine bräunliche Säure erhalten

und diese lässt sich weder durch Umkrystallisiren für sich, noch auch durch Behandlung mit Thierkohle vollständig entfärben.

Was die Ausbeute an Calciumchelidonat anlangt, so erhielten wir Mengen, die zwischen 0·6—1·0 Grm. per Kilogramm des frischen Krautes variirten. Aus einem Gramm Calciumsalz erhält man 0·7 Grm. Chelidonsäure. Dass in dem Saft von *Chelidonium majus* ausser Chelidonsäure auch Citronensäure und gewöhnliche Äpfelsäure (nicht ein Isomeres derselben) enthalten ist, hat der Eine von uns schon früher nachgewiesen.<sup>1</sup> Ausserdem wurden erhebliche Mengen Phosphorsäure, Kalium, sowie auch Calcium und Magnesium in dem Krautsafte gefunden.

### Ätherification der Chelidonsäure.

Behufs Darstellung der Äther der Chelidonsäure wurde dieselbe in der 10—12fachen Menge absoluten Alkohols suspendirt und dieser mit Salzsäuregas gesättigt. Dabei trat, in dem Maasse als sich die Ätherbildung vollzog, Lösung der Säure ein, so dass nach etwa zweitägigem Stehen eine klare Flüssigkeit resultirte. Diese wurde durch Destillation aus dem Wasserbade von Salzsäure und Alkohol befreit, und der dickliche Rückstand in wenig heissem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen schieden sich dann blass-rosa gefärbte, körnige Krystalle ab, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol, worin sie sich wenig löslich erwiesen, gewaschen wurden. Sie betrugten dem Gewichte nach etwa ein Viertel der angewandten Chelidonsäuremenge und bestanden, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus primärem Äthylchelidonat.

Die gelblich gefärbte Mutterlauge wurde, nachdem neuerdings der grösste Theil des Alkohols verjagt worden war, mit Wasser geschüttelt, wodurch der neutrale Chelidonsäureäther als ölige, nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit abgeschieden wurde, während im Wasser der letzte Rest anhängender Salzsäure und geringe Mengen unveränderter Chelidonsäure, sowie des sauren Äthers gelöst blieben.

Der ausgefällte Äther konnte durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden, wobei es sich als zweckmässig erwies, die ersten Krystallisationen durch

<sup>1</sup> Monatsh. f. Ch. (1881) p. 485.

Umrühren zu stören, da andernfalls die häufig hohlen Krystalle viel der etwas gelblich gefärbten Mutterlauge einschliessen.

**Chelidonsäurediäthyläther.** Der reine Äther krystallisirt aus Alkohol in grossen, nur sehr schwach gelblich gefärbten Prismen und schmilzt bei  $62.7^{\circ}$  (corrigirt). Er ist leicht löslich in heissem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, ertheilt aber diesem schon nach kurzem Kochen eine schwach saure Reaction, was jedenfalls auf eine beginnende Zersetzung zurückzuführen ist, um so mehr, als auch im Destillate Spuren von Alkohol (durch die Jodoformreaction) nachweisbar sind.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0.2761 Grm. Substanz gaben nach Kupfer verbrannt 0.5590 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.1310 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6$
C. . . . . 55.22	55.00
H. . . . . 5.27	5.00

In wässriger Kalilauge ist der Äther ziemlich leicht und mit gelblicher Farbe löslich, wahrscheinlich unter Bildung eines Derivates der später zu beschreibenden Xanthochelidonsäure. Die Lösung bleibt auf Essigsäurezusatz klar, gibt aber mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Auf eine weitere Untersuchung desselben wurde verzichtet, da schon in der Kälte eine theilweise Verseifung, respective Abscheidung von Alkohol beobachtet werden konnte.

Eine alkoholische Lösung des Äthers gibt mit alkoholischem Ammoniak versetzt, sofort eine krystallinische Fällung, die jedenfalls aus dem Amid der Chelidonsäure besteht. Versetzt man eine Lösung des Äthers mit Brom, so bleibt die rothe Bromfärbung selbst durch längere Zeit sichtbar; es scheint also kein Additionsproduct zu entstehen. Dessgleichen bleibt Chelidonsäureäther mit concentrirter Natriumbisulfidlösung geschüttelt, oder selbst erwärmt, vollkommen unverändert.

**Chelidonsäuremonoäthyläther.** Die oben erwähnten bei der Ätherification der Chelidonsäure zuerst erhaltenen Krystalle liessen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle leicht von ihrer röthlichen Färbung

befreien. Ihr Schmelzpunkt, der auch durch neuerliches Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird, liegt bei 223—224°, doch ist bei dieser Temperatur schon eine nicht unbedeutende Zersetzung bemerkbar. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser oder Äther, etwas leichter in kaltem und ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Die Elementaranalyse ergab:

0·3187 Grm. Substanz nach Kopfer verbrannt, gaben 0·5973 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1136 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
C . . . . . 51·11	50·94
H . . . . . 3·96	3·77

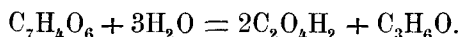
Ihrer Zusammensetzung nach muss die Substanz die Eigenschaften einer Säure besitzen, ihre Lösungen zeigen thatsächlich eine saure Reaction, auch gibt sie in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt, eine starke Fällung, während der oben beschriebene Diäthyläther dieses Verhalten nicht zeigt. Mit Alkalien gibt sie wie jener eine gelbe Lösung.

Den Resultaten unserer Untersuchungen zufolge bildet die Chelidonsäure demnach einen Mono- und einen Diäthyläther, was vollkommen im Widerspruch mit den von Sandow erhaltenen Ergebnissen steht. Sandow erhielt, indem er wie wir Chelidonsäure, Alkohol und Salzsäure auf einander einwirken liess, drei Körper, die er der damals herrschenden Ansicht gemäss als Mono-, Di- und Triäthyläther der Chelidonsäure auffasst. Mono- und Diäthyläther wurden von ihm durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt, wobei aber jedenfalls eine theilweise Verseifung erfolgen musste.

Der angebliche Triäthyläther wird als lauchartig riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von sehr hohem Siedepunkte beschrieben. Wir waren nicht im Stande ein derartiges Product aufzufinden und stehen nicht an zu glauben, dass Sandow bloss unreine Substanzen in Händen hatte, um so mehr als die seinerseits beigebrachten analytischen Belege (nur die Metallbestimmungen der Salze der Monoäthyläthersäure lieferten mit der Theorie übereinstimmende Zahlen) äusserst lückenhaft sind.

**Zersetzung der Chelidonsäure durch Basen in der Hitze.**

Chelidonsäure, mit starken Basen im Überschuss versetzt, nimmt eine intensiv gelbe Färbung an, die beim Kochen mehr oder minder vollständig wieder verschwindet. Wie wir schon vor längerer Zeit in unserer vorläufigen Mittheilung<sup>1</sup> berichtet haben, wird Chelidonsäure beim Kochen mit Alkalien oder besonders glatt beim Kochen mit alkalischen Erden im Sinne folgender Gleichung gespalten:



Da diese Reaction zur Beurtheilung der Constitution der Chelidonsäure von besonderer Wichtigkeit ist, so war es nöthig, sich nicht allein mit einem sorgfältigen qualitativen Nachweise der Spaltungsproducte zu begnügen, sondern auch festzustellen, dass wirklich zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton und keinerlei andere Nebenproducte dabei entstehen.

Zum qualitativen Nachweise des Acetons wurde chelidonsaurer Kalk in einem Silberkolben mit Kalilauge übergossen. Dabei schwillt das Salz nach kurzem Stehen zu einer klaren, gelben, gelatinartigen Masse auf, die wahrscheinlich eine Verbindung der später zu beschreibenden Xanthochelidonsäure darstellt. Schon nach kurzem Erwärmen wurde die Mischung wieder dünnflüssig, worauf sie etwa 10 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht wurde. Hiernach wurde etwa die Hälfte abdestillirt, das Destillat neuerdings destillirt und so fort, indem jedesmal die flüchtigsten Antheile separat aufgefangen und mit calcinirter Pottasche versetzt wurden. Im Ganzen wurde derart etwa 1 Gramm einer leicht beweglichen Flüssigkeit von specifischem Acetongeruche erhalten. Diese wurde mit geschmolzener Pottasche völlig entwässert und destillirt, wobei sie vollständig zwischen 56·5° und 57·0° (der Siedetemperatur des Acetons) überging. Eine damit ausgeführte Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie (1883) p. 273. Wir haben daselbst erwähnt, dass nach einer mündlichen Mittheilung von Lerch auch er bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch kochende Alkalien stets einen eigenthümlichen, an Aceton erinnernden Geruch beobachtet hat. In Folge unserer Publication hat uns Lerch seither mitgetheilt, dass er sich nicht mit dem Geruch begnügt, sondern schon vor langer Zeit eine Analyse des Acetons ausgeführt habe.

0·2480 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0·5603 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·2299 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
C . . . . . 61·62	62·07
H . . . . . 10·30	10·34

Auch sonst zeigte der Körper alle Eigenschaften des Acetons als Löslichkeit in Wasser, Bildung einer krystallinischen Bisulfitverbindung, Abscheidung von Jodoform mit Jod und Kalilauge etc. Er wirkte nicht reducirend auf ammoniakalische Silberlösung, enthielt also keinen aldehydartigen Körper.

Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Acetons benutzten wir die von Krämer<sup>1</sup> angegebene Methode der Überführung desselben in Jodoform.<sup>2</sup> Zu dem Ende kochten wir 1·0990 Grm. bei 110° getrockneter, also wasserfreier Chelidonsäure mit überschüssiger Kalkmilch durch 20 Stunden. Hierauf wurde abdestillirt und von dem auf 100 CC. gebrachten Destillate aliquote Theile zur Acetonbestimmung verwendet. Aus dem Mittel mehrerer befriedigend übereinstimmender Einzelbestimmungen berechnet sich für das ganze Destillat: 0·313 Grm. Aceton. Dies entspricht 28·48 Percent der angewendeten Menge Chelidonsäure, während nach der oben aufgestellten Zersetzungsgleichung 31·52 Percent entstehen sollten. Bei der Flüchtigkeit des Acetons und den der Bestimmungsmethode anhaftenden Unsicherheiten ist die Übereinstimmung jedenfalls genügend.

Beim selben Versuch wurde auch die gebildete Oxalsäuremenge quantitativ ermittelt. Hierzu wurde der nach dem Abdestilliren des Acetons verbleibende Rückstand in warmer Salzsäure gelöst, von einem flockigen Niederschlag (Kieselsäure aus dem Kalk?) abfiltrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder übersäuert. Der ausgefallene oxalsäure Kalk wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Um nicht nur seine Menge, sondern auch seine Zusammensetzung zu ermitteln,

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1880. 1000.

<sup>2</sup> Die Methode ist, soferne nicht der allerhöchste Grad der Genauigkeit verlangt wird, recht brauchbar und bietet auch in der Ausführung keine besonderen Schwierigkeiten. Sehr wesentlich ist aber ein grosser Überschuss von Kalilauge und Jodlösung, da nur dann unter einander übereinstimmende Zahlen erhalten werden.



wurde zuerst ein aliquoter Theil bei  $100^{\circ}$  bis zu constantem Gewicht getrocknet und für sich geglüht.  $1\cdot6413$  Grm. lieferten derart  $0\cdot6303$  Grm.  $\text{CaO}$ , d. i.  $38\cdot40$  Percent, während  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  theoretisch  $38\cdot36$  Percent  $\text{CaO}$  liefern sollte. Zu dem erhaltenen Ätzkalk wurde der Rest des Oxalates sammt der Filterasche gebracht, neuerdings geglüht und in Summa  $0\cdot6730$   $\text{CaO}$  erhalten. Dieses entspricht  $1\cdot0816$  Grm. Oxalsäure, d. i.  $98\cdot42$  Percent der angewandten Chelidonsäuremenge, während der Bildung zweier Moleküle Oxalsäure aus einem Molekül Chelidonsäure  $97\cdot83$  Percent vom Gewichte der letzteren entsprechen würde.

Wir haben uns endlich noch durch besondere Versuche überzeugt, dass bei der beschriebenen Zersetzung keine Kohlensäure entsteht, wodurch Lietzenmayer's Angabe, dass dabei neben Oxalsäure, die schon Lerch beobachtet hat, auch Kohlensäure gebildet wird, widerlegt erscheint.

Es zeigen diese verschiedenen Bestimmungen klar und unzweifelhaft, dass die eingangs angeführte Reactionsgleichung vollständig den Thatsachen entspricht. Dies ist jedoch nur in Bezug auf die Einwirkung von alkalischen Erden absolut richtig. Kocht man Chelidonsäure mit Kalilauge, so entsteht neben Oxalsäure immer Etwas einer gelben Substanz, die selbst durch lange fortgesetztes Kochen nicht zerlegt wird und ihre Gegenwart durch das Eintreten der Jodoformreaction auf Zusatz von Jod kundgibt. Ammoniak wirkt, wie dies schon Lietzenmayer darthat, in ganz anderem Sinne unter Bildung einer stickstoffhaltigen Säure.

### **Einwirkung von Basen auf Chelidonsäure in der Kälte.**

Wir haben schon in unserer vorläufigen Mittheilung angegeben, dass die von Lerch beschriebenen dreibasischen Salze nicht mehr der Chelidonsäure entsprechen, sondern einer anderen, aus dieser durch Wasseraufnahme hervorgehenden neuen Säure. Versetzt man nämlich Chelidonsäure mit überschüssiger Kalilauge und neutralisirt die gelb gewordene durch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestandene Lösung mit Essigsäure, so erhält man auf Zusatz von Metallsalzen Niederschläge, welche von denen der chelidonsauren Salze ganz verschieden sind.

Wir haben einige der so erhaltenen Fällungen untersucht und gefunden, dass sie, selbst wenn aus essigsaurer Lösung dargestellt, auf sieben Atome Kohlenstoff mehr als zwei Atome eines einwerthigen, respective ein Atom eines zweiwerthigen Metalles enthalten. Durch die Einwirkung der Kalilauge wird daher die Chelidonsäure derart verändert, dass sie eine Zunahme ihrer Basicität erfährt.

Sehr klar tritt diese Zunahme beim Titiren der Chelidonsäure mit Kalilauge zu Tage. Lässt man nämlich tropfenweise Kalilauge zu einer Lösung von Chelidonsäure zufließen, so bewirkt jeder einfallende Tropfen an der Berührungsstelle eine momentane Gelbfärbung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Sobald sich aber in der Lösung auf ein Molekül Chelidonsäure nur eine Spur mehr als zwei Moleküle Kaliumhydroxyd befindet, bleibt die Flüssigkeit gelb gefärbt. Sie röthet dann blaues Lakmuspapier nicht mehr, zeigt aber auch keine Einwirkung auf rothes. Setzt man nun mehr Kalilauge hinzu, so wird die Reaction alkalisch, macht aber nach kurzem Stehen wieder der neutralen Platz. Führt man mit dem Zusatze der Kalilauge fort, so muss man immer länger bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction warten, bis endlich nach Zusatz von mehr als 3 Mol. Kaliumhydroxyd die Flüssigkeit bleibend alkalisch wird.

Das dreibasische Salz der neuen Säure — wir wollen sie der gelben Farbe ihrer Salze wegen Xanthochelidonsäure nennen — reagirt wohl neutral. Gleichwohl besitzt die Xanthochelidonsäure vier durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome, wie aus der Untersuchung des **xanthochelidonsauren Bleies** hervorgeht. Wir stellten diese Verbindung dar, indem wir Chelidonsäure mit überschüssiger Kalilauge versetzten, nach einiger Zeit mit Essigsäure stark ansäuerten und Bleiacetat hinzufügten. Es entstand eine reichliche gelbe, voluminöse Fällung, die nach einigem Stehen etwas dichter wurde. Sie wurde auf einem Filter gesammelt und reichlich mit kaltem Wasser gewaschen. Selbst die letzten Washwässer enthielten immer noch Spuren von Blei. Doch ist das Salz in Wasser und selbst in kochender Essigsäure nur sehr wenig löslich. Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

- 0·7118 Grm. lieferten nach Kupfer verbrannt 0·0370 Grm. H<sub>2</sub>O und 0·4939 Grm. eines Gemisches von Bleioxyd und Blei, welches mit verdünnter Essigsäure ausgezogen 0·1779 Grm. Pb hinterliessen (CO<sub>2</sub>-Bestimmung wurde verloren).
- 0·7797 Grm. Substanz lieferten ebenso 0·3886 CO<sub>2</sub>, 0·0391 H<sub>2</sub>O, 0·5504 PbO + Pb und daraus 0·0333 Pb.
- 0·2009 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° langsam 0·0053 Grm. (doch scheint dabei schon eine sehr geringe Zersetzung einzutreten) und lieferten 0·1941 Grm. Pb SO<sub>4</sub>.

Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O	
C . . . . .	—	13·59	—	13·36
H . . . . .	0·58	0·56	—	0·64
Pb . . . . .	66·20	65·83	65·94	65·65
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	2·64	2·86

Da die Xanthochelidonsäure, wie wir sogleich des Näheren darlegen werden, leicht in Chelidonsäure zurückverwandelt werden kann, muss man auch in ihr sieben Atome Kohlenstoff annehmen. Dann aber folgt aus der Zusammensetzung dieses Bleisalzes, welches seiner Entstehung in saurer Lösung nach keinesfalls als wirklich basisches Salz aufzufassen ist, dass sie eine vierbasische Säure C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> ist.

Als vierbasische Salze der Xanthochelidonsäure muss man wohl auch die von Lietzenmayer dargestellten Salze C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(BaOH)(CaOH) + 5½ H<sub>2</sub>O, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CaOH)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O ansehen, welche dieser, wie dies die angeführten Formeln andeuten, für basische Salze der Chelidonsäure hielt.

Wir haben uns bemüht, dem beschriebenen Bleisalz analoge Calcium- oder Silbersalze darzustellen, erhielten aber, indem wir wie bei jenem verfahren, Niederschläge, die man eher als Gemische von drei- und vierbasischen Salzen betrachten kann. Zu der Schwierigkeit einheitliche Körper zu erhalten, gesellt sich noch eine andere. Einige der Salze der Xanthochelidonsäure — wir haben die Erscheinungen am genauesten am Bleisalz studirt — zersetzen sich beim blossen Aufbewahren. Als nachweisbares Spaltungsproduct ist Oxalsäure bemerkbar, während vermuthlich auch Aceton gebildet wird.

Die Zersetzung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur allerdings sehr langsam, viel rascher aber beim Erhitzen im feuchten Zustande. Dies ist auch der Grund, warum zum Waschen des

rohen xanthochelidonsauren Bleies nur kaltes Wasser verwendet werden darf.

Ein einbasisches Salz der Xanthochelidonsäure wurde im reinen Zustande erhalten, als eine mit Kalilauge versetzte Chelidonsäurelösung nach 2—3 Stunden vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert wurde. Dabei scheidet sich alsbald ein deutlich krystallinischer, nur schwach lichtgelb gefärbter Niederschlag ab, der vor der Pumpe filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Er besteht aus **saurem xanthochelidonsauren Kalium**. Dieses ist ziemlich schwer in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, dessgleichen in kalten verdünnten Säuren. Es zeigt sämmtliche, weiter unten zu beschreibenden Reactionen der Xanthochelidonsäure und entspricht der Formel  $C_7H_5KO_7$ .

0·3101 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren nichts bei  $100^\circ$ , nur wenig bei  $140^\circ$ , erlitten erst bei  $180^\circ$  einen kleinen, stetig andauernden Gewichtsverlust (jedenfalls schon unter Zersetzung) und gaben 0·1121 Grm.  $K_2SO_4$ .

Gefunden in 100 Theilen

K .. 16·23

Berechnet für  $C_7H_5KO_7$

16·29

**Reactionen der Xanthochelidonsäure.** Neutralisirt man eine alkalische Lösung von Xanthochelidonsäure (durch Stehenlassen von Chelidonsäure mit Kalilauge zu erhalten) mit Salpetersäure, so zeigt sie folgende Reactionen: Mit Blei, Silber, Merkurosalzen gibt sie starke, gelbe Niederschläge, dessgleichen mit Barium-, Calcium- und Zinksalzen, doch sind die letzteren in Wasser erheblich löslich. Der Silberniederschlag wird durch Kochen mit Ammoniak reducirt. Kupfersalze bewirken eine grünlichgelbe Fällung. Durch Eisenchlorid entsteht eine braune flockige Fällung, die aber bei Gegenwart von etwas Alkali oder sehr wenig Säure einer braunen, beziehungsweise rothbraunen Färbung Platz macht. Dies Verhalten sowie die Fällung mit Bleisalz kann als empfindliche Reaction auf Xanthochelidonsäure benützt werden.

Ein höchst merkwürdiges Aussehen bietet eine Calciumkaliumverbindung der Xanthochelidonsäure dar, die man durch Zusammenbringen von Calciumchelidonat mit Kalilauge erhält. Sie bildet, wie schon oben erwähnt, eine weiche, durchsichtige,

lichtgelbe Masse vom Aussehen erstarrter Leimlösungen. Sie hält sich sehr lange Zeit unverändert im selben Zustande, wird durch die Kohlensäure der Luft nicht merklich zersetzt, gibt aber bei monatelangem Aufbewahren geringe Mengen von Oxalsäure. Auch bei langem Stehen von Chelidonsäure mit überschüssiger Kalilauge entstehen allmählig kleine Mengen von Oxalsäure. — Xanthochelidonsaure Salze mit Salpetersäure gekocht, liefern reichlich Oxalsäure.

**Eigenschaften der freien Xanthochelidonsäure und ihre Rückverwandlung in Chelidonsäure.** Es mag wohl befremdlich erscheinen, dass die xanthochelidonsauren Salze so lange Zeit als Verbindungen der Chelidonsäure angesehen wurden. Es dürfte dies nicht allein durch die leichte Entstehung derselben aus chelidonsauren Salzen verursacht worden sein, sondern auch in der leichten Rückbildung der Chelidonsäure aus der Xanthochelidonverbindung seinen Grund haben. Versucht man nämlich freie Xanthochelidonsäure aus ihren Salzen etwa durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther darzustellen, so nimmt der letztere wohl eine gelbliche Substanz auf, die mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung und mit Bleisalz eine gelbe Fällung gibt, die aber doch schon Chelidonsäure enthält. Keine besseren Resultate erhält man durch Zersetzung des xanthochelidonsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff. Concentrirt man die erhaltene gelbliche Lösung durch Abdunsten im Vacuum oder Abdampfen im Wasserbade, so scheidet sie allmählig weisse Krystalle ab, die durch ihre Reactionen leicht als Chelidonsäure erkannt werden können. Schliesslich hinterbleibt mehr oder weniger, aber nie sehr viel einer dicken rothbraunen Mutterlauge, über deren Natur wir keine weiteren Untersuchungen vorgenommen haben.

Glatt erfolgt die Rückbildung der Xanthochelidonsäure in Chelidonsäure, wenn man die gelbe alkalische Lösung der ersteren mit Salzsäure ansäuert und bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Entfärbung stehen lässt.

Um die aus xanthochelidonsaurem Blei entstehende Chelidonsäure in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise zu identificiren, digerirten wir eine grössere Menge desselben mit verdünnter Salzsäure durch längere Zeit. Dabei wird die anfangs

fast farblose Mischung allmählig gelb bis dunkelroth. Sodann wurde die überschüssige Salzsäure durch Abdampfen in flachen Schalen vertrieben, mit Wasser aufgenommen und nach Ausfällung des mitgelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff neuerlich eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich sodann aus einer braunrothen, etwas Oxalsäure enthaltenden Mutterlauge bräunlich gefärbte Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Calciumacetat versetzt und mit Thierkohle gekocht. Es wurde so ein vollkommen weisses Calciumsalz erhalten, dessen Aussehen und Zusammensetzung vollkommen mit dem des neutralen Calciumchelidonates übereinstimmte.

Seine wässerige Lösung gab mit Metallsalzen sämmtliche für Chelidonsäure charakteristische Reactionen, auch gab es mit Kalilauge übergossen die oben erwähnte gelatinartige Substanz.

0·3724 Grm. des zwischen Papier ausgepressten Salzes verloren bei 195°  
0·0721 Grm. und gaben 0·0763 Grm. CaO.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für das von Lietzenmayer beschriebene Salz $\text{CaC}_7\text{H}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> O . . . . 19·36	19·57
Ca . . . . 14·63	14·49

### Reduction der Chelidonsäure.

Unterwirft man Chelidonsäure der Einwirkung von Reducionsmitteln, so erhält man je nach der Natur derselben und der Art der Einwirkung verschiedene Producte. Das letzte Endproduct, wie man es durch Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur erhält, ist Pimelinsäure (höchst wahrscheinlich die normale). Führt man dagegen die Reduction mit Zink und Essigsäure durch, so wird eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$  erhalten, die man als Ätheranhydrid einer Dioxypimelinsäure auffassen kann und die unter dem Einflusse von JH ebenfalls Pimelinsäure liefert. Reducirt man endlich die oben erwähnte, durch Einwirken von Alkalien aus Chelidonsäure entstehende Xanthochelidonsäure durch Natriumamalgam, so erhält man eine dritte Säure, deren Untersuchung leider auf mannigfache Schwierigkeiten stösst, so dass wir ihr nur vermuthungsweise die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$  einer Trioxypimelinsäure zuschreiben dürfen. Auch sie gibt mit HJ erhitzt Pimelinsäure.

### Reduction mit Zink und Essigsäure.

Versetzt man Chelidonsäure, die mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Wasser angerührt ist, mit Zinkspänen, so bemerkt man nur eine sehr spärliche Wasserstoffentwicklung. Gleichwohl wird das Zink angegriffen und auch die Chelidonsäure löst sich allmählig unter vorübergehender Bräunung der Flüssigkeit.

Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Reduction erhitzten wir ein Gemisch von Chelidonsäure, verdünnter Essigsäure und Zink durch etwa 30 Stunden am Rückflusskühler, wobei zeitweise etwas Essigsäure hinzugefügt wurde. Sonderbarerweise entweichen dabei fortwährend geringe Mengen von Kohlendioxyd. Wir haben letzteres in der Meinung, dass es ein wesentliches Reactionsproduct sei, mehrmals mit besonderer Sorgfalt quantitativ bestimmt, konnten aber constatiren, dass es dem Gewichte nach nie mehr als etwa  $1\frac{1}{2}$  Percent der angewandten Chelidonsäuremenge betrug, und daher nur einem secundären Processe entstammen kann. Unterwirft man das Rohproduct einer Destillation, so macht sich in den ersten Antheilen des Destillates manchmal die Gegenwart von Spuren eines flüchtigen Körpers durch einen schwachen acetonartigen Geruch und durch die Bildung geringer Mengen von Jodoform bei der Behandlung mit Jod und Kalilauge geltend.<sup>1</sup> Das eigentliche Reductionsproduct der Chelidonsäure befindet sich als Zinksalz neben viel Zinkacetat im Rückstande der Destillation. Es kann daraus durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelzink und Eindampfen, respective Verjagen der Essigsäure gewonnen werden. Man gewinnt derart eine braune Krystallmasse — rohe Hydrochelidonsäure — im annähernden Gewicht der angewandten Chelidonsäure.

Die Reinigung derselben bot anfangs nicht geringe Schwierigkeiten. Es gelingt zwar leicht durch Umkrystallisiren aus heissem

---

<sup>1</sup> Jedenfalls entsteht Aceton, wenn solches wirklich vorlag, nur spurenweise und zwar wahrscheinlich durch Einwirkung der Lösung von essigsäurem Zink auf unveränderte Chelidonsäure. Ein besonderer Versuch zeigte nämlich, dass Chelidonsäure mit concentrirter Zinkacetatlösung gekocht, ebenfalls ein jodoformgebendes Destillat neben Spuren von Oxalsäure liefert.

Wasser nur mehr schwach bräunlich gefärbte harte Krystalle von einer geringen Menge einer dicken syrupösen Mutterlauge zu sondern, aber die vollständige Entfärbung der ersteren gelingt weder durch neuerliches Umkrystallisiren, noch auch durch Behandlung mit Thierkohle. Schliesslich benutzten wir folgendes Verfahren:

Die schon annähernd reinen bräunlichen Krystalle werden in Wasser gelöst und einige Zeit mit Zink digerirt, doch ohne dabei die Säure vollständig zu neutralisiren, da sich sonst ein basisches Zinksalz abscheiden würde. Leitet man nun Schwefelwasserstoff ein, so reisst das ausfallende Schwefelzink die färbenden Verunreinigungen mit nieder und das eingedampfte Filtrat liefert beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation von weisser Hydrochelidonsäure. Die noch etwas gefärbten Mutterlauge können neuerdings derselben Behandlung unterworfen werden.

**Hydrochelidonsäure** krystallisirt im reinen Zustande aus einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung in farblosen, zu grösseren Aggregaten vereinigten Blättern und schmilzt unzersetzt bei  $142^{\circ}$  (corrigirt). Bei stärkerem Erhitzen scheint sie fast unverändert zu destilliren. Sie ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und sehr schwer löslich in Benzol. Die Elementaranalyse ergab für die Formel  $C_7H_{10}O_5$  stimmende Werthe.

0·3434 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0·6048 Grm.  $CO_2$  und 0·1836 Grm.  $H_2O$ .

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$
C . . . . . 48·03	48·28
K . . . . . 5·94	5·75

Das Studium der Calcium-, Silber- und Zinksalze bestätigte vollkommen die für die freie Säure gefundene Zusammensetzung und lehrte gleichzeitig, dass dieselbe zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalte. Auch wurde nachgewiesen, dass man ein und dasselbe Calciumsalz erhält, gleichgiltig, ob man zur Darstellung desselben Calciumcarbonat oder Calciumhydroxyd verwendet, was den Gedanken an eine lactonartige Atomgruppe in der Hydrochelidonsäure ausschliesst.

**Hydrochelidonsaures Zink** wurde von uns gelegentlich der Reinigung der rohen Hydrochelidonsäure durch Digestion



derselben mit Zink erhalten. Es bildet kleine, harte, glänzende Täfelchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem nur unter Abscheidung von etwas basischem Salze löslich sind. Leicht löslich ist es in heisser wässriger Hydrochelidonsäurelösung und krystallisirt aus dieser beim Erkalten, oft mit freier Säure gemengt aus. Zur Analyse wurde es mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepresst. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die beim Liegen über Schwefelsäure nicht, wohl aber beim Erhitzen auf 100° weggehen.

0·2623 Grm. Zinksalz verloren bei 100° 0·0341 Grm. H<sub>2</sub>O, bei 200° nichts mehr und lieferten bei sehr vorsichtigem Erhitzen und nachherigem Abrauchen mit HNO<sub>3</sub> 0·0783 Grm. ZnO.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für ZnC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> + 2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . 13·00	13·19
Zn . . . . 23·95	23·81

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, eine krystallographische Untersuchung des Salzes vorzunehmen; er theilte uns darüber Folgendes mit.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 0292 : 1 : 1 \cdot 737$$

$$\beta = 80^\circ 7\frac{1}{2}'$$

Sechseitige Täfelchen, welche höchstens 1 Mm. in der grössten Dimension erreichen und vorwaltend von  $oP(c)$ ,  $\infty P\infty(a)$  und  $\infty P2(p)$  begrenzt werden. Untergeordnet als äusserst schmale Flächen erscheinen —  $P\infty(r)$ ,  $P\infty(r')$  und  $P2(o')$ ; da eine von diesen zur Berechnung der  $c$ -Axe dienen musste, ist diese mit einiger Unsicherheit behaftet. Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

	Gemessen	(z)	Berechnet
$ac =$	80° 10	15	80° 7 $\frac{1}{2}$ '
$a'c =$	99 55	15	99 52 $\frac{1}{2}$ '
$pc =$	85 36	18	85 39
$pa =$	63 46	12	63 45
$pp' =$	52 35	6	52 30
$r'a' =$	32 57 (a)	5	33 0
$r'c =$	66 50 (a)	8	66 52 $\frac{1}{2}$ '
$o'p' =$	28 40 (a)	1	28 35 $\frac{2}{3}$ '

Spaltbarkeit ziemlich gut nach  $\infty P \infty$  und  $\infty P \infty$ . Die Hauptauslöschungen parallel und senkrecht zur Kante *ca*, die Ebene der optischen Axen ist (010); ihr Winkel im Mohnöl im Mittel von 10 Bestimmungen für gelb  $77^\circ 15\frac{1}{2}'$ . Die negative erste Bissectrix ist unter  $1\frac{1}{2}^\circ$  gegen die Normale auf (001) nach vorne (im stumpfen Winkel der Krystallaxen) geneigt.

**Hydrochelidonsaures Calcium** wurde sowohl durch Behandlung der Hydrochelidonsäure mit Calciumcarbonat und Abdunsten im Vacuum, als auch durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, nachherigem Einleiten von Kohlendioxyd etc. dargestellt. In beiden Fällen wurde es in Form weisser, sehr unendlich krystallinischer Krusten erhalten, die in kaltem und heissem Wasser beinahe gleich löslich sind. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, das erst zwischen  $150^\circ$  und  $195^\circ$  entweicht.

- a) 0·2005 Grm. des mit  $\text{CaCO}_3$  bereiteten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten Salzes verloren bis  $150^\circ$  erhitzt nur Spuren, bis  $195^\circ$  erhitzt 0·0155 Grm. und gaben beim Glühen 0·0489 Grm.  $\text{CaO}$ .
- 0·2634 Grm. desselben Salzes über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, gaben mit  $\text{CuO}$  verbrannt 0·3093  $\text{CO}_2$ , 0·1069 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·1115 Grm. Rückstand, der beim Glühen 0·0433 Grm.  $\text{CO}_2$  verlor. Zur Bestimmung des Calciumoxyds war der Rückstand durch hineingefallenes  $\text{CuO}$  untauglich geworden.
- b) 0·2446 Grm. des mit  $\text{Ca(OH)}_2$  bereiteten Salzes gaben beim Glühen 0·0600 Grm.  $\text{CaO}$ .

Gefunden in 100 Theilen		Berechnet für	
		$\text{CaC}_7\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	
a	b		
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	7·73	—	7·83
C . . . . .	36·51	—	36·52
H . . . . .	4·51	—	4·35
Ca . . . . .	17·42	17·52	17·39

**Hydrochelidonsaures Silber.** Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine kalte, wässrige Lösung des eben beschriebenen Calciumsalzes mit Silbernitrat gefällt und der flockige gelatinöse Niederschlag gut gewaschen. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und besitzt über Schwefelsäure oder bei  $100^\circ$  getrocknet die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ .

0·2464 Grm. gaben beim Glühen 0·1363 Grm.  $\text{Ag}$ .

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$
55·32	55·65

Als krystallinischer Körper wird das Silbersalz durch Fällung der freien Säure mit Silbernitrat erhalten, doch ist es so dargestellt nicht vollkommen rein und enthält vielleicht noch etwas eines sauren Salzes. Wir fanden in einem solchen Präparate 54·87% Ag.

**Das Kupfersalz** schied sich beim Stehen einer mit Kupfernitrat versetzten Lösung des Calciumsalzes als blaugrüner, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag ab, der sich auf Essigsäurezusatz löst.

Das ebenfalls krystallinische **Bleisalz** fällt beim Zusammenbringen der freien Säure mit Bleizuckerlösung als weisser Niederschlag aus.

Mit Mercuronitrat gibt das Calciumsalz einen weissen, in Essigsäure unlöslichen, mit Ferrichlorid einen voluminösen gelbbraunen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

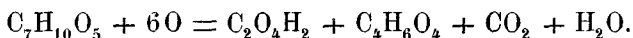
Die Hydrochelidonsäure zeigt die Jodoformreaction nicht, während Chelidonsäure und Xanthochelidonsäure sie zeigen.

**Oxydation der Hydrochelidonsäure.** Fügt man zu einer mit überschüssigem Alkali versetzten Lösung von Hydrochelidonsäure nach und nach verdünnte Chamäleonlösung, so wird letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch reducirt. Später geht die Reaction träger vor sich; wir betrachteten sie als beendet, wenn sich die Flüssigkeit selbst in zwei Stunden nicht mehr entfärbte. Sodann wurde von dem reichlich abgetrennten braunen Niederschlage abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, in dem die Gegenwart von Oxalsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Flüchtige Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure waren nicht gebildet worden, dieselben hätten sich durch einen sauren Geruch des Ätherextractes bemerkbar machen müssen. Wurde dieser letztere dagegen zur Entfernung der Oxalsäure mit essigsauerm Calcium und Essigsäure versetzt und die vom herausgefallenen Calciumoxalat abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure neuerdings mit Äther geschüttelt, so nahm dieser doch wieder einen krystallinischen Körper auf.

Derselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter theilweiser Sublimation bei 179·7—181·2, entwickelte bei stärkerem Erhitzen stark zum Husten reizende

Dämpfe und zeigte mit Eisen-, Silber-, Barium-, Blei- und Quecksilbersalzen sämtliche Reactionen der gewöhnlichen Bernsteinsäure.

Als Producte der Oxydation von Hydrochelidonsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur wurden demnach Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen, ausserdem dürfte wohl auch noch Kohlensäure gebildet worden sein. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung



Die Menge des verbrauchten Sauerstoffs und der gebildeten Oxalsäure wurde wie folgt quantitativ ermittelt.

0·1492 Grm. Hydrochelidonsäure verbrauchten 130 CC. Chamäleonlösung (vom Titre 1CC = 0·007737 Fe) statt der für 6 Atome O berechneten 124·2 CC. und lieferten durch Glühen des mittelst Calciumacetat und Essigsäure gefüllten Oxalates 0·0480 Grm. CaO. Wäre genau ein Molekül Oxalsäure entstanden, so hätten 0·048 Grm. CaO erhalten werden müssen.

#### **Reduction der Hydrochelidonsäure mit Jodwasserstoff.**

Erhitzt man Hydrochelidonsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Sp. 127° in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so erfolgt keinerlei Einwirkung. Erhitzt man hingegen mit einem bedeutenden Überschuss von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure durch 10—12 Stunden auf 200—210°, so wird viel Jod abgeschieden und ein kleiner Theil der Säure wird, wie es scheint, bis zu Kohlenwasserstoff reducirt, während die Hauptmenge derselben in eine neue Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , in Pimelinsäure verwandelt wird. Wir destillirten zunächst das in dieser Weise erhaltene Reactionsproduct mit etwas Wasser, um den gebildeten petroleumartig riechenden Körper zu gewinnen, erhielten aber von letzterem zu wenig, um auf eine nähere Untersuchung eingehen zu können. Aus dem Destillationsrückstand wurde nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure und des Jodes durch Abdampfen auf flachen Schalen die Pimelinsäure, fast ohne weiteres rein gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielten wir sie in tafelförmigen Krystallen. Diese wurden noch aus siedendem Benzol (in welchem sie im Gegensatze zur Hydrochelidonsäure leicht löslich sind) umkrystallisirt und schmolzen dann

bei 102·9—103·9° (corr.). Neuerliches Umkrystallisiren aus Wasser veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_7H_{12}O_4$ .

0·3211 Grm. der zwischen Papier abgepressten Substanz verloren nichts beim Stehen über Schwefelsäure und gaben 0·2179 Grm.  $H_2O$  und 0·6154 Grm.  $CO_2$ .

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$
C . . . . . 52·27	52·49
H . . . . . 7·56	7·52

Eine concentrirte, mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gibt mit Chlorbarium keine Fällung, mit Chlorcalcium in der Kälte ebenfalls keine, wohl aber beim Erwärmen. Mit Kupfernitrat oder Zinkacetat entstehen krystallinische Niederschläge, ebenso mit Silbernitrat. Der letztere ist lichtbeständig.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, Krystalle der freien Säure, die wir durch Verdunstung ihrer wässerigen Lösung erhalten hatten, zu untersuchen und theilt uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem monoklinisch.

Elemente  $a : b : c = 3·691 : 1 : 2·058$

$ac = 103^\circ 33'$

Beobachtete Formen (100), (001), (110), (111).

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (100).

Von den bisher bekannten Pimelinsäuren stimmt die hier beschriebene am besten mit der von Dale und Schorlemmer<sup>1</sup> aus Suberön, ferner von Baeyer<sup>2</sup> aus Furonsäure erhaltenen überein, welche gewöhnlich als die normale Säure betrachtet wird.

### Reduction der Chelidonsäure durch HJ.

Zur erschöpfenden directen Hydrogenisirung der Chelidonsäure schlossen wir dieselbe mit einem grossen Überschusse von Jodwasserstoffsäure (wir verwendeten die 100fache Gewichts-

<sup>1</sup> Ber. d. deutschen ch. Ges. 7. p. 806.

<sup>2</sup> Dasselbst 10. p. 1358.

menge) in ein Rohr ein und erhitzen dieses durch 10—12 Stunden auf 200—210°. Nach dem Erkalten war der Rohrinhalt stark braun gefärbt, während einzelne Öltröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen. Durch Destillation mit Wasser konnte eine sehr geringe Menge eines petroleumartig riechenden Körpers erhalten werden, der wohl identisch ist mit dem gelegentlich der Reduction der Hydrochelidonsäure erhaltenen Producte. Die weitere Verarbeitung des Destillationsrückstandes geschah genau in der schon früher beschriebenen Weise und lieferte auch denselben Körper: Pimelinsäure, die an Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt als solche erkannt wurde.

### **Reduction der Xanthochelidonsäure durch Natriumamalgam.**

Wir haben schon früher angeführt, dass Lietzenmayer ein Reductionsproduct der Chelidonsäure durch Behandlung derselben mit Natriumamalgam und Wasser, unter theilweiser Abstumpfung des Alkalis zu erhalten suchte. Er beschreibt die von ihm derart dargestellte Substanz als eine in Wasser sehr leicht lösliche syrupöse Säure. Es gelang ihm nicht, dieselbe oder auch nur eines ihrer übrigens nicht krystallisirenden Salze in analysirbaren Zustand zu bringen. Die folgenden Versuche machen es wahrscheinlich, dass Lietzenmayer's Product im Wesentlichen aus Hydroxanthochelidonsäure bestand.

Wir trugen behufs Reduction der Xanthochelidonsäure Natriumamalgam portionenweise in die gelbe Lösung ein, die man durch Stehenlassen von Chelidonsäure mit überschüssiger Natronlauge erhält, und liessen die Reaction sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, bis nach etwa zwei bis drei Tagen die Flüssigkeit vollständig farblos geworden war.

Das vom Quecksilber abgegossene Reactionsproduct wurde nun mit Essigsäure neutralisirt, eingedampft und der dickliche, viel essigsaures Natron enthaltende Rückstand reichlich mit Alkohol versetzt. Dieser bewirkte eine starke flockige Fällung, die sich nach einiger Zeit zu zähen, halbflüssigen Tröpfchen vereinigte. Die klare, alkoholische Lösung, die Hauptmenge des essigsauren Natrons enthaltend, wurde abgegossen, die Fällung in wenig heissem Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt.

Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operationen war der Niederschlag frei von Natriumacetat, er löste sich ausserordentlich leicht in Wasser und bestand aus einem neutral reagirenden Natronsalz. Seine wässrige Lösung gab weisse, amorphe Niederschläge mit Blei-, Silber- und Mercurosalzen, reducirte weder Fehling'sche Lösung, noch auch eine mit Ammoniak versetzte Silberlösung. Bemerkenswerth ist eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Kalilauge und Kupfersulfat entsteht, ein Verhalten, welches an das der Weinsäure erinnert.

Ein Theil des Natriumsalzes wurde einer fractionirten Fällung mit Silbernitrat unterworfen und in den vier erhaltenen Silber-salzfractionen Metallbestimmungen ausgeführt. Es gaben:

- 0·2135 Grm. der ersten Fraction 0·1155 Grm. Ag, das ist 54·10%.
- 0·2186 Grm. derselben Fraction 0·1186 Grm. Ag, das ist 54·25%.
- 0·1878 Grm. der zweiten Fraction 0·0956 Grm. Ag, das ist 50·91%.
- 0·2626 Grm. der dritten Fraction 0·1327 Grm. Ag, das ist 50·53%.
- 0·1334 Grm. der sehr kleinen vierten Fraction 0·0678 Grm. Ag, das ist 50·82%.

Es zeigte also der zuerst ausfallende Niederschlag einen weit höheren Silbergehalt als die folgenden. Die Ursache mag in der Gegenwart von etwas Oxalsäure liegen, welche Säure in der durch Zersetzung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösung leicht durch ihre charakteristischen Reactionen erkannt werden konnte.

Nachdem die letzten Silbersalzfractionen annähernd den gleichen Metallgehalt aufwiesen, schien der eingeschlagene Weg zu einer Reindarstellung des Reductionsproductes geeignet und wir unterwarfen desshalb eine etwas grössere Menge des Natriumsalzes derselben Behandlung. Wir stellten drei Fractionen dar, von denen wir die erste, als jedenfalls Oxalsäure enthaltend, beseitigten und die zweite und dritte wieder der Analyse unterzogen.

- 0·2567 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten zweiten Fraction gaben 0·1332 Grm. Ag.
- 0·2936 Grm. der ebenfalls über  $H_2SO_4$  getrockneten dritten Fraction gaben nach Kupfer verbrannt 0·2209 Grm.  $CO_2$ , 0·0644 Grm.  $H_2O$  und 0·1491 Grm. Ag.
- 0·3597 Grm. derselben Substanz gaben ebenso 0·2690 Grm.  $CO_2$ , 0·0772 Grm.  $H_2O$  und 0·1821 Grm. Ag.

	Gefunden in 100 Theilen		Berechnet für
	II. Fraction	III. Fraction	$\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$
Ag. . . . .	51·89	50·78    50·63	51·16
C . . . . .	—	20 52    20·40	19·91
H . . . . .	—	2·44    2·39	2·37

Die Analysen stimmen annähernd auf ein Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$ , entsprechend einer Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$ , welche man als Trioxypimelinsäure auffassen könnte. Durch Zerlegung des Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhielten wir die freie Säure, wir wollen sie vorläufig Hydroxanthochelidonsäure nennen, in Gestalt eines ganz farblosen, zähen Syrups, der selbst bei langem Stehen an der Luft, oder über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigte. Eine Reihe von Versuchen, die wir zur Klarstellung ihrer Constitution unternommen haben, scheiterte an der Unmöglichkeit irgend eines der Derivate krystallisirt zu erhalten. Die Einwirkung von Jodwasserstoff zeigte jedoch, dass die Säure wohl dieselbe Kohlenstoffverkettung besitzt wie die Hydrochelidonsäure.

#### Reduction der Hydroxanthochelidonsäure durch HJ.

Wir erhitzen etwas Natriumsalz der Hydroxanthochelidonsäure mit einem grossen Überschuss von gesättigter Jodwasserstoffsäure durch etwa 10 Stunden auf 200—210°. Auch hierbei wurde etwas des petroleumartig riechenden Körpers, der schon bei der Reduction der Hydrochelidonsäure erwähnt worden ist, gebildet. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung dieses letzteren mit etwas Wasser destillirt, hierauf durch Abdampfen von Jod und Jodwasserstoffsäure befreit, in etwas Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextract lieferte aus Wasser umkrystallisirt eine Substanz vom Aussehen der schon früher beschriebenen Pimelinsäure, deren Schmelzpunkt bei 103° gefunden wurde.

#### Trockene Destillation der Chelidonsäure.

Es wurde eingangs erwähnt, dass die beim Erhitzen der Chelidonsäure auftretenden Spaltungsproducte schon von früheren Forschern bemerkt wurden. Man hat aber seine Aufmerksamkeit gewöhnlich auf die nicht flüchtigen Körper gerichtet. That-



sächlich entsteht aber aus der Chelidonsäure bei circa 240° unter Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure eine destillirbare, schon unter 240° siedende Substanz, während nur wenig einer kohligen Materie zurückbleibt. Vielleicht dürfte es gelingen, durch genauere Regulirung der Temperatur ein durch Eliminirung von einem Molekül CO<sub>2</sub> aus Chelidonsäure entstehendes Product zu erlangen, worauf auch verschiedene, von uns gemachte Beobachtungen hinweisen. Die Ausführung unserer Versuche geschah in folgender Weise. 10 Grm. Chelidonsäure wurden in einer kleinen Retorte im Metallbad auf circa 240° erhitzt. Es entwickelten sich alsbald Ströme von Kohlendioxyd und es begann eine dickliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit überzudestilliren. Gleichzeitig war in der Retorte die vorübergehende Bildung eines weissen krystallinischen Sublimates zu beobachten, das jedoch gegen Ende der Operation wieder vollständig verschwand und vielleicht aus dem erwähnten Zwischenproducte bestehen mochte. Die Menge des erhaltenen Destillates betrug etwa 3·5 Grm.; es wurde aus einem kleinem Kölbchen für sich destillirt, wobei es bei etwa 215° unter Rücklassung eines geringen kohligen Rückstandes überging. Es erstarrte alsbald krystallinisch und zeigte dann einen Schmelzpunkt von circa 32·5 (uncorrigirt). Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, besitzt neutrale Reaction, wird durch KOH gelb gefärbt, gibt beim Erwärmen mit letzterem und etwas Jod Jodoform und reducirt Fehling'sche Lösung. Mit wässrigem Ammoniak abgedampft, liefert er Oxypyridin, welches wir auch auf anderem Wege aus Chelidonsäure erhalten und über welches wir schon in einer vorläufigen Mittheilung kurz berichtet haben.<sup>1</sup> Die Übereinstimmung des Siede- und Schmelzpunktes unserer neuen Substanz mit den von Ost für das aus Komansäure erhaltene Pyrokoman<sup>2</sup> gefundenen macht zweifellos, dass wir denselben Körper in Händen hatten. Nachdem Ost mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt ist, verzichteten wir vorläufig auf ein weiteres Studium dieses interessanten Körpers.

---

<sup>1</sup> Monatshefte (1883) p. 339.

<sup>2</sup> Journ. f. pr. Ch. 29, p. 63.

### Constitution der Chelidonsäure.

Wenn die vorstehenden Resultate auch noch keineswegs die Untersuchung der Chelidonsäure abschliessen oder erschöpfen, so lassen sich doch, wie uns scheint, schon mit vieler Wahrscheinlichkeit einige Schlüsse auf die Constitution der untersuchten Säure darauf gründen.

Die Chelidonsäure ist eine zweibasische Säure. Es ergibt sich dies nicht nur daraus, dass alle Argumente, die in früherer Zeit für ihre Tribasicität aus der Existenz der gelben, angeblich dreibasischen Salze abgeleitet wurden, hinfällig geworden sind, seitdem wir gezeigt haben, dass diese Salze nicht der Chelidonsäure, sondern einer anderen Säure (Xanthochelidonsäure) entsprechen, sondern auch aus der Darstellung der beiden Äther, des neutralen Äthers und der Äthersäure und endlich aus dem Nachweise, dass die durch Reduction in glatter Weise daraus hervorgehenden Säuren (Hydrochelidonsäure und Pimelinsäure) zweibasische Säuren sind.

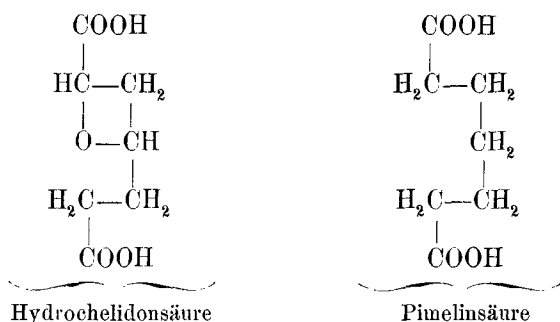
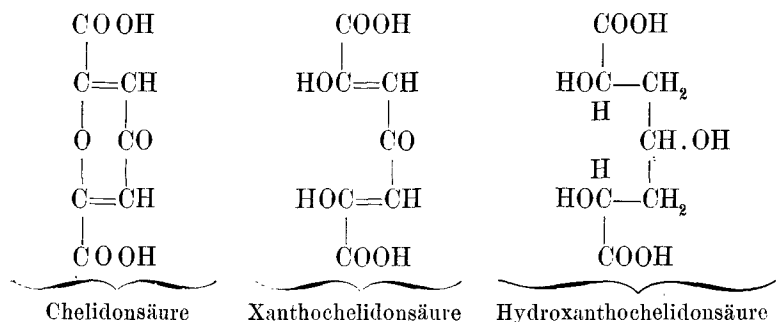
Die Reduction zu Pimelinsäure, für welche eine normale Structur mit vieler Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, lässt ferner den Schluss zu, dass in der Chelidonsäure die Kohlenstoffatome zu einer einfachen Kette (ohne Seitenketten) angeordnet sind.

Die Spaltung der Chelidonsäure beim Kochen mit Kalk in zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton lässt sich schwerlich in einfacherer Weise erklären, als wenn man annimmt, dass die beiden Kohlenstoffatome, die zunächst an die beiden Carboxyle gebunden sind, mit diesen als Oxalsäure austreten, sobald durch eine Anlagerung der Elemente des Wassers ihnen die dazu nöthigen Atome zugeführt werden, während zugleich bei demselben Hergang die von dem Chelidonsäuremolekül noch restirenden  $3C$  sich als Aceton abspalten. Damit aber dies möglich sei, muss der Sauerstoff im Chelidonsäuremolekül in geeigneter Weise vertheilt und in diesem das Aceton wie die Oxalsäure gewissermassen schon vorgebildet enthalten sein.

Endlich muss eine Formel der Chelidonsäure auch der Bedingung genughun, dass sie die Umwandlung in Xanthochelidonsäure durch Anlagerung der Elemente des Wassers ver-

stehen lässt, und dass dabei letztere Säure als vierbasische Säure erscheint, die so beschaffen ist, dass sie ausnehmend leicht in Aceton und zwei Moleküle Oxalsäure zerfallen kann.

Allen diesen Bedingungen scheint uns die in unserer vorläufigen Mittheilung bereits vorgeschlagene Chelidonsäureformel zu entsprechen, neben die wir die wahrscheinlichen Formeln ihrer wichtigsten vorstehend besprochenen Derivate stellen.



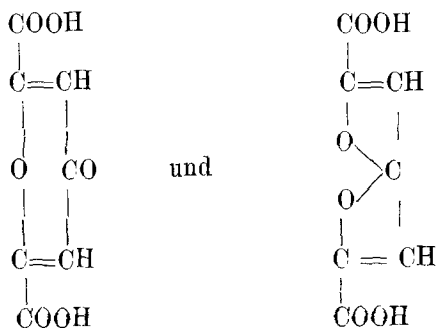
Dass die Xanthochelidonsäure sich leicht wieder in Chelidonsäure verwandeln lässt, dass sie sich wie eine schwache vierbasische Säure verhält, dass sie endlich unter dem Einfluss von Basen sich in zwei Moleküle Oxalsäure und Aceton spaltet, ist nach dem gegebenen Ausdruck ihrer Constitution leicht zu verstehen.

Die vielleicht etwas auffällige Formel der Hydrochelidonsäure findet in der Betrachtung ihrer Oxydationsproducte, als welche wir Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen haben, eine Unterstützung.

Auffallend kann es vielleicht erscheinen, dass wir zwei doppelte Bindungen in der Chelidonsäure annehmen, während

doch weder die Säure noch ihr Äther Brom additionell zu bindern vermögen. Doch mag daran erinnert werden, dass derselbe Einwurf sich auch gegen die üblichen Formeln des Benzols und Thiophens erheben lässt. Nimmt man aber bei diesen Körpern durchaus einfache Kohlenstoffbindungen (die sogenannte Prismenformel des Benzols) an, so lassen sich dann analoge Betrachtungen auch auf die Chelidonsäure anwenden.

Als sicher festgestellt betrachten wir natürlich die oben gegebene Chelidonsäureformel noch nicht. Namentlich ist es einleuchtend, dass es sehr schwer hält zwischen solchen Formeln eine Auswahl zu treffen, die sehr nahe dasselbe ausdrücken und doch in einzelnen Punkten sich unterscheiden, wie dies z. B. von den folgenden Formeln gilt:



Wir werden in der Fortsetzung unserer Untersuchungen darauf zurückkommen.

Was den längst vermutheten Zusammenhang von Chelidonsäure mit Mekonsäure anlangt, so liefert die vorstehende Untersuchung dafür einen experimentellen Beleg, insofern der durch trockene Destillation von Chelidonsäure erhaltene Körper offenbar mit Ost's Pyrokoman (indirect aus Mekonsäure gewonnen) identisch ist. Ein weiterer Beleg liegt in dem Umstande, dass Ost von Mekonsäure ausgehend zu demselben Oxypyridin gekommen ist, das wir früher aus Chelidonsäure erhalten haben. Die Vorstellung, die wir uns von der Constitution des Pyrokoman machen, ist aus der angeführten Chelidonsäureformel unmittelbar ersichtlich.