

## Untersuchung über Chelidonsäure.

Von Jos. Ud. Lerch.

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

In den Annalen der Chemie und Pharmacie LVII. publicirte ich eine Arbeit über Chelidonsäure, und habe die Zusammensetzung derselben aus den Analysen des Säurehydrates und ihre Salze zu bestimmen gesucht.

Die bei 100° C. getrocknete Säure führte zu der Formel  $C_7H_4O_6$ . Mit Basen erhielt ich zweierlei durch ihre Färbung sich wesentlich von einander unterscheidende Salze. Die einen waren farblos oder weiss, die anderen gelb gefärbt.

Ich schloss damals aus den Analysen der Salze, dass die Chelidonsäure eine dreibasische Säure sei, und dass die ungefärbten Salze die zweibasischen und die gelbgefärbten, die dreibasischen Salze der Chelidonsäure darstellen. Bei einer später darnach vorgenommenen Wiederholung der Versuche mit den gelben Salzen ergab sich jedoch, dass die damals dargestellten, als dreibasisch angenommenen Salze theils Doppelsalze, theils Salzgemeenge waren (auf deren leichte Bildung ich schon in meiner damaligen Abhandlung wohl hinwies), und dass diese gelben Salze in reinem Zustande Verbindungen darstellen, welche nicht mehr der Chelidonsäure, sondern einer anderen aus ihr entstandenen gelbgefärbten Säure zukommen, und somit die Chelidonsäure keine dreibasische, sondern bloß eine zweibasische Säure sei.

Diese Erkenntniss bewog mich, die Untersuchung in dieser Richtung wieder aufzunehmen und auch noch weitere Studien behufs einer näheren Kenntniss der Chelidonsäure, ihrer Derivate und Zersetzungsproducte vorzunehmen.

Ich arbeitete seit damals an dieser mir gestellten Aufgabe weiter, leider mit häufig länger andauernden Unterbrechungen, welche durch anderweitige amtliche Arbeiten und nicht minder

auch aus Mangel an dem kostspieligen Material veranlasst wurden.

Ich sammelte seit dieser Zeit interessante Untersuchungsergebnisse, häufte sie in meinen Arbeitsbüchern auf, um das Ende dieser meiner wissenschaftlichen Thätigkeit womöglich mit einer möglichst vollständigen Kenntniss der Chelidonsäure und ihrer etwaigen Beziehung zur Mekonsäure abzuschliessen.

Dies war auch der Grund, warum ich diese Arbeit nicht partienweise — wie dies häufig von den Chemikern behufs Sicherstellung der Priorität geübt wird — publicirte, und deshalb liessen mich auch die inzwischen erschienenen Publicationen von Hutstein,<sup>1</sup> Wilde,<sup>2</sup> Sandov,<sup>3</sup> Lietzenmayer<sup>4</sup> über Chelidonsäure ruhig, obgleich ich zum Theil zu denselben, zum Theil zu abweichenden Resultaten gelangt war. Sämmtliche von ihnen angegebene Faeta waren jedoch schon mehrere Jahre vorher in meinen Arbeitsprotokollen deponirt.

Ich betrachtete diese Arbeit auch nicht als ein Geheimniss, und theilte sie mehreren befreundeten Chemikern, darunter auch meinem verehrten Herrn Collegen Prof. Lieben mit, als er im Jahre 1871 nach Prag kam; ich nahm namentlich ihm gegenüber keinen Anstand, eingehende Mittheilungen zu machen und ihm auch sämmtliche bereits analysirten Präparate vorzuzeigen und mit denselben sogar einzelne charakteristische Reactionen — und zwar den Zerfall der Chelidonsäure in Aceton und Oxalsäure durch Ätzkali und die rothe Färbung der Bronchelidamsäure mit Eisenchlorid — auszuführen.

Obgleich ich damals schon erkannte, dass mein ursprüngliches Programm für diese Arbeit zu weit gefasst war, so hätte ich mich noch immer nicht entschliessen können, die Resultate dieser heute noch nicht beendeten und deshalb auch lückenhaften Arbeit zusammenzufassen und sie zu veröffentlichen, wenn ich nicht, durch die vorläufige Mittheilung von Adolf Lieben<sup>5</sup> etwas unangenehm berührt, dazu gedrängt worden wäre, in denen ein

---

<sup>1</sup> Centralblatt 1851, S. 400.

<sup>2</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII, S. 160.

<sup>3</sup> und <sup>4</sup> Inauguraldissertation.

<sup>5</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1883, Nr. 9.

wesentlicher Theil meiner Arbeit, welcher ihm aus meinen gemachten Mittheilungen und den vorgewiesenen Präparaten bekannt geworden war, deponirt wäre, deren Priorität er sich durch die vorläufigen Mittheilungen zu vindiciren keinen Anstand nahm.<sup>1</sup>

Die Untersuchung nahm eine lange Zeit in Anspruch, da sich die Chelidonsäure als ein Atomcomplex erwies, welcher die Entstehung einer Reihe interessanter Derivate und Zersetzungsproducte bedingt, deren nähere Kenntniss aber nothwendig war, um endlich ein klares Bild über die Constitution desselben zu erlangen.

Die Chelidonsäure wird nämlich:

1. Durch Alkalien leicht in eine andere gelbgefärbte Säure, welche mit Eisenchlorid eine der Mekonsäure ähnliche Reaction gibt und die ich Chelihydronsäure nennen will, umgewandelt, zerfällt aber ebenso leicht in Oxalsäure und Aceton.

2. Die Einwirkung von Haloiden bewirkt ebenfalls einen analogen Zerfall in Oxalsäure und entsprechende Acetone oder auch in Jodoform.

3. Durch Ammoniak entsteht eine stickstoffhaltige Säure: Chelidammsäure — Lieben und Haitinger bezeichnen sie als Oxypyridindicarbonsäure — welche so wie deren Haloidderivate mit Ausnahme der Jodchelidammsäure bei höherer Temperatur in Kohlensäure und die entsprechenden Amide (Chelamide Oxypyridine) zerfallen. Mit Anilin entsteht ein analoges Anilid.

4. Wendet man bei der Umwandlung der Chelidonsäure statt Ammoniak Schwefelammonium an, so bildet sich neben der Chelidammsäure eine schwefelhaltige Säure in kleiner Menge, deren Kalksalz sich durch seine grüne Farbe auszeichnet.

5. Bei der Abscheidung der Säure aus den gelben, nämlich den chelihydronsauren Salzen, entsteht wieder eine andere schwefelhaltige Säure, deren Salze durch ihre rothe Farbe markirt sind, und endlich

6. bildet sich eine dritte schwefelhaltige Verbindung bei der Behandlung des chelidonsauren Kalkes mit Calciumhydrosulfid,

---

<sup>1</sup> Lange vor dieser Zeit war die Untersuchung über den Zerfall der Chelidonsäure in Aceton oder Bromaceton und Oxalsäure, über die Chelidammsäure sowie ihre Brom-, Chlor- und Jodderivate, das Amid (Oxypyridiu) und Anilid etc. beendet und A. Lieben von mir bekannt.

deren krystallisirtes Kalksalz durch Säuren in oxalsauren Kalk und einen flüchtigen, stark nach *Asa foetida* riechenden Körper zerfällt, welcher soeben untersucht wird und möglicherweise Schwefelaceton(?) ist.

7. Bei der Behandlung der Chelidonsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht eine in schönen Prismen krystallisirte Hydrochelidonsäure.

8. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Chelidonsäure in Kohlensäure und das Anhydrid einer Pyrosäure, welche ich Chelsäure nennen will; diese gibt mit Eisenchlorid gleiche Reactionen wie die Mekonsäure und wie die Chelihydronsäure. Aus dem Anhydrid lässt sich mit Ammoniak auch das Chelamid — Oxypyridin — darstellen und ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, dass auf dessen Rechnung das Entstehen des Chelamids aus der Chelidamsäure zu stehen kommt.

Die meisten dieser Producte sind bereits untersucht, und behalte mir die Untersuchung und die Publication in dem späteren Abschnitte meiner Abhandlung vor.

Als Material zu dieser ganzen nachfolgenden Arbeit habe ich mir die Chelidonsäure nach der ursprünglichen von Probst angegebenen Methode wiederholt dargestellt.

Als die günstigsten Verhältnisse bei der Fällung des aus dem zerstoßenen Chelidoniumkraute ausgepressten coagulirten und filtrirten Saftes erwiesen sich auf 1 Liter Saft 40 CC. mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure zum Ansäuern des Saftes und 120 CC. kalt gesättigte Lösung von Bleinitrat als Fällungsmittel.

Das krystallinisch ausgeschiedene und mit Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert war, ausgewaschene chelidonsaure Blei wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, mit Kreide neutralisirt und das umkrystallisirte Kalksalz mittelst eines Überschusses von Salzsäure zersetzt und durch Umkrystallisiren die Säure rein erhalten.

Die Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff geht wohl langsam vor sich, sie ist aber vorzuziehen der Behandlung mittelst Schwefelcalcium oder Schwefelammon, weil hiebei leicht die Zersetzung der Säure in Aceton und Oxalsäure oder die Bildung der stickstoffhaltigen Chelidamsäure stattfindet. Die

Ausbeute an reiner Säure war nicht jedesmal gleich gross, sie betrug aber immer etwas mehr als 1 Grm. aus einem Kilo des Saftes.

### Chelidonsaurer Äthyläther.

Die Chelidonsäure gibt mit Äthyl zwei Verbindungen: einen neutralen und einen sauer reagirenden Äther. Sie entstehen leicht nach den gewöhnlichen Darstellungsweisen, entweder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Alkohol und Chelidonsäure oder durch Erhitzen einer Mischung von Chelidonsäure, Schwefelsäure und Alkohol.

Ich befolgte die zweite Methode. Es wurden gleiche Theile von Chelidonsäure und Schwefelsäure gemischt, eine entsprechende Menge Alkohol zugesetzt und das Ganze eine kurze Zeit bei mässiger Siedhitze erhalten. Die dickliche, schwach gebräunte Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt, wobei sie zu einem Brei von Krystallen erstarrte. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat entsäuert, in Äthyläther aufgenommen und der auskrystallisirte Äther aus Weingeist umkrystallisirt.

Der Äther krystallisirt in ungefärbten Nadeln oder grösseren rhombischen Prismen; er ist in Äther, Alkohol und Wasser leicht löslich und reagirt neutral.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 62° C. und erstarrt erst bei nahezu 30° C.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Äthers, wobei er an Gewicht nichts verlor, ergab:

0·2815 Grm. Substanz, 0·568 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·132 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$	
C = 55·00%	55·02%
H = 5·00	5·21

### Äthylchelidonsäure.

Entsteht beim Kochen der wässrigen Lösung des neutralen Äthers. Wird nämlich die wässrige Lösung längere Zeit in der

Siedhitze erhalten, so nimmt sie bald eine saure Reaction an und enthält dann die Ätherchelidonsäure, welche beim Abdampfen in ungefärbten Nadeln herauskrystallisirt.

Die Äthylchelidonsäure bildet sich auch manehmal bei der Bereitung des neutralen Äthers nebenbei, und stellt jenen Theil des Productes dar, welcher bei der Auflösung des Äthers in Schwefeläther als schwerlöslich zurückbleibt.

Die Äthylchelidonsäure krystallisirt in ungefärbten Nadeln, sie schmilzt zwischen 182—184° C. und ist in Äther schwerlöslich, in heissem Wasser und Alkohol löst sie sich in beträchtlicher Menge auf und krystallisirt beim Abkühlen wieder in Nadeln heraus.

Die Lösungen reagiren sauer und geben mit Silbernitrat schief rhombische Prismen des äthylchelidonsauren Silbers, welches in Wasser löslich ist und sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt.

Mit Bleizuckerlösung entsteht in der warmen wässrigen Lösung kein Niederschlag, die Flüssigkeit nimmt dabei einen Stich ins Gelbe und beim Abkühlen krystallisiren lange, verfilzte Nadeln des Äthylchelidonbleis heraus, welches mit Ammoniak gelb gefärbt wird.

Die Analyse des Silbersalzes, welches bei 100° getrocknet nichts an Gewicht verlor, ergab:

0·490 Grm. Substanz, 0·162 Grm. Ag.

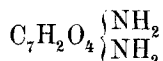
Berechnet für	
$\underbrace{C_7H_2O_6}_{\text{Ag}} \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ \text{Ag} \end{array} \right.$	Gefunden
Ag = 33·85 <sub>0</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33·06 <sub>0</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Wird das neutrale Äthylchelidonat in Alkohol unter Zusatz von wenig Äther gelöst und die Lösung mit einem gleichen Volum Wasser gemischt und dann etwas Ammoniak zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine gelbliche Färbung an; auf grösseren Zusatz von Ammoniak wird sie stärker gelb gefärbt und dichroitisch. In kurzer Zeit trübt sie sich und es scheiden sich aus ihr weisse, sternförmig vereinigte Nadeln, welche, mit Wasser und Alkohol gewaschen, das Amid der Chelidonsäure darstellen.

Dieses bildet feine, weisse Nadeln, es ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, Schwefelsäure löst es in der Wärme auf, durch Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder aus.

Mit Kalilauge behandelt, wird es unter Ammoniakentwicklung zersetzt und in eine morgenrothe Flüssigkeit, dem Kaliumsalze der Chelihydronsäure, umgewandelt.

Die Analyse der mir zu Gebote stehenden Substanz verunglückte, und ich kann daher leider keine analytischen Resultate ihrer Zusammensetzung, welche der Formel:



entsprechen würde, geben.

### **Einwirkung der Alkalien auf Chelidonsäure und Bildung der Chelihydronsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_7$ .**

Wie bereits oben erwähnt, wird die Chelidonsäure durch Einwirkung fixer Alkalien in eine andere Säure überführt, deren Salze gefärbt sind.

Neutralisirt man die Chelidonsäure genau mit Alkalien, z. B. mit kohlensaurem Kali oder Ätzkali, so entsteht das ungefärbte und in Nadeln krystallisirte Kaliumsalz  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{K}$  derselben.

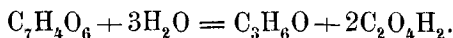
Wird dagegen ein Überschuss von Ätzkali zugesetzt, so nimmt die ungefärbte Lösung schon auf einen kleinen Überschuss des Alkalis eine gelbe Farbe an, und erlangt bei hinlänglichem Zusatze, beiläufig der doppelten Menge der Kalilauge, nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel gelbrothe Farbe, nicht unähnlich einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat.

In diesem Zustande enthält sie keine Chelidonsäure mehr, sondern das Kaliumsalz der durch Aufnahme der Elemente von  $\text{H}_2\text{O}$  neu entstandenen gelben Säure der Chelihydronsäure.

Lässt man die alkalische Lösung längere Zeit stehen, so verblasst nach und nach die gelbe Farbe derselben, es tritt Zersetzung ein, erkennbar an dem sich entwickelnden Geruche von Aceton und daran, dass sich in der Flüssigkeit Oxalsäure befindet;

bei längerem Stehen wird die Lösung ganz ungefärbt und endlich krystallisirt oxalsaures Kalium allein heraus.

Bei diesem Prozesse zerfällt sie unter Aufnahme von  $3\text{H}_2\text{O}$  glatt in Aceton und Oxalsäure



Dieser Zerfall der Chelidonsäure geht beim Erwärmen rascher vor sich. Behufs der Constatirung des Acetons wurde die Zersetzung der Chelidonsäure mittelst Ätzkalilauge in einem Kolben vorgenommen, das gebildete Aceton abdestillirt und mittelst Trocknens über Chlorcalcium und Rectification rein erhalten.

Das Destillat hatte alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Acetons; der Siedepunkt lag bei  $57^\circ \text{C}$ . Mit Natriumsulfit entstand die für Aceton charakteristische in Schuppen krystallisirte Verbindung.

Diese Analyse, <sup>1</sup> ausgeführt im Jahre 1855 am 23. Februar, ergab:

I. 0.1373 Grm. Substanz, 0.3098 Grm.  $\text{CO}_2$ , 0.128 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.124 „ „ 0.282 „ „ 0.1166 „ „

und führte zu der Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = $62.07\%$	$61.54\%$	$62.02\%$
H = $10.34$	$10.36$	$10.45$

Eine analoge Zersetzung der Chelidonsäure, wie sie beim Überschuss von Ätzkali in Oxalsäure und Aceton stattfindet,

<sup>1</sup> Lieben führt in seinen vorläufigen Mittheilungen an: Ich hätte ihm die Beobachtung mitgetheilt, dass sich bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch Alkalien ein eigenthümlicher, einigermaßen acetonalähnlicher Geruch entwickelt.

Diesen Passus will ich gerne auf Rechnung einer leicht möglichen Vergesslichkeit des Herrn Lieben stellen und bemerke, dass ich bei der mündlichen Mittheilung im Jahre 1871 über die Natur des Geruches keinen Zweifel haben konnte, nachdem ich das bei dem Zerfall der Chelidonsäure durch Alkalien sich bildende Aceton bereits im Jahre 1855 untersucht und als solches constatirt habe.



erfolgt auch bei der Behandlung derselben mit Brom und Chlor. Neben Oxalsäure treten gechlorte und gebromte Acetone auf.

Ein auch im Jahre 1855 mit 2 Grm. Chelidonsäure quantitativ vorgenommener Versuch, welchen auch Wilde ausgeführt hat,<sup>1</sup> ergab neben Pentabromaceton  $C_3HBr_5O$  2·05 Grm. Oxalsäure. Die Theorie erfordert 2·0 Grm.; der Zerfall geht wie bei der Zersetzung mit KOH glatt vor sich.

Analog den Ätzalkalien wirken auch die alkalischen Erden auf die Säure zersetzend ein; wird nämlich die Säure oder ihre Salze mit Kalk oder Barytwasser im Überschuss behandelt, so entstehen ebenfalls citrongelbe Verbindungen. Das Kalksalz scheidet sich in kugelförmigen, den Stärkemehlkörnern ähnlichen Formen aus. Bei längerer Einwirkung oder Anwendung von Wärme tritt aber auch der Zerfall derselben in Aceton und oxalsaurem Kalk oder Baryt auf.

Näher bemerkenswerth ist die Einwirkung von Kalilauge auf das chelidonsaure Calcium. Wird dieses Salz in Wasser angertührt und eine dem Salze nahezu gleiche Menge in Wasser gelösten Ätzkalis nach und nach zugesetzt, so färbt sich dasselbe an den mit der Kalilauge berührten Stellen sofort gelb, und löst sich auf hinreichenden Zusatz der Kalilauge nach und nach vollständig auf.

Die Lösung nimmt in dem Verhältnisse, als sich das Kalksalz löst, eine gelbe Färbung und eine dicke, schleimige, dem Eiweiss nicht unähnliche Consistenz an, und ist endlich dasselbe in der Kalilauge vollständig gelöst, so stellt das Ganze eine gelbe, durchsichtige, geléeartige Masse dar; dieses Gelée lässt sich schneiden.

Wird es in diesem Zustande längere Zeit liegen gelassen, so treten an mehreren Stellen derselben weisse Punkte auf, die sich nach und nach vermehren, und endlich verwandelt sie sich in eine gelblichweisse, emailartige Masse.

Dieser Vorgang ist nicht unähnlich der Coagulation des Eiweisses und die Masse äusserlich vom coagulirten Eiweisse kaum zu unterscheiden.

Das Gelée ist in Wasser vollständig löslich; auf den Zusatz fünf- bis zehnfacher Wassermenge bleibt die Flüssigkeit noch

---

<sup>1</sup> Wilde, Annal. d. Chem. Bd. 127, S. 164.

dickflüssig wie Gummischleim, erst nach hinreichendem Zusatz von Wasser wird die Lösung dünnflüssig.

Die Lösung ist blass gelb gefärbt, dichroitisch, riecht nicht nach Aceton und enthält auch keine Oxalsäure. Der Zerfall der Chelidonsäure tritt hiebei nicht so rasch ein, wie es bei der Einwirkung der Kalilauge auf die Chelidonsäure der Fall ist; das gebildete Kalikalksalz ist widerstandsfähiger. Wird nun die alkalisch reagirende Lösung mit Säuren, Essig- oder Salpetersäure neutralisirt, so entstehen in derselben mit Silber-, Blei-, Baryt- und Kalksalzen etc. schön citrongelb gefärbte Fällungen, Verbindungen der neu entstandenen Chelihydronsäure genau so, wie mit der gelben Flüssigkeit nach Behandlung der Chelidonsäure mit Kalilauge.

Die Umwandlung des chelidonsauren Calciums  $C_7H_2O_6Ca$  in die gelbgefärbte Verbindung der Chelihydronsäure wird einfach durch die Aufnahme von Kaliumhydroxyd bedingt.

Diese Kalikalkverbindung fand ich als geeignetes Material zu der Abscheidung der gelben Säure und Darstellung ihrer Salze, weil sie schwerer zersetzbar ist, und die eventuell eintretende Zersetzung durch die Abscheidung von oxalsaurem Kalk leicht in Erscheinung tritt, wogegen bei der aus Chelidonsäure mit Kalilauge entstandenen gelben Kaliumverbindung die Zersetzung in Aceton und Oxalsäure rascher eintritt und der Beginn derselben äusserlich nicht oder erst zu spät beobachtet werden kann.

Die Überführung der Chelidonsäure in die gelbe Säure findet aber nicht allein statt durch Einwirkung von Ätzalkalien, sondern sie erfolgt auch schon bei der Behandlung derselben mit kohlen-sauren Alkalien.

Wird Chelidonsäure mit Kalium oder Natriumcarbonat neutralisirt und zur ungefärbten Lösung noch ein Überschuss von dem Carbonate zugesetzt und längere Zeit stehen gelassen, so nimmt die ungefärbte Lösung nach und nach ebenfalls eine gelbe Farbe an, und erlangt dieselbe morgenrothe Färbung wie bei der Behandlung mit Kalilauge.

Beim Erwärmen geht die Umwandlung ebenfalls rascher vor sich, aber auch der Zerfall in Aceton und Oxalsäure tritt hiebei rasch auf.

Endlich lässt sich die Chelidonsäure auch durch Einwirkung von Bleihydroxyd in die gelbe Säure überführen. Versetzt man nämlich ein chelidonsaures Alkalisalz mit Bleiessig und bringt das Ganze zum Kochen, so wird der entstandene Niederschlag auch citronengelb gefärbt und in chelihydronsaures Blei umgewandelt.

### Abscheidung der Chelihydronsäure aus den gelben Salzen.

In meiner ersten Abhandlung habe ich angeführt, dass die gelbgefärbten Salze der Chelidonsäure durch Säuren wieder entfärbt und in die zweibasischen umgewandelt werden und dass bei hinreichendem Säurezusatz die Chelidonsäure wieder unverändert herauskrystallisirt; dieses Verhalten bewog mich damals zu der Annahme der dreibasischen Natur der Chelidonsäure. Diese Erscheinung beobachtete ich auch später bei der Wiederaufnahme der Untersuchung, fand aber, dass, wo ich mit etwas grösseren Mengen arbeitete, die von den Krystallen der Chelidonsäure abgeschiedene saure Mutterlauge stets gelblich gefärbt war, auf Zusatz von Alkali sich satt gelb färbte, somit auch die Säure der gelben Salze enthalte und auch darstellbar sein dürfte.

Die Versuche, die Säure aus dem gelben Kalisalze, nämlich aus der durch Behandlung der Chelidonsäure mit einem Überschuss von Kalilauge entstandenen morgenrothen Lösung, durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Ausschüttelung mit Äther zu gewinnen, misslang; beim Verdunsten des Äthers krystallisirte zumeist wieder Chelidonsäure heraus.

Dasselbe Resultat gaben die Blei-, Kalk- und Barytsalze bei analoger Behandlung. Nur die Mutterlaugen blieben stets gelb gefärbt und enthielten kleine Mengen der gelb gefärbten Säure.

Wird dagegen der abgehobene, schwach gelblich gefärbte Äther mit Ammoniak versetzt und geschüttelt, so nimmt das Ammoniak eine morgenrothe Farbe an, und hinterlässt beim Abdampfen das chelihydronsaure Ammoniak in orangegelben Krystallen zurück, in denen aber auch einzelne ungefärbte Nadeln, offenbar chelidonsaures Ammoniak, vorkommen.

Ferner versuchte ich die Säure aus dem gelben Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden und darzustellen. Die

abgeschiedene Säure ist aber keine Chelihydronsäure, sondern eine andere schwefelhaltige Säure, die gelb- und rothgefärbte Salze gibt und später besprochen wird.

Ein etwas besseres Resultat erzielte ich bei der Zersetzung des geléeartigen Kalikalksalzes mittelst Schwefelsäure und Ausschüttelung mit alkoholartigem Äther.

Nur aus den ersten Ausschüttelungen krystallisirte eine kleine Menge unveränderter Chelidonsäure heraus. Die weiteren Ausschüttelungen waren von Chelidonsäure frei, sie erschienen blassgelb gefärbt und liessen beim Verdunsten des Äthers die Säure in Form einer amorphen, schwach gelb gefärbten Masse zurtück, der aber immer etwas nebenbei gebildete Ätherverbindung beigemischt war.

Die auf diese Weise erhaltene Chelihydronsäure krystallisirt nicht, ihre Lösungen trocknen zu einer gelblichen, durchscheinenden, spröden, hyroskopischen Masse ein.

Im Wasser und Alkohol ist die Säure leicht löslich, schwerer in Äther löslich. Die Lösungen reagiren stark sauer, sie sind lichtgelb, die wässerigen satter gelb gefärbt.

Im Exsiccator trocknen sie ohne Zersetzung und Abscheidung von Chelidonsäure wieder ein.

Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Basen citrongelb gefärbte in Wasser schwer oder unlösliche Niederschläge. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothe Färbung, die von der Eisenreaction der Mekonsäure nicht zu unterscheiden ist; Eisenvitriol gibt sogleich keine Reaction, beim Stehen wird die Flüssigkeit ebenfalls roth gefärbt. Interessant ist die Reaction mit Silbernitrat: Versetzt man die mit Ammoniak neutralisirte morgenrothe Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ebenfalls ein citronengelber, in viel Wasser löslicher Niederschlag, welcher sich aber beim Kochen chocoladebraun färbt. Wird vor Beendigung der vollständigen Umwandlung kochend heiss filtrirt, so scheidet sich beim Abkühlen aus dem gelblichen Filtrate ein schwach gelbes, krystallinisches Silbersalz ab. Der chocoladebraune Niederschlag löst sich vollständig in Ammoniak zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Im Wasser ist er ebenfalls löslich, die Lösung ist roth gefärbt. Dieselbe Erscheinung tritt auch auf bei der Fällung des geléeartigen Kalikalksalzes mit Silbernitrat.

Der gelbe Niederschlag ist ein Doppelsalz aus chelihydronsaurem Silberkalk bestehend; die Braunfärbung tritt auch dann ein, wenn das abfiltrirte ausgewaschene und getrocknete gelbe Silbersalz einer Temperatur über  $140^{\circ}$  C. ausgesetzt wird.

Behufs Bestimmung der Zusammensetzung dieser gelben Säure habe ich das Säurehydrat wegen seines weniger geeigneten Zustandes der Analyse nicht unterworfen, und musste mich darauf beschränken, die Formel derselben aus der Analyse der Salze zu ermitteln und, nachdem ich zur Darstellung der Salze aus Mangel an Säurehydrat das geléeartige Kalikalkdoppelsalz verwenden musste, so hatte ich es ausser einem Kalksalze zumeist mit Doppelsalzen zu thun, in denen, wie die Analysen ergeben, ein Molekül Säure mit 3  $M'$  und auch mit 4  $M'$  gebunden waren.

#### Chelihydronsaures Calcium $C_7H_2O_7 \cdot Ca_2$ .

Dieses Kalksalz erhielt ich aus der alkalischen, geléeartigen Kalikalkverbindung durch Neutralisation einer concentrirten Lösung derselben mit Essigsäure.

Nach kurzem Stehen schied sich aus der Lösung ein citrongelber Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltrirt, ausgewaschen und hatte im trockenen Zustande alle Eigenschaften jenes gelben Kalksalzes, welches sich aus der Lösung des chelidonsauren Calciums auf Zusatz von Kalkwasser beim Erhitzen abscheidet, in welchem aber stets oxalsaure Kalk vorkommt und wesshalb es sich auf diese Weise nicht rein darstellen lässt.

Es bildet ein zartes, leicht bewegliches, citronengelb gefärbtes Pulver; unter dem Mikroskop betrachtet, stellt es gelbe, durchsichtige Kügelehen, nicht unähnlich den Stärkekörnern, dar. In Wasser ist es schwer löslich; die Lösung ist gelblich gefärbt.

Nachdem dieses Salz ein reines Kalksalz war, so fand ich dieses allein geeignet zur eingehenden Analyse, welche nachstehende Zahlen ergab:

- I. 0·706 Grm. des bei  $150^{\circ}$  C. getrockneten Salzes gaben  
0·286 Grm. CaO.
- II. 0·601 Grm. des bei  $150^{\circ}$  C. getrockneten Salzes gaben  
0·659 Grm.  $CO_2$ , 0·044 Grm.  $H_2O$ .

Berechnet für $C_7H_2O_7 \cdot Ca_2$	Gefunden	
	I	II
C = 30·22%	—	29·91%
H = 0·71	—	0·81
O = 40·29	—	—
Ca = 28·78	28·89%	—

### Chelihydronsaures Silber.

Die Chelihydronsäure gibt mit Silber zwei Verbindungen, ein gelbes und ein chocoladebraunes Salz.

Wird die Säure mit Ammoniak neutralisirt — wodurch die gelbe Lösung der Säure morgenroth gefärbt wird — und dann mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher, wenn die Flüssigkeit zum Kochen gebracht, in einen chocoladebraunen Niederschlag umgewandelt wird.

Beide Fällungen sind in Wasser löslich. Die Lösung des gelben Niederschlages ist gelblich, jene des chocoladebraunen roth gefärbt.

Die Löslichkeit des chocoladebraunen Silbersalzes beginnt erst dann, wenn der Niederschlag von dem Fällungsmittel zum grössten Theile befreit ist und hinterlässt im Vacuum abgedampft das Salz undeutlich krystallinisch zurtück.

Beide Salze lösen sich in Ammoniak vollständig zu einer dunkelgelben Flüssigkeit auf. Wird das chocoladebraune Silbersalz in Salpetersäure gelöst und die gelbliche Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich aus derselben wieder das ursprüngliche gelbe Silbersalz aus, und kann beim Kochen wieder in das chocoladebraune umgewandelt werden.

Wird dagegen statt der Säure das mehrfach besprochene Kalikalksalz zur Darstellung der Silbersalze verwendet, so treten analoge Erscheinungen auf. Mit Silbernitrat entsteht in der neutralen Lösung des Kalikalksalzes eine citronengelbe Fällung, welche beim Kochen ebenfalls in einen chocoladebraunen Niederschlag umgewandelt wird.

Diese Niederschläge enthalten aber neben Silber auch noch Kalk, sind daher Doppelsalze.

Die folgenden zwei der Analyse unterworfenen Silberverbindungen erhielt ich aus der mit Ammoniak neutralisirten Chelidronsäure durch Fällung mit Silbernitrat, Kochen bis zur chocoladebraunen Färbung des Niederschlages und Filtration der heissen Flüssigkeit.

Das Filtrat war gelb gefärbt, beim Abkühlen fiel daraus ein gelblich gefärbtes krystallinisches Salz, welches ausgewaschen, getrocknet, der Untersuchung unterzogen wurde.

Der am Filtrum gesammelte chocoladebraune Niederschlag wurde ausgewaschen, bis er sich zu lösen anfang, dann getrocknet und das Silber bestimmt.

Ich hatte von den beiden Verbindungen nur so viel, um die Silberbestimmung vornehmen zu können.

Bei der Analyse erhielt ich nachstehende Zahlen:

#### I. Gelbes Silbersalz.<sup>1</sup>

0·245 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz verloren 12·24% H<sub>2</sub>O.

0·215 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·1765 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_3O_7 \cdot 3Ag + 4H_2O$	
$Ag = 61 \cdot 76\%$	61·95%
$4H_2O = 12 \cdot 10$	12·24%

#### II. Chocoladebraunes Silbersalz.<sup>1</sup>

0·601 Grm. Substanz gaben 0·533 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_2O_7 \cdot 4Ag$	
$Ag = 69 \cdot 26\%$	68·56%

Die durch Fällung des Kalikalksalzes mit Silbernitrat erhaltenen Niederschläge waren Doppelsalze und ergaben bei der Analyse Werthe, welche nicht genau übereinstimmen, offenbar

<sup>1</sup> Neuerliche Bereitung behufs eingehender Analyse dieser Salze wird eben vorgenommen.

desshalb, weil die Niederschläge beim Auswaschen nicht unveränderlich sind.

### III. Gelbes Doppelsalz.

1·019 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·633 Grm. AgCl, 0·061 Grm. CaO.

Berechnet für $C_7H_3O_7 \cdot 2Ag\frac{1}{2}Ca + 2H_2O$	Gefunden
Ag = 45·86%	46·75%
Ca = 4·24	4·34

### IV. Chocolatebraunes Doppelsalz.

0·792 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·653 Grm. AgCl, 0·028 Grm. CaO.

Berechnet für $C_7H_3O_7 \cdot 3Ag \cdot \frac{1}{2}Ca$	Gefunden
Ag = 59·77%	62·17%
$\frac{1}{2}Ca = 3·69$	3·54

Die durch Fällung des Kalikalksalzes mit Bleizucker, ferner mit Chlorbarium erhaltenen citronengelben Niederschläge erwiesen sich auch als Doppelsalze und gaben bei der Analyse folgende Werthe:

### V. Bleicalciumsalz.

0·848 Grm. Substanz, bei 120° C. getrocknet, gaben 0·591 Grm. PbSO<sub>4</sub>, 0·0789 Grm. CaO.

Berechnet für $2(C_7H_2O_7) \cdot pb5ca3 + 6H_2O$	Gefunden
Pb = 47·85%	47·61%
Ca = 5·64	6·57

### VI. Baryumcalciumsalz.

0·756 Grm. bei 140° C. getrocknete Substanz gaben 0·459 Grm. BaSO<sub>4</sub>, 0·097 Grm. CaO.



Berechnet für $C_7H_2O_7 Ba Ca$	Gefunden
Ba = $36 \cdot 53^0/0$	$35 \cdot 72^0/0$
Ca = $10 \cdot 66$	9·16

## VII. Kaliumcalciumsalz.

Endlich habe ich noch das geléeartige Kalikalksalz der Analyse unterzogen und zu diesem Zwecke die alkalische Lösung desselben mit Essigsäure neutralisirt, mit Alkohol gefällt, abermals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt und diesen Process so lange wiederholt, bis der Weingeist nichts Fixes mehr aufnahm.

Diese Verbindung bildete ein blassgelbliches leichtes Pulver. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0·639 Grm. Substanz, bei  $120^\circ C.$  getrocknet, gaben 0·151 Grm. CaO, 0·130 Grm.  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_7H_2O_7 \cdot 3 ca. K + 2H_2O$	Gefunden
Ca = $18 \cdot 01^0/0$	$17 \cdot 90^0/0$
K = $11 \cdot 70$	11·00

Aus den vorstehenden Analysen ergibt sich, namentlich aus dem der Elementaranalyse unterworfenen wasserfreien Calciumsalze  $C_7H_2O_7 \cdot Ca_2$  die Formel der Chelihydronsäure =  $C_7H_6O_7$ , welche durch die Untersuchung der anderen Verbindungen bestätigt wird, in denen drei oder vier H im Säuremolekül durch Metalle ersetzt sind.

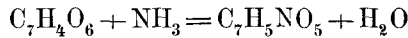
Darnach würde sich die aus der Chelidonsäure durch Einwirkung von alkalischen Hydroxyden entstandene gelbe Säure, die Chelihydronsäure, von der Chelidonsäure nur durch die Elemente des  $H_2O$  unterscheiden.

### Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure und Bildung der Chelidammsäure. $C_7H_5NO_5$ .

Die Chelidammsäure entsteht aus der Chelidonsäure, wenn Lösungen derselben mit Überschuss von Ammoniak abgedampft werden. Die abgedampfte Salzmasse enthält dann keine Chelidonsäure mehr, sondern das Ammonsalz der neu entstandenen

stickstoffhaltigen Säure, welche auch von Lietzenmayer dargestellt wurde, und die von Lieben und Haitinger als Oxy-pyridincarbonensäure angesehen wird.

Sie ist  $C_7H_5NO_5$  zusammengesetzt. Ihre Bildung wird durch die Gleichung



ersichtlich.

Diese stickstoffhaltige Säure, respective ihre Salze bilden sich auch leicht, wenn chelidonsaure Salze mit Ammoniak behandelt werden.

Übergiesst man nämlich neutrales chelidonsaures Blei-Silber oder das Kalksalz etc. mit Ammoniak und lässt es längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf die Salze einwirken, so werden die ungefärbten Salze vorübergehend gelblich gefärbt; das Blei- und Silbersalz lösen sich nach und nach endlich vollständig in der ammoniakalischen Flüssigkeit zu einer ungefärbten Lösung auf, aus welcher beim Abdampfen ungefärbte Krystalle der Doppelsalze von chelidammsaurem Blei- oder Silberammon herausfallen. Der Vorgang bei der Behandlung des chelidonsauren Calciums ist ein etwas anderer; die ungefärbten Nadeln des chelidonsauren Calciums werden bei der Behandlung mit Ammoniak schwach gelblich gefärbt, sie lösen sich aber in der Ammoniakflüssigkeit nicht auf, wie es bei dem Blei- oder dem Silbersalz der Fall ist, sondern verändern dabei nur ihre Krystallform; sie verwandeln sich nämlich in schwach gelblich gefärbte durchsichtige grössere und kleinere, gewöhnlich zu Drusen zusammenhängende Prismen und stellen die Verbindung der Chelidammsäure mit Ammon und Calcium dar. Dieses Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich, beim Kochen löst es sich unter Entwicklung von Ammoniak auf, und aus der Lösung krystallisirt beim Abdampfen das in Wasser leicht lösliche, in ungefärbten Nadeln krystallisirende zweibasische Kalksalz der Chelidammsäure heraus.

Beim Erwärmen geht diese Umwandlung der chelidonsauren Salze schneller vor sich.

Die Chelidonsäure lässt sich auch in dem Saft des Chelidonkrautes mittelst Ammoniak in Chelidammsäure überführen und direct aus dem Saft darstellen.

Wird der ausgepresste und coagulirte Saft mit Ammoniak in Überschuss versetzt und eine Zeit lang stehen gelassen, dann filtrirt, auf etwa die Hälfte des Volums abgedampft und mit Salzsäure übersättigt, so fällt die Chelidammsäure aus der Flüssigkeit krystallinisch heraus, und wird durch Umkrystallisiren rein erhalten.

Die auf die eine oder die andere Weise entstandenen chelidammsauren Salze wurden behufs der Abscheidung der Säure in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure übersäuert, das herausgefallene Krystallmehl in kochendem Wasser gelöst, und die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die auf diese Weise, und zwar zumeist aus dem Ammonkalksalz gewonnene Säure krystallisirte in schwach gelblichen sechsseitigen Prismen und wurde von mir anfangs als das reine Säurehydrat betrachtet und deshalb auch der Analyse unterworfen.

Die Analysen (im Jahre 1854) der bei 100° C. getrockneten Säure gaben nachstehende Werthe:

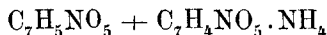
I.	0·3295 Grm. Substanz,	0·516 Grm. CO <sub>2</sub> ,	0·1147 Grm. H <sub>2</sub> O.
II.	0·2217 „ „	0·350 „ CO <sub>2</sub> ,	0·0755 „ H <sub>2</sub> O.
III.	0·353 „ „	0·560 „ CO <sub>2</sub> ,	0·1235 „ H <sub>2</sub> O.
IV.	0·3625 „ „	0·574 „ CO <sub>2</sub> ,	0·124 „ H <sub>2</sub> O.
V.	0·525 „ „	0·424 „ Pt.	

Diese analytischen Resultate führten nicht zu der Formel der Chelidammsäure C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>, wie sich dieselbe aus der Untersuchung der Salze und des Äthers ergeben hat, sondern liessen dieselbe als eine Zusammensetzung aus C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub> annehmen.

Berechnet	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C=42·97%	42·88%	43·04%	43·34%	43·19%	—
H= 3·45	3·88	3·78	3·89	3·84	—
N=11·14	—	—	—	—	11·44%

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure mit jener des reinen Chelidammsäurehydrates, und zwar mit 2 Mol. desselben = C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, dann erscheint in der fraglichen Säure ein Plus von NH<sub>3</sub> enthalten.

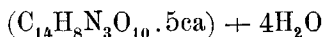
Und es liesse sich die Säure als eine Verbindung von Chelidammsäure mit saurem chelidammsauren Ammon



betrachten.

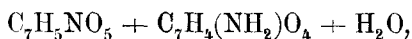
Diese Annahme würde dadurch eine Begründung erlangen, weil sich bei dem Kochen der Säure mit überschüssiger Kalilauge Ammoniak entwickelt.

Nachdem jedoch das Kalkammonsalz, aus dem die Säure abgeschieden wurde, eine ähnliche Zusammensetzung wie die Säure zeigte, und annähernd zu der Formel



führte, so ist es nicht unmöglich, dass diese Säure eine Art Doppelsäure sei, worin die 3N auch auf doppelte Weise, nämlich ein N auch als  $\text{NH}_2$  darin gebunden vorkommt.

Dass nämlich durch die Ammoniakwirkung auf das chelidonsaure Calcium 2 Mol. Chelidonsäure sich in Chelidammsäure umwandeln, 1 Mol. davon aber noch amidirt wird,



welche mit Überschuss von Kalilauge gekocht unter Ammoniakentwicklung in 2 Mol. Chelidammsäure zerfallen könnte.

Zur Begründung dieser Hypothese fehlen aber weitere Belege und ich lasse die Erklärung hierüber vorläufig in Frage, und bemerke nur, dass Lietzenmayer bei der Analyse dieser Säure ebenfalls ähnliche Resultate erhielt, und weil er sich die Differenz nicht erklären konnte, sie in Fehlerquellen der Verbrennung suchte.

Rein — ammoniakfrei — erhält man die Chelidammsäure, wenn das durch Salzsäure abgeschiedene Krystallmehl derselben noch mit Kalilauge so lange in der Kochhitze behandelt wird, als sich noch Ammoniak entwickelt. Dann scheidet Salzsäure die reine Säure ab.

Unmittelbar gleich chemisch rein wird die Säure dargestellt durch Zersetzung der zweibasischen Salze mit  $\text{ClH}$ , am besten aus dem in Nadeln krystallisirten Kalksalz  $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5 \cdot \text{Ca}$  und einmaliges Umkrystallisiren derselben.

Die Analyse der aus diesem Kalksalze dargestellten, in rhombischen Prismen krystallisirten und bei 100° C. getrockneten Säure ergab:

- I. 0·3316 Grm. Substanz, 0·5154 Grm. CO<sub>2</sub>, 0·1037 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·5605 „ „ 0·253 „ Pt.  
 III. 0·252 „ „ 0·252 „ Pt.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>6</sub>	Gefunden		
	I	II	III
C = 41·79%	42·09%	—	—
H = 3·48	3·50	—	—
N = 6·97	—	7·06%	6·39%

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Säure führt zu der Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>6</sub>. Aus der Zusammensetzung des Äthers und der Salze ergibt sich, dass die bei 100° C. getrocknete Säure 1 Mol. Krystallwasser enthält und die Formel des Säurehydrat C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub> ist. Trocknet man die Säure bei 130—140° C., so erleidet sie einen Gewichtsverlust, der 1 Mol. H<sub>2</sub>O gleichkommt.

Diese zwei Säuren, nämlich die reine aus dem chelidammsauren Kalksalze und jene aus dem chelidammsauren Ammonkalksalze abgeschiedene ammonhältige Säure, unterscheiden sich von einander auch durch ihre Krystallgestalt und durch die Löslichkeit im Wasser.

Das reine Chelidammsäurehydrat krystallisirt in geraden rhombischen Prismen und löst sich in 637 Theilen Wasser auf, wogegen die ammonhältige Säure zu ihrer Lösung 1576 Theile Wasser benöthigt und in sechsseitigen schiefen Prismen krystallisirt.

In Alkohol ist die Säure sehr schwer löslich, in Äther fast unlöslich. In warmen Wasser löst sie sich in grösserer Menge als in kaltem auf und fällt bei dem Erkalten zum grossen Theile krystallisirt heraus. Die Lösung der Säure gibt mit Eisenvitriol und Eisenchlorid eine morgenrothe Färbung; eine gleiche, nur gesättigtere Färbung entsteht, wenn die Säure mit Ammoniak neutralisirt wird. Die gelbrothe Reaction mit Eisenvitriol verändert sich aber bald und geht endlich in eine dunkel purpurrothe Färbung über.

In Mineralsäuren löst sie sich leicht auf, fällt aber bei dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert heraus.

Durch Ätzalkalien wird sie ebenfalls nicht angegriffen. Mit Atzalkalilauge gekocht, tritt der N nicht als Ammoniak heraus, ebensowenig lässt sich derselbe durch salpetrige Säure eliminiren. Wird aber die Säure mit geschmolzenem Ätzalkali behandelt, so lässt sich der N in der Schmelze als Cyan nachweisen.

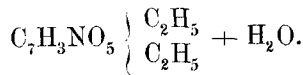
Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzener Röhre durch 36 Stunden spaltet sich der Stickstoff auch nicht als Ammon ab.

Mit Kaliumpermanganat — in alkalischen Lösungen — erfolgt aber die Zersetzung der Säure unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Oxalsäure.

Wird die Säure für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt, so spalten sich  $2\text{CO}_2$  ab, und es destillirt eine ungefärbte Flüssigkeit, welche zu Krystallen erstarrt und das Chelamid  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$  (Oxypyridin) darstellt.

Bei der Behandlung mit Haloiden treten in das Molekül der Chelidammsäure zwei Atome von Br, Cl, oder J ein, und indem sie 2H vertreten, entstehen leicht krystallisirbare Säuren, deren Lösungen mit Eisenchlorid eine schöne rothe Reaction geben, woraus sich dann die bezüglichen Eisensalze in rothgefärbten Nadeln abscheiden.

### Chelidammsaurer Äthyläther



Wird Chelidammsäure mit etwa gleichen Theilen Schwefelsäure erwärmt und nach der erfolgten Lösung Alkohol hinzugesetzt, so entsteht der Äther fast augenblicklich; setzt man dann der Flüssigkeit Wasser bis zum Eintritt einer leichten Trübung zu, so krystallisirt beim Erkalten der Äther in grossen wasserhellen Säulen heraus.

Behufs der Reindarstellung des Äthers wurde die saure Flüssigkeit mit Natroncarbonat neutralisirt und mit Äthyläther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung setzt nach dem Verdunsten eine ungefärbte krystallinische Masse ab, aus welcher mittelst Lösen in Wasser oder Weingeist feine Nadeln herauskrystallisiren. Nach einmaligem Umkrystallisiren wird der Äther rein gewonnen.

Der Äther krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 80—81° C. zu einer ungefärbten Flüssigkeit, die unter 80° C. abgekühlt, schnell zu einer Krystallmasse erstarrt.

Im Vacuum getrocknet, werden die Krystalle zuerst weich, gummiartig, nach längerem Trocknen verlieren sie wieder das gummiartige Aussehen und werden fest, weiss, emailartig.

In Wasser, Alkohol und Äther ist das Äthylchelidaminat leicht löslich.

Beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt, es bildet sich wie bei dem chelidonsauren Äthyl eine Äthylsäure, welche in Wasser schwerer löslich ist, in kurzen, dicken garbenförmig vereinigten Säulen krystallisirt und erst über 200° C. schmilzt.

Ammoniak ist sowohl in der alkohol-ätherischen als auch wässrigen Lösung ohne Einwirkung auf den Äther, ebenso indifferent verhält sich die salpetrige Säure.

Die Analyse des lufttrockenen Äthers gab:

0.2325 Grm. Substanz, 0.4365 Grm. CO<sub>2</sub>, 0.1255 Grm. H<sub>2</sub>O. und führte zu der summarischen Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>.

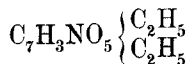
Berechnet	Gefunden
C = 51.36%	51.21%
H = 5.83	5.99

Der im Vacuum getrocknete Äther gab:

I. 0.238 Grm. Substanz, 0.480 Grm. CO<sub>2</sub>, 0.1195 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0.2635 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0.019 H<sub>2</sub>O.

Dies entspricht der Zusammensetzung



Berechnet	Gefunden
C = 55.23%	55.01%
H = 5.44	5.58
H <sub>2</sub> O = 7.00	7.12

### Chelidammsaure Salze.

Die Chelidammsäure gibt mit Basen, obgleich sie nur zwei an Carboxyl gebundene Hydroxyle enthält, doch drei Reihen von Salzen, von denen ich einige, namentlich die mich näher interessirenden Doppelsalze darstellte und analysirte.

#### Chelidammsaures Bleiammon. $C_7H_2NO_5 \cdot Pb \cdot NH_4$ .

Wird chelidonsaures Blei mit Ammoniak übergossen und längere Zeit stehen gelassen — wie bereits im Eingange über Chelidammsäure angeführt, — so wird das ungefärbte Salz schwach gelblich gefärbt. Die gelbe Färbung verschwindet bald, das Salz geht in Lösung über, aus welcher bei dem Verdunsten das Doppelsalz herauskrystallisirt.

Es bildet ungefärbte, durchsichtige Nadeln, welche an der Luft leicht verwittern und weiss werden. In Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung reagirt neutral. Wird dieselbe längere Zeit gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und es scheidet sich das zweibasische chelidammsaure Blei aus der Lösung ab. Dasselbe geschieht auf Zusatz einer Säure.

Durch Bleizuckerlösung entsteht eine Fällung von dreibasischem chelidammsauren Blei.

Die Analyse des bei  $100^\circ$  C. getrockneten Salzes gab:

I. 0·4488 Grm. Substanz, 0·2655 Grm. Pb.

II. 0·4625 „ „ 0·3494 „  $CO_2$ , 0·060 Grm.  $H_2O$ .

Berechnet für $C_7H_2NO_5PbNH_4$	Gefunden
C = $20 \cdot 74\%$	$20 \cdot 60\%$
H = 1·48	1·44
Pb = 51·11	51·23

#### Dreibasisches chelidammsaures Blei $(C_7H_2NO_5)_2Pb_3$ .

Das vorangehende Doppelsalz wurde in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der entstandene Niederschlag hatte anfänglich die Form weisser käseartiger Flocken; diese Form ändert sich in kurzer Zeit, die Flocken verwandeln sich in lange, seidenglänzende Nadeln, welche sich in heissem Wasser lösen



und bei dem Abkühlen wieder in denselben seidenglänzenden Nadeln herausfallen. Das Salz ist auch in Ätzkalilauge leicht löslich.

Das Salz bei 100° C. getrocknet, gab:

- I. 0·508 Grm. Substanz, 0·320 Grm. Pb.  
 II. 0·736 „ „ 0·466 „ CO<sub>2</sub>, 0·051 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für $(C_7H_2NO_5)_2 \cdot 3Pb$	Gefunden
C = 17·13 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	17·26 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H = 0·40	0·76
Pb = 63·31	62·99

Zweibasisches chelidammsaures Blei  $C_7H_3NO_5 \cdot Pb$ .

Eine verdünnte wässrige Lösung des Bleiammonsalzes wurde im Überschusse mit Essigsäure versetzt. Es entstand ein weisser, schwerer, sich schnell absetzender Niederschlag. Diese Verbindung bildet ein feines, schneeweisses, zart anzuführendes Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchsichtigen Prismen oder feinen, kreuzförmig zusammenhängenden Nadeln besteht.

In Wasser und Essigsäure ist es fast unlöslich, es löst sich dagegen in reinen, und unter Entwicklung von Kohlensäure auch in kohlen-sauren Alkalien leicht auf und verhält sich darnach gegen die Carbonate wie eine Säure.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab:

- I. 0·652 Grm. Substanz, 0·3449 Grm. Pb.  
 II. 0·688 „ „ 0·544 „ CO<sub>2</sub>, 0·0535 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für $C_7H_3NO_5 \cdot Pb$	Gefunden
C = 21·65 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	21·57 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H = 0·77	0·86
Pb = 53·35	52·90

Diese drei vorherbeschriebenen Bleisalze werden bei dem Erhitzen über 250° C. zersetzt und es destillirt unter Entwicklung von Kohlensäure das Spaltungsproduct der Chelidammsäure,

welches im Retortenbalse krystallinisch erstarrt und auf diesem Wege gleich vollständig rein erhalten werden kann.

Chelidammsaures Bleisilber  $C_7H_2NO_5 \cdot PbAg$ .

Diese Verbindung wurde durch Fällung der verdünnten Lösung des Bleiammonsalses mit Silbernitrat dargestellt.

Der gebildete Niederschlag stellt ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver dar, aus welchem sich bei dem Erhitzen über  $250^\circ C.$  ebenfalls  $CO_2$  abspaltet und das Amid überdestillirt.

Die Analyse des bei  $100^\circ C.$  getrockneten Salzes gab:

- I. 0·556 Grm. Substanz, 0·264 Grm. PbS, 0·162 Grm. AgCl.  
 II. 0·8325 „ „ 0·528 „  $CO_2$  0·044 „  $H_2O$ .

Berechnet für $C_7H_2NO_5PbAg$	Gefunden
C = $16\cdot97\%$	$17\cdot29\%$
H = 0·40	0·58
Pb = 41·82	41·14
Ag = 21·82	21·94

Chelidammsaures Bleibaryum  $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba + 3H_2O$ .

Das zur Analyse verwendete Salz wurde erhalten durch Vermischung heisser Lösungen von dem Bleiammonsalses mit Chlorbaryum. Beim Abkühlen krystallisirten feine, kurze Nadeln heraus, welche mittelst Waschen mit Wasser von überschüssigem Chlorbaryum befreit wurden. Beim freiwilligen Verdampfen einer gesättigten Lösung des Salzes krystallisiren lange, ungefärbte, rhombische Säulen heraus. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich.

Die Analyse des bei  $100^\circ C.$  getrockneten Salzes gab:

- I. 1·161 Grm. Substanz, 0·603 Grm. PbS, 0·289 Grm.  $BaSO_4$ .  
 II. 4·028 Grm. Substanz verloren beim Trocknen  $5\cdot71\%$   $H_2O$ .

Berechnet für $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba$	Gefunden
Pb = $45\cdot44\%$	$44\cdot97\%$
Ba = 15·04	15·00

Das Krystallwasser betrug  $3H_2O$ .

Chelidammsaures Bleikalium  $C_7H_2NO_5 \cdot PbK + 3H_2O$ .

Wie vorne bereits bemerkt, löst sich zweibasisches chelidammsaures Blei nicht bloß in Alkalien auf, sondern ist im Stande, kohlen-saures Kali selbst zu zersetzen.

Es wurde zur Darstellung dieser Doppelverbindung zwei-basisches chelidammsaures Blei mit warmem Wasser angertührt und kohlen-saures Kalium so lange zugesetzt, bis eine vollständige Lösung erfolgte und die Flüssigkeit eine alkalische Reaction annahm. Beim Abkühlen krystallisirt die grösste Menge des Doppelsalzes heraus und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich. Durch anhaltendes Kochen im Wasser wird es wieder zersetzt; zweibasisches chelidammsaures Blei fällt heraus und die Lösung nimmt eine alkalische Reaction an.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 1.164 Grm. Substanz, 0.6465 Grm. PbS, 0.240 Grm.  $K_2SO_4$ .
- II. 3.248 Grm. lufttrockenen Salzes verlor bei 100° 0.356 Grm.  $H_2O$ .

Berechnet für $C_7H_2NO_5 \cdot PbK$	Gefunden
Pb = 48.57%	48.10%
K = 9.20	9.26

Das Salz krystallisirt mit  $3H_2O$ .

Chelidammsaures Silber  $C_7H_3NO_5 \cdot Ag_2$ .

Wurde durch Fällung der Chelidammsäure mit Silbernitrat erhalten. Es bildet einen gallertartigen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, welcher schwer auszuwaschen ist. In kochendem Wasser ist es löslich, beim Abkühlen fällt das Salz wieder gallertartig heraus.

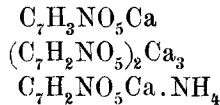
Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 0.325 Grm. Substanz, 0.2305 Grm. AgCl.
- II. 0.5975 " " 0.461 "  $CO_2$ , 0.060 Grm.  $H_2O$ .

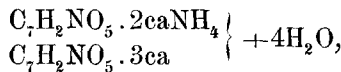
Berechnet für $C_7H_3NO_5 \cdot Ag_2$	Gefunden
C = $21 \cdot 16^0/0$	21 · 04 <sup>0</sup> /0
H = 0 · 75	1 · 11
Ag = 54 · 41	53 · 40

### Kalksalze der Chelidammsäure.

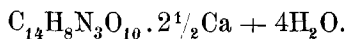
Ich habe drei Kalkverbindungen der Chelidammsäure dargestellt und untersucht, und zwar:



und endlich existirt noch eine Kalkammoniumverbindung, deren Analyse zu der Zusammensetzung führte:



welche aber auch als eine Verbindung der vorne betrachteten Doppelsäure  $C_{14}H_{13}N_3O_{10}$  angesehen werden kann.



Werden Krystalle von chelidonsaurem Calcium in einem Kolben im Überschuss mit Ammoniak übergossen, und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so treten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei der Behandlung des chelidonsauren Bleies mit Ammoniak.

Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach gelblich, die nadel-förmigen Krystalle des Kalksalzes verlieren ihre Form und verwandeln sich anfangs in vierseitige Prismen und nach etwa vier bis sechs Tagen ist das ganze Kalksalz der Chelidonsäure in ungleich sechsseitigen Prismen von schwach gelblicher Färbung umgewandelt.

Die von Ammoniak befreiten und mit Wasser gewaschenen Krystalle stellen ein schwach gelblich gefärbtes Krystallmehl dar, welches bei dem Erwärmen sich gelb färbt. Dieses ist in Wasser sehr schwer löslich. Wird es in Wasser anhaltend

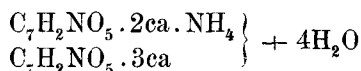
gekocht, so zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung, es entsteht eine ungefärbte Lösung, aus der beim Abdampfen ungefärbte Nadeln des zweibasischen chelidammsauren Calciums herauskrystallisiren.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung ergab:

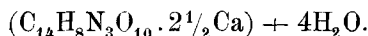
I. 0·4726 Grm. Substanz, 0·3168 Grm. CO<sub>2</sub>, 0·331 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·303 Grm. Substanz, im Vacuum 0·0954 Grm. H<sub>2</sub>O.

Diese Zahlen würden der Formel einer Doppelverbindung entsprechen, welche betrachtet werden kann, bestehend aus:

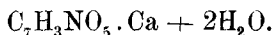


oder



Berechnet dafür	Gefunden
C = 30·55 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	29·79 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H = 2·92	3·49
Ca = 18·18	19·92

#### Zweibasisches chelidammsaures Calcium



Wird das vorangeführte Doppelsalz mit Wasser anhaltend gekocht, so geht es, wie bereits bemerkt, unter Ammoniakentwicklung in Lösung, aus welcher bei dem Abdampfen ungefärbte büschelförmig angereihte Nadeln herausfallen, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Das Salz bildet seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus sechsseitigen Säulen bestehen.

In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·3872 Grm. Substanz, 0·2048 Grm. CaSO<sub>4</sub>.

II. 0·3138 „ „ 0·3752 „ CO<sub>2</sub>, 0·0796 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5 \cdot \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$	
C = 32·68 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	32·61 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
H = 2·72	3·18
Ca = 15·56	15·56

## Dreibasisches chelidammsaures Calcium



Wird eine concentrirte Lösung des vorher beschriebenen zweibasischen chelidammsauren Calciums in einem verschlossenen Gefäße mit Kalkwasser versetzt, so nimmt die farblose Flüssigkeit eine gelbliche Färbung an, und nach etwa 24stündigem Stehen krystallisiren aus derselben durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Prismen heraus, welche mit Wasser gewaschen, darin kaum löslich sind.

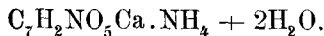
Wird das Salz mit Wasser anhaltend gekocht, so scheidet sich Kalk ab, und aus der Lösung krystallisirt das zweibasische Salz heraus.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 0·310 Grm. Substanz, 0·2206 Grm.  $CaSO_4$ .  
 II. 0·4062 „ „ 0·397 „  $CO_2$ , 0·117 Grm.  $H_2O$ .

Berechnet für $(C_7H_2NO_5)_2Ca_3 + 8H_2O$	Gefunden
C = 26·92 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	26·67 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H = 3·20	3·02
Ca = 19·23	19·80

## Chelidammsaures Calciumammonium



Dieses Doppelsalz entsteht, wenn eine Lösung von chelidammsaurem Ammon mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt wird. Setzt man dann zu der Flüssigkeit noch einige Tropfen von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei.

Im Vacuum und bei 100° C. getrocknetes, nach zwei Bereitungen, ergab bei der Analyse:

- I. 0·3133 Grm. Substanz, 0·111 Grm.  $CaCO_3$ .  
 II. 0·2654 „ „ 0·095 „ „

Berechnet für $C_7H_2NO_5.Ca.NH_4 + 2H_2O$	Gefunden	
	I	II
Ca = 14·32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14·17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14·32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Aus der vorstehenden Untersuchung der Verbindungen der Chelidammsäure ergibt sich die Formel des Säurehydrates  $C_7H_5NO_5$  und mit  $H_2O$  krystallisirt  $C_7H_5NO_5 + H_2O$ .

Danach enthält sie drei Hydroxile, von denen nur zwei Säurehydroxile sind. Es lassen sich aber — wie die Untersuchung der Salze zeigte, sogar alle drei durch  $M'$  ersetzen und liefern daher eine Reihe ein- bis zwei- und dreibasischer einfacher oder Doppelsalze.

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft des zweibasischen chelidammsauren Bleies, welches sich wie eine Säure verhält, indem es kohlensaure Alkalien unter Entwicklung von  $CO_2$  zersetzt.

### Halogenderivate der Chelidammsäure.

In der Chelidammsäure lassen sich  $2H$  durch Haloide ersetzen und es entstehen die entsprechenden Substitutionsproducte, die Brom-, Chlor- und Jodchelidammsäure. Bei der directen Behandlung der Chelidammsäure mit  $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$  ergab sich, dass am leichtesten die Bromirung der Säure vor sich gehe. Das Brom wirkt unmittelbar auf die in Wasser vertheilte Säure ein, und verwandelt sie in kurzer Zeit unter Bildung von Bromwasserstoff in die Bromchelidammsäure.

Das Chlor steht in seiner Wirkung dem Brom nach; die Chlorirung findet nur langsam statt, wenn auf die in Wasser vertheilte Säure Chlorgas eingeleitet wird.

Chlorkalk oder Salzsäure und Salpetersäure wirken dagegen energischer, es treten aber leicht Zersetzungsproducte auf, und zwar Chloraceton und Oxalsäure. Jod ist dagegen auf die Säure ohne Einwirkung.

Es lassen sich die zwei letzteren Substitutionsproducte doch auch leicht darstellen, wenn die Chelidammsäure in alkalischen Lösungen mit Chlor und Jod behandelt wird.

Alle drei Säuren kennzeichnen sich durch die Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung zu geben.

Bromchelidammsäure  $C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O$ .

Die Chelidammsäure wurde mit wenig Wasser angerührt und nach und nach Brom zugesetzt.

Das Brom verschwand rasch unter Temperaturerhöhung und Bildung von Bromwasserstoff und das Krystallmehl der Chelidammsäure verwandelt sich in kurzer Zeit in feine, ungefärbte Nadeln. Setzt man auf einmal grössere Mengen von Brom zu und lässt es eine Zeit lang stehen, so erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse.

Werden dann die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt, so erhält man die Säure rein.

Die Säure krystallisirt aus heissen Lösungen und bildet grössere, mit dem blossen Auge bestimmbare Krystallformen.

In kaltem Wasser ist sie etwas schwer, in warmem dagegen leicht löslich. Der grösste Theil krystallisirt aus einer wärme-sättigten Lösung entweder in langen, ungefärbten Nadeln oder grösseren Prismen heraus.

Die Krystalle verwittern an der Luft und werden asbest-ähnlich. In Alkohol ist sie schwer löslich. In warmer Salz- oder Schwefelsäure löst sich die Säure unverändert auf. Bei dem Erkalten oder Verdünnen mit Wasser fällt sie wieder unverändert heraus.

Beim Erhitzen verhält sich die Säure wie Chelidammsäure, es entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein gebromtes Amid, welches, wenn vorsichtig erhitzt wird, leicht sublimirt und aus perlmutterglänzenden Blättchen besteht, welche, unter dem Mikroskope betrachtet, rhombische, dem Cholesterin ähnliche Tafeln darstellen.

Mit Basen gibt sie theils in Wasser lösliche, theils unlösliche Salze. Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurrothe Färbung, aus concentrirten Lösungen scheiden sich sofort lange rothgefärbte Nadeln des Eisensalzes ab.

Untersucht wurde nur die Säure und das Silbersalz.

Die Säure lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

- I. 3·1226 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0·6268 Ag Br.
- II. 0·6012 Grm. Substanz gaben 0·5416 Grm. CO<sub>2</sub> 0·0554 Grm. H<sub>2</sub>O.
- III. 3·1226 Grm. lufttrockene Säure verlor bei 100° C. 0·3116 Grm. H<sub>2</sub>O.



Berechnet für	Gefunden
$C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O$	
C = 24·64%	24·57%
H = 0·88	1·03
Br = 46·92	46·84
2H <sub>2</sub> O = 9·55	9·98

Bromchelidammsaures Silber  $C_7HBr_2NO_5Ag_2$ .

Bromchelidammsäure wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt, der entstandene aus gebogenen verfilzten Nadeln bestehende Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Die Säure wird hierbei fast vollständig ausgefällt und der Niederschlag ist im Wasser fast unlöslich.

Die Analyse ergab:

I. 0·8525 Grm. Substanz 0·436 Grm. AgBr.

II. 0·5344 Grm. Substanz 0·2933 Grm. CO<sub>2</sub> 0·0119 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden
$C_7HBr_2NO_5Ag_2$	
C = 15·13%	14·97%
H = 0·18	0·23
Ag = 38·92	38·50

Chlorchelidammsäure  $C_7H_3Cl_2NO_5 \cdot H_2O$ .

Behufs der Darstellung dieses Substitutionsproductes wurde die Chelidonsäure im Überschuss von Ätzkalilauge gelöst und in die Lösungen Chlorgas geleitet.

Die mittelst Erwärmsens von Chlor befreite Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure übersäuert, die herauskrystallisirte Säure in Wasser gelöst und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Die Säure krystallisirt in feinen durchsichtigen, büschelförmig angereihten Nadeln, welche aus schief rhombischen Säulen bestehen.

An der Luft verwittern die Krystalle und erhalten ein asbestartiges Aussehen.

In Wasser, namentlich in warmem, löst sich die Säure leicht auf, etwas schwerer löslich ist sie in Alkohol.

Ihr chemisches Verhalten ist jenem der Bromchelidammsäure gleich.

Bei höherer Temperatur spaltet sich Kohlensäure unter Bildung von gechlortem, in Nadeln sublimirbarem Amid. Mit Eisenchlorid entsteht dieselbe purpurrothe Reaction wie mit der Bromchelidammsäure. Mit Silbernitrat oder Bleiacetat entstehen weisse, flockige Niederschläge, welche beim Erwärmen krystallinisch werden, sich in kochendem Wasser lösen und in Nadeln herauskrystallisiren.

Die Analyse gab:

- I. 0·508 Grm. lufttrockener Säure verlor bei 100° C. 0·034 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2365 Grm. Substanz der bei 100° getrockneten Säure 0·2776 Grm. CO<sub>2</sub>, 0·0386 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·419 Grm. Substanz 0·505 Grm. AgCl.

Berechnet für <u>C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden		
	I	II	III
C = 32·06%	—	32·01%	—
H = 1·14	—	1·11	—
Cl = 30·92	—	—	29·79%
H <sub>2</sub> O = 6·66	6·69%	—	—

#### Chlorechelidammsaures Silber C<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>.Ag<sub>3</sub>.

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt, der entstandene Niederschlag mittelst Aufkochens in Lösung gebracht und das beim Abkühlen in feinen Nadeln herauskrystallisirte Salz durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab:

- I. 0·516 Grm. Substanz 0·290 Grm. CO<sub>2</sub>, 0·249 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·412 Grm. Substanz 0·220 Grm. CO<sub>2</sub>, 0·008 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für <u>C<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>Ag<sub>3</sub></u>	Gefunden	
	I	II
C = 14·66%	—	14·56%
H = —	—	0·20
Cl = 12·39	11·94%	—
Ag = 56·55	56·20	—

Chlorchelidammsaures Blei  $2(\text{C}_7\text{Cl}_2\text{NO}_5)\text{Pb}_3$ .

Wurde wie das Silbersalz mittelst Fällung der Säure mit Bleizuckerlösung und Lösung des krystallinischen Niederschlages und Umkrystallisiren erhalten.

In dem bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Bleisalz wurde bloss das Blei bestimmt. 0·2796 Grm. Salz gaben 0·2249 Grm.  $\text{Pb SO}_4$ .

Berechnet für	Gefunden
$2(\text{C}_7\text{Cl}_2\text{NO}_5)\text{Pb}$	
$\text{Pb} = 55\cdot49\%$	$54\cdot80\%$

Die Zusammensetzung der Chlorechelidammsäure ist gleich dem Bromderivat. Die zwei dargestellten Silbersalze unterscheiden sich von einander insofern, als in der Bromchelidammsäure zwei Atome und in der Chlorechelidammsäure drei Atome Silber vorkommen.

Jodchelidammsäure  $\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_2\text{NO}_5$ .

Jod für sich oder in Lösung von Jodkalium greift die Chelidammsäure nicht an.

Wird dagegen die Säure im Überschuss von Kalilauge gelöst und Jod zugesetzt, bis die Lösung kein Jod mehr aufnimmt, und die noch warme gelbliche Flüssigkeit mit Salzsäure übersäuert, so erstarrt sie zu einer filzartigen, aus langen, feinen Nadeln bestehenden Masse.

Werden die von der Mutterlauge getrennten Krystalle zweimal umkrystallisirt, so ist die Säure bereits ru.

Die Säure ist in kaltem und in warmem Wasser leicht löslich. Die in der Wärme bewirkte Lösung erstarrt stets zu einer filzartigen Krystallmasse. In Alkohol ist sie schwerer löslich, noch unlöslicher in Äther.

Sie gibt die Reactionen der vorangehenden zwei Halogen-derivate, namentlich entsteht die rothe farbige Reaction mit Eisenchlorid. Das Eisensalz krystallisirt ebenfalls in feinen, rothen Nadeln, und Silber- oder Bleisalze fallen weisse Niederschläge heraus.

Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, es entwickeln sich violette Dämpfe von Jod, und es kann nicht — wie bei den

früheren Halogenderivaten — das entsprechende Jodchelamin durch Sublimation dargestellt werden.

Die Bestimmung des Jod bestätigte eine analoge Zusammensetzung der Säure mit den zwei vorangehenden Halogenderivaten.

I. 0·639 Grm. der Säure lufttrocken, verlieren bei 100° C.  
0·046 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·593 Grm. Säure gaben 0·635 Grm. Ag J.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_3J_2NO_5$	
$J = 58\cdot39\%$	$57\cdot84\%$

#### Chelamin (Oxypiridin) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO.

Das Chelamin entsteht, sobald die Chelidammsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, oder auch, wenn die später einzuführende Pyrosäure (Chelsäure), welche man bei der trockenen Destillation der Chelidonsäure als Anhydrid erhält, mit Ammoniak behandelt wird.

Erhitzt man nämlich die Chelidammsäure nach und nach höher, so fängt sie bei 250° C. an zu schmelzen, wird gelblich gefärbt und nun beginnt unter bedeutendem Aufschäumen eine beträchtliche Gasentwicklung.

Das Gas ist Kohlensäure. Diese Reaction dauert eine Zeit lang an, dann hört die Gasentwicklung auf und die früher zähe, stark schäumende Masse wird dünnflüssig.

Wird sie nun weiter erhitzt, so kommt sie ins Kochen, und wird die Operation in einer Retorte vorgenommen, so destillirt eine ungefärbte Flüssigkeit über, welche schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt.

Bei vorsichtiger Destillation bleibt nur eine Spur Kohle zurück. Zu Ende der Destillation tritt ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl auf.

Dieses zu einer Krystallmasse erstarrte Destillat wird in Wasser oder Alkohol gelöst, woraus es rein herauskrystallisirt.

Bei der Bereitung kann die Destillation auch ganz wegfallen. Man erhitzt die Säure in einer Schale auf etwa 250° C.,

wo die Zersetzung beginnt und dann bei niedriger Temperatur fortschreitet. Der Process ist beendet, wenn der Inhalt dünnflüssig wird, ruhig schmilzt und sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Aus der erkalteten krystallinischen Masse erhält man das Amid durch Umkrystallisiren rein.

Gleich unmittelbar rein erhält man dasselbe, wenn statt der Säure das chelidammsaure Blei einer Destillation unterworfen wird.

Die Zersetzung des Salzes beginnt unter Entwicklung von kohlenstoffsaurem Gas, bei 280—300° C. und das Amid destillirt als eine vollkommen ungefärbte Flüssigkeit über, welche zu einer ungefärbten, aus Nadeln bestehenden Masse erstarrt.

Bei der Bereitung des Chelamids aus der Pyrosäure wird das gewöhnlich ungefärbte Destillat, welches — wenn es wasserfrei ist — neutral reagirt, mit concentrirtem Ammoniak in Überschuss versetzt, und die schön morgenroth gefärbte Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedampft, wobei sie zu einer gelbgefärbten, von ungefärbten Krystallen durchsetzten Masse erstarrt. Sie wird dann mit Alkohol behandelt. Die ungefärbten, das Chelamid darstellenden Krystalle lösen sich in Alkohol auf und werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene Chelamid krystallisirt in ungefärbten Nadeln oder grösseren Prismen, welche bei 62° C. schmelzen und an der Luft leicht verwittern. Das vom Krystallwasser befreite Amid schmilzt auch noch unter 100° C. etwa bei 95—96° C.

Neuester Zeit wurden mehrere Oxypyridine von gleicher Zusammensetzung  $C_5H_5NO$  aber abweichenden Eigenschaften, namentlich was den Schmelzpunkt betrifft, untersucht und bekannt gemacht.

So schmilzt das von Ost untersuchte bei 148° C. Das von Fischer und Körner bei 123·5° C. und König's und Geigy's Oxypyridin bei 107° C.

Daraus ergibt sich, dass unser Oxypyridin mit dem vorangeführten nicht identisch ist.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich. Wasser löst bei 15° C. gleiche Theile auf. Warm gemachte Lösungen erstarren beim Abkühlen zu einer Krystallmasse.

Die Reaction ist neutral. Mit Säuren stellt es schön und leicht krystallisirende Verbindungen dar. Dies gilt aber insbesondere für die Salpetersäureverbindung.

Mit Platinchlorid gibt es ein in grossen Krystallen schön krystallisirtes Platindoppelsalz, mit Quecksilber zwei Verbindungen, und vereinigt sich auch mit Silbernitrat.

Mit Zinkstaub erhitzt, wird es, wie Lieben bereits zeigte, zu Pyridin reducirt.

Es lässt sich leicht bromiren und gibt ein in Wasser schwerer lösliches krystallisirtes Bromhelamid, welches leicht sublimirt und mit Zinkstaub ebenfalls Pyridin entwickelt.

Die Analyse (im Jahre 1855 ausgeführt) ergab folgende Resultate:

- I. 0·590 Grm. lufttrockener Substanz verlor beim Trocknen im Vacuum 0·100 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·335 Grm. gaben 0·340 Grm. Pt.  
 III. 0·2605 „ „ 0·602 „ CO<sub>2</sub>, 0·124 Grm. H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0·209 „ „ 0·4862 „ CO<sub>2</sub>, 0·100 „ H<sub>2</sub>O.  
 V. 0·2238 „ „ 0·5225 „ CO<sub>2</sub>, 0·115 „ H<sub>2</sub>O.

Berechnet für <u>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO + H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C = 63·16 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	—	—	63·03 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	63·44 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	63·67 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
H = 5·26	—	—	5·29	5·31	5·71
N = 14·74	—	14·37 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	—	—	—
H <sub>2</sub> O = 15·93	16·95 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	—	—	—	—

Platinverbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO·ClH)<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

Die Platinverbindung wurde erhalten durch Versetzen einer mit Salzsäure schwach angesäuerten, wässrigen Lösung des Amids mit Platinchlorid, Abdampfen bis zur Krystallisation und Reinigen der Krystalle durch Umkrystallisiren.

Es stellt ziemlich grosse rhombische Säulen von dunkelgelber Farbe dar, welche an der Luft verwittern, in Wasser ist es leicht löslich.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Platinats ergab:

I.	0·504	Grm. Substanz	0·372	Grm. CO <sub>2</sub> ,	0·094	Grm. H <sub>2</sub> O.
II.	0·5775	„ „	0·189	„ Pt.		
III.	0·550	„ „	0·178	„ Pt.		
IV.	0·540	„ „	0·1755	„ Pt.		
V.	2·097	„ „	verlor beim Trocknen 0·136 Grm. H <sub>2</sub> O			

Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO·ClH) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + + H <sub>2</sub> O	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C = 19·91 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	20·12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—	—
H = 1·99	2·07	—	—	—	—
N = 4·65	—	4·63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	—
Pt = 32·75	—	—	32·40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	32·51 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
H <sub>2</sub> O = 5·63	—	—	—	—	6·10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

### Quecksilberverbindungen.

Das Amid gibt mit Quecksilberchlorid zwei Verbindungen; die eine entsteht, wenn Sublimatlösung mit Chelamid gefällt wird, und bildet einen weissen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Die Bestimmung des Chlors und des Quecksilbers führte zu der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NOHgCl<sub>2</sub>.

0·381 Grm. Substanz gaben 0·156 Grm. AgCl, 0·136 Grm. Hg S.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NOHgCl <sub>2</sub>	Gefunden
Cl = 30·77 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	30·79 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg = 10·92	10·12

Die zweite Verbindung wurde durch Fällung des salzsauren Chelamids mit Sublimat, Lösen des krystallinischen Niederschlages in Wasser, woraus es in langen, weissen Nadeln herauskrystallisirte, erhalten, und verlor im Vacuum getrocknet 12·17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O.

Die Analyse ergab:

0·9606 Grm. Substanz, 0·993 Grm. Ag Cl, 0·649 Grm. Hg S.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO ClH} \cdot 2\text{Hg Cl}_2$	
Cl = 26·35%	25·56%
Hg = 59·39	58·24

### Silberverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{NO}_3\text{H} \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$ .

Das Chelamid verbindet sich mit Silbernitrat zu einer in Wasser löslichen, in rhombischen Tafeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher bei längerem Kochen Silber reducirt wird. Beim Erhitzen schmilzt es und explodirt endlich.

Die Analyse ergab:

0·387 Grm. Substanz, 0·174 Grm. Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{NO}_3\text{H} \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$	
Ag = 32·93%	33·85%

### Salzsaures Chelamid $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{ClH}$ .

Das salzsaure Chelamid wurde erhalten durch Lösen des Amides im Überschusse von Salzsäure, Abdampfen und Trocknen bei 100° C. bis kein Gewichtsverlust stattfand.

Beim Trocknen färbte sich die Verbindung schwach roth. Wird sie einer höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt sie zu einer rothen Masse und verdunstet dann. Die Analyse ergab:

- I. 0·539 Grm. Chelamid gab salzsaures Chelamid 0·738 Grm., nahm daher 0·199 ClH = 27·00% auf.
- II. 0·4105 salzsaures Chelamid gab 0·441 Ag Cl.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{ClH}$	
ClH = 27·76%	27·30%

### Chelidonsäure und Anilin.

Ich versuchte, ob das Anilin gleichwie das Ammoniak auf Chelidonsäure einwirke.



Wird Chelidonsäure mit Anilin zusammengebracht, so erwärmt sich das Gemenge beträchtlich und erstarrt kurz darauf zu einer harten, krystallinischen Masse von Chelidonsäuren-Anilin, welches in Wasser gelöst und abgedampft, in ziemlich grossen ungefärbten durchsichtigen Säulen krystallisirt. Die Verbindung reagirt sauer, auch dann, wenn die wässrige Lösung von Chelidonsäure mit einem grossen Anilinüberschusse behandelt wurde.

Das chelidonsaure Anilin schmilzt beim Erhitzen. Beim gelinden Erwärmen wird es roth, endlich dunkelpäonienroth gefärbt, steigert man die Temperatur, so schmilzt es; es entwickelt sich Kohlensäure, und die Reaction ist als beendet anzusehen, wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln.

In diesem Zustande ist die gelbe Schmelze dünnflüssig, braun gefärbt, und erstarrt beim Abkühlen zu einer aus concentrisch vereinigten Nadeln bestehenden Masse.

Wird die Masse in warmem Wasser gelöst, so krystallisiren beim Abkühlen aus der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit lange, ungefärbte Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren chemisch rein erhalten werden.

Die Verbindung stellt ein dem Chelamid entsprechendes Anilid dar. Es krystallisirt in langen, ungefärbten Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwerer löslich. Warmes Wasser löst beträchtliche Mengen davon auf; eine heiss gesättigte Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei. In Alkohol ist es auch leicht löslich, schwerer löslich in Äther.

Es scheint mit anderen Körpern keine Verbindungen einzugehen. Versetzt man heiss gesättigte Lösungen mit Sublimat, Silbernitrat und mit Platinchlorid, so krystallisirt das unveränderte Anilid wieder in Nadeln heraus.

In Säuren löst es sich ohne Veränderung auf, durch Verdünnen mit Wasser und Abdampfen scheidet es sich wieder in ungefärbten Nadeln heraus.

In kalter Kalilauge sind die Krystalle unlöslich, in warmen lösen sie sich auf und fallen beim Abkühlen wieder heraus.

Beim Abdampfen der kalischen Lösung wird die Masse intensiv gelb gefärbt, es tritt Zersetzung, Gasblasen und der Geruch nach Anilin ein.

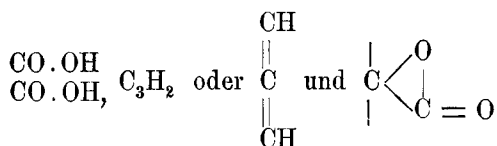
Die Analyse der getrockneten Verbindung gab:

- I. 1·6505 Grm. lufttrockene Substanz verlor im Vacuum  
0·2895 Grm. H<sub>2</sub>O.  
II. 0·2778 Grm. Substanz gab 0·787 Grm. CO<sub>2</sub>, 0·1398 Grm. H<sub>2</sub>O

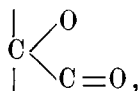
Berechnet für <u>C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO + 2H<sub>2</sub>O</u>	Gefunden
C = 77·19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	77·25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H = 5·26	5·55
H <sub>2</sub> O = 17·39	17·39

Das Anilid krystallisirt mit 2H<sub>2</sub>O.

Was nun die Constitution der Chelidonsäure und ihrer Derivate betrifft, so kann dieselbe aus den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung noch nicht mit Bestimmtheit deducirt werden, und es erscheint vielmehr ein weiteres Studium zur Feststellung ihrer Structurformel nothwendig. Erwägt man jedoch einzelne prägnante Reactionen der Chelidonsäure, namentlich die leichte Bildung der Chelihydronsäure aus derselben unter Aufnahme der Elemente des H<sub>2</sub>O, nämlich die Umwandlung der neutralen chelidonsauren Salze bei ihrer Behandlung mit Hydroxyden, wobei sie MOH aufnehmen, und dann die gelbgefärbten Salze der Chelihydronsäure darstellen, so lässt nachstehende Hypothese eine plausible Erklärung und den Einblick in den Vorgang dieses Processes dann zu, wenn in dem Molekül der Chelidonsäure C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> folgende drei Atomgruppen angenommen werden.

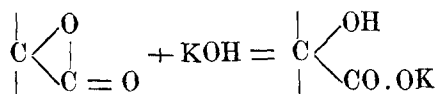


nämlich ausser den der zweibasischen Chelidonsäure zukommenden zwei Carboxylgruppen, ein scheinbar vorgebildetes Acetonskelett, und die Gruppe

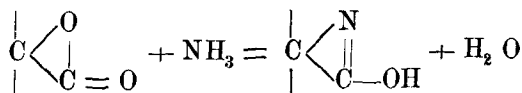


welcher die Rolle eines lactidartigen Anhydrides zukommt, und welches den Anlass gibt:

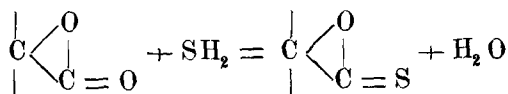
1. Zu der Bildung der chelihydronsauren Salze bei der Behandlung der chelidonsauren Salze mit Hydroxyden.



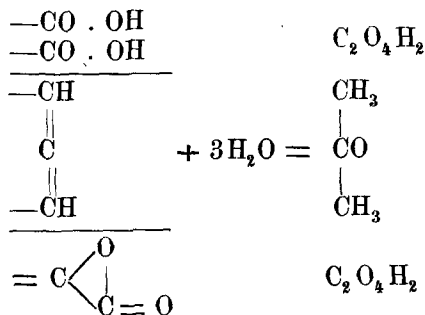
2. Ferner zu dem ebenso leichten Entstehen der Chelidamm-säure aus der Chelidonsäure durch  $\text{NH}_3$



3. und einer schwefelhaltigen zweibasischen Säure der Thiochelidonsäure durch  $\text{SH}_2$

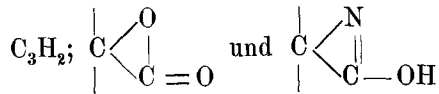


4. Diese Annahme würde nicht minder auch die anderen Verhältnisse der Chelidonsäure, so den Zerfall derselben in Oxal-säure und Aceton:



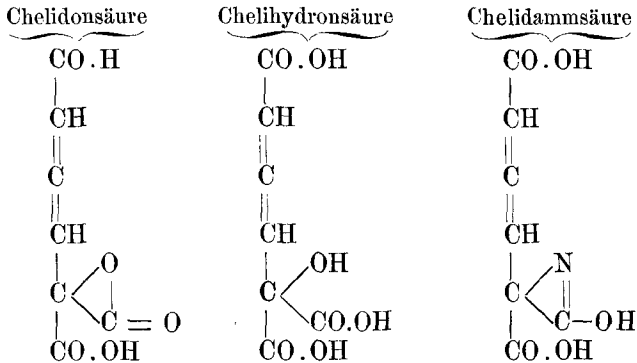
erklären, und ferner auch die Bildung der Pyrosäure  $\text{C}_5 \text{H}_4 \text{O}_2$  durch Abspaltung von  $2 \text{CO}_2$  bei der trockenen Destillation der Chelidonsäure anschaulich machen.

Mit den Gruppen



wären endlich auch die Bedingungen zu dem Entstehen eines Pyridinkernes aus der Chelidonsäure und der Chelidammsäure durch Einwirkung höherer Temperatur gegeben, und somit auch die Bildung des Oxypyridins, sowohl aus der Pyrosäure mittelst Ammoniak, als auch aus der Chelidammsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in der Hitze ermöglicht.

Darnach könnte die Constitution dieser Säuren durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

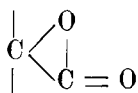


Die Formeln versinnlichen weiter, dass zu Folge der Anzahl der Carboxyle, die Chelidonsäure und die Chelidammsäure zwei-basische Säuren sind, die Chelihydronsäure aber eine dreibasische Säure darstellt.

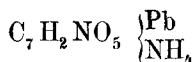
Die Chelidonsäure gibt auch nur zwei Reihen von Salzen, dagegen lassen sich mit der Chelihydronsäure und der Chelidammsäure, Salze darstellen, z. B.  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Ca}$  chelihydronsäures Calcium, und  $\text{C}_7\text{H}_2\text{NO}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{Ca}$  chelidammsäures Calcium, in denen 4 und 3 M' enthalten sind, da sich der H, des an C gebundenen OH ebenfalls durch M' leicht ersetzen lässt, was namentlich die Chelidammsäure besonders dadurch charakterisirt, dass auch ein dreibasisches Kalksalz entsteht.

Weiter wäre daraus ersichtlich, dass nur die Chelidonsäure und ihre Salze sich in eine stickstoffhaltige Säure, beziehungs-

weise die chelidammsauren Salze umwandeln können, die Chelihydronsäure dieser Umwandlung aber nicht mehr fähig ist, weil die Atomgruppe

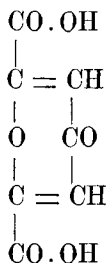


als solche darin nicht mehr besteht. Und in der That kann man auf das chelihydronsäure Blei oder Calcium durch lange Zeit Ammoniak einwirken lassen, ohne dass sich dieselben verändern würden, wogegen die chelidonsauren Salze, namentlich das chelidonsäure Blei schon nach kurzem Stehen sich verändert und in Lösung geht, aus welcher sich dann Krystalle von chelidamm-saurem Bleiammon



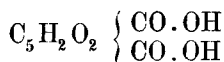
abscheiden.

Lieben und Haitinger haben für die Chelidonsäure die rationelle Formel aufgestellt:

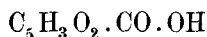


Diese Formel würde wohl den Zerfall der Chelidonsäure in Oxalsäure und Aceton anschaulich machen, aber nur schwierig das andere Verhalten derselben erklären.

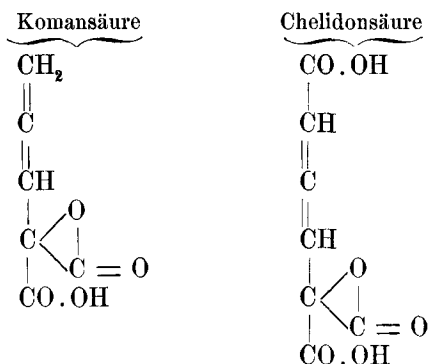
Ost dagegen gibt der Chelidonsäure die Formel



und hält sie für carboxylirte



Komansäure, was nicht allein in dem Ausdruck ihrer Formeln, sondern auch wegen der analogen Eigenschaften beider Säuren eine Berechtigung zu haben scheint. Man kann aber mit demselben Rechte annehmen, dass in der Komansäure auch die in der Chelidonsäure angenommenen Atomgruppen, nämlich das Acetonskelett und die Anhydridgruppe vorkommen, und ihr eine der Chelidonsäure analoge Constitution zukommen dürfte.



Diese Annahme würde auch die Eigenschaften der Komansäure von Ost und das Wesen des Vorganges bei ihrer Zersetzung und Umsetzung erklären, namentlich:

1. Ihre Umwandlung durch Alkalien in eine andere Säure, offenbar in eine durch die Aufnahme der Elemente von Wasser entstehende zweibasische der Chelidonsäure analoge Komansäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$ ,

2. ihre Zersetzung in Aceton und Oxalsäure,

3. ferner die leichte Umbildung derselben durch Ammoniak in die stickstoffhaltige Oxypicolinsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  und endlich

4. ihr Zerfall bei höherer Temperatur in Pyrokoman  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ , welches offenbar dasselbe Pyroproduct ist, welches bei höherer Temperatur aus der Chelidonsäure entsteht, und das ich als das Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  — Chelidan — ansehe.

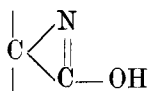
Alle Verhältnisse der Komansäure stimmen mit jenen der Chelidonsäure vollkommen überein, und die letztere könnte als carboxylierte Komansäure betrachtet werden.

Der Gedanke liegt nahe, dass durch Abspaltung von nur einem  $\text{CO}_2$  aus der Chelidonsäure Komansäure entstehen müsste; die in dieser Richtung mit Chelidonsäure bei verschieden hoher

Temperatur bisher vorgenommenen Versuche ergaben jedoch die Abspaltung von 2 CO<sub>2</sub>.

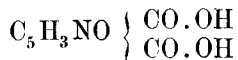
Was weiter die Constitution der Chelidammsäure betrifft, so wäre die Formel derselben, wie oben bereits besprochen zu betrachten.

In Folge ihres leichten Entstehens durch Ammoniak ist die Anhydridgruppe in der Chelidonsäure von selbst geboten; und man kann auch die weiteren Componenten der Chelidonsäure in der Chelidammsäure annehmen und schliesslich die Gruppe

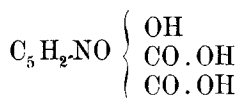


als wahrscheinlich vorhanden zulassen, in welcher der Stickstoff, weil mit zwei Kohlenstoffen gebunden der Eliminirung durch die gewöhnlichen Agentien widersteht und dem Hydroxyl ein mehr saurer Charakter zufällt.

Lieben und Haitinger betrachten die Säure als Oxypiridindicarbonsäure



was mit der Anschauung Ost's, der sie für carboxylirte Oxypicolinsäure



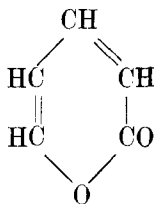
hält, zusammenfällt, — und zwar nur aus dem Grunde, weil sie sich bei höherer Temperatur in Oxypiridin und CO<sub>2</sub> spaltet und bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin liefert.

Ob der Chelidammsäure in der That diese Constitution zukommt oder nicht, und sie als eine Pyridinsäure anzusehen ist, lasse ich vorläufig als fraglich dahingestellt, weil diese Annahme voraussetzt, dass in dem Molekül der Säure das Pyridin bereits vorgebildet ist, und sie nur ein Derivat des Pyridins C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N darstellt, in dem 3H durch 2CO.OH und durch ein OH ersetzt sind. Dagegen spricht der Zerfall derselben mit Kaliumpermanganat in Ammoniak, Oxalsäure und eine noch nicht näher

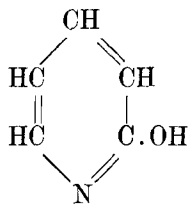
bestimmte Säure, — deren Silbersalz leicht reducirt wird — vielleicht Propargylsäure?

Es ist ferner, wegen Entstehens des Pyridins und Oxypyridins aus der Chelidamsäure nicht nothwendig, dass das Pyridin darin bereits vorgebildet sei, wenn man erwägt, dass die Bildung und das Auftreten von Pyridin vielen stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen zukommt, wenn sie höherer Temperatur ausgesetzt werden. In der Chelidonsäure kommen Atomcomplexe vor, die der Bildung von Pyridin durch Umlagerung ihrer Atome — wie dies häufig bei der Einwirkung höherer Temperatur stattfindet — nicht entgegen stehen.

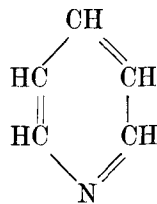
Dagegen ist das aus der Chelidamsäure durch trockene Destillation erhaltene, von mir ursprünglich als Amid betrachtete Chelamid als Oxypyridin aufzufassen, und es dürfte auch das aus der Chelidonsäure, ebenfalls durch trockene Destillation, entstehende Pyrosäureanhydrid  $C_5H_4O_2$  — Chelidan — Ost's Koman — der eigentliche, dem Benzol und Pyridin analog construirte Kern sein,



Chelidan  
(Koman)



Oxypyridin



Pyridin

von dem die verschiedenen Oxypyridine sich deriviren lassen und welchem dann der Namen Pyrigen zufallen sollte.

Der Pyridinkern ist jedoch weder in der Chelidonsäure noch in der Mekonsäure als vorgebildet anzunehmen, sondern als das Product der Einwirkung höherer Temperatur auf diese Säuren und ihre Ammonderivate anzusehen, und dürften daher diese Säuren — als solche — mit den Pyridinen in keinem anderen, oder näheren Nexus stehen.