Ligroin und dann aus verdünntem Alkohol um. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 140,5° schmelzen.

0,1781 g gaben 0,4590 CO₂ und 0,0839 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₆	Gefunden
C	70,4	70,3
H	5,1	5,2.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Gegen Alkalien verhält sich der Körper ebenso wie die von Conrad und Guthzeit beschriebene Dimethylverbindung; versetzt man die alkoholische Lösung mit Natronlauge, so entsteht eine gelbe Färbung, welche beim Kochen allmählich verblasst. Bei der Verseifung erhält man nicht die entsprechende Säure, sondern Benzoësäure, während der Geruch nach Acetophenon auftritt.

Untersuchungen über die Spaltungsproducte von α-Oxysäuren.

Dritte Abhandlung.

Die Citracumalsäure, ein Condensationsproduct der Acetondicarbonsäure;

von A. Nieme und H. v. Pechmann.

In Anbetracht der Bedeutung, welche der Citronensäure zweifellos im Stoffwechsel der Pflanze zukommt, verdienen auch die Wandlungen der ihr nahestehenden, reactionsfähigeren Acetondicarbonsäure eine besondere Beachtung. Im Vordergrund des Interesses stehen die mit Hülfe derselben ausführbaren *Synthesen*, — ich erinnere an die Synthese der Orcin-tricarbonsäure*) und der Oxycumarine**) — welchen eine

*) H. Cornelius und H. v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1446.

**) Vgl. die erste Abhandlung.

gewisse physiologische Bedeutung nicht abzusprechen ist, insofern sie nähere genetische Beziehungen zwischen der Citronensäure und Substanzen vermitteln, welche in den nächsten Beziehungen zu gewissen Producten des pflanzlichen Stoffwechsels stehen.

Den Gegenstand dieser Abhandlung*) bildet ein Condensationsproduct der Acetondicarbonsäure, welches den Verbindungen, deren Vorkommen in der Pflanze bis jetzt festgestellt ist, freilich weniger nahe steht. Es wird gebildet, wenn man eine Auflösung der genannten Säure in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit sich selbst überläßt. Dabei treten 2 Moleküle Acetondicarbonsäure unter Bildung zweier Moleküle Wasser zusammen nach der Gleichung:

Der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$ ist, wie sich herausgestellt hat, als die Tricarbonsäure eines doppelt methylylirten, als *Cumalon* zu bezeichnenden Atomcomplexes aufzufassen und wird im Folgenden, um einerseits an seine Abstammung von der Citronensäure, andererseits an seine Beziehungen zu jener seiner Muttersubstanz zu erinnern, kurz *Citracumalsäure* genannt werden.

Die Aufklärung der neuen Verbindung ist durch die schönen Untersuchungen von Hantzsch**) über die *Isodehydracetsäure*, ein Condensationsproduct des Acetessigäthers, von welcher derselbe nachgewiesen hat, dafs sie als ein nach der Formel :

*) Vgl. Über ein neues Derivat der Citronensäure, Inauguraldissertation von A. Nieme, Erlangen 1888.

**) Diese Annalen 222, 1.

zusammengesetztes δ -Lacton aufzufassen ist, außerordentlich erleichtert worden. Diese Verbindung entsteht nämlich aus Citracumalsäure durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd, und es folgt daraus, daß die Citracumalsäure eine dicarboxylierte Isodehydracetsäure ist, sowie ferner mit großer Wahrscheinlichkeit, daß ihre Bildung aus Acetondicarbonsäure, d. i. Carboxylacetessigsäure, in derselben Art wie die Entstehung der Isodehydracetsäure aus Acetessigsäure stattfindet.

Erwägt man, daß demnach die Condensationen von Acetessigäther und Acetondicarbonsäure durch Schwefelsäure ganz gleichartige Vorgänge darstellen und zu gleichartig constituirten Producten führen; berücksichtigt man ferner die analoge Umwandlung des Halbaldehydes der Malonsäure (Formylessigsäure), welcher aus Aepfelsäure durch Ameisensäureabspaltung und nach W. Wislicenus*) durch Condensation von Ameisen- und Essigäther mittelst Natriumalkoholat entsteht, in Cumalinsäure**), so gelangt man zu dem Schlufs, daß den genannten Vorgängen eine allgemeine Eigenschaft der β -Ketonsäuren zu Grunde liegt, nämlich durch Schwefelsäure in Condensationsproducte überzugehen, welche durch Vereinigung von 2 Mol. Säure unter Austritt von 2 Mol. Wasser nach folgendem allgemeinen Schema, wobei X einen variablen Substituenten bedeutet, entstehen :

Der Proceß wird klar, wenn man Constitutionsformeln schreibt; man kann dann zeigen, daß er vermuthlich in zwei Phasen zerfällt :

In der ersten Phase vereinigen sich 2 Mol. der β -Ketonsäure nach Art der Aldolbildung unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2930.

) Daselbst **13, 936, 2384.

Das Condensationsproduct, eine Ketosäure, geht in der zweiten Phase der Reaction in die tautomere δ -Oxysäure über, welche dann weiter in Wasser und δ -Lacton zerfällt :

Setzt man an Stelle der Variablen ihre Werthe H, CH₃ und CH₂.COOH für Formylessigsäure, Acetessigsäure und Acetondicarbonsäure ein, so erhält man für die Condensationsproducte dieser Säuren folgende Formeln :

Diese Verbindungen müssen, wie man sieht, als Derivate einer gemeinsamen Muttersubstanz C₅H₄O₂ oder :

betrachtet werden, welche, wie bereits erwähnt, künftig *Cumalon* genannt werden wird. Das Cumalon, ein wohl charakterisierter, bei niederer Temperatur erstarrender und unzersetzt destillirender Körper, ist das einfachste ungesättigte δ -Lacton

der Fettreihe, welches, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden wird, auch als die Muttersubstanz des Cumarins betrachtet werden muß. Wegen dieser Beziehungen, welche in der gewählten Nomenclatur ihren Ausdruck finden, scheint mir die von Guthzeit und Dressel*) für diese Substanz vorgeschlagene Bezeichnung „ α -Pyron“ weniger zweckmäßig zu sein, und zwar um so weniger, als letztere an das meta-mere Pyron von Ost**) und Lieben und Heitinger***)

erinnert, mit welchem das Cumalon nicht viel mehr gemein hat als die empirische Zusammensetzung.

Fasst man das vorstehend Ausgeführte znsammen, so ergibt sich folgender Satz : *β -Ketonsäuren werden durch concentrirte Schwefelsäure zu Carbonsäuren des Cumalons condensirt.*

Die Analogie, welche somit unter den angeführten Condensationsproducten bezüglich ihrer Entstehung und ihrer Constitution herrscht, findet sich, wie die Untersuchung ergeben hat, auch in ihren Eigenschaften wieder, wodurch die Annahmen über die Natur der genannten Verbindungen ihre weitere, volle Bestätigung finden.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1413. Guthzeit und Dressel haben den hier angeführten Cumalonderivaten ein neues, die sog. *Aethoxylpyrondicarbonsäure* aus Dicarboxylglutaconsäureäther, hinzugefügt. Wenn ich auf diese Untersuchung bei den folgenden Ausführungen nicht eingehe, so geschieht es, weil die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen war, als die Publication von G. und D. erschien. Auch die Dehydracetsäure gehört nach Feist, diese Annalen **257**, 253, zu den Derivaten des Cumalons.

) Journ. f. prakt. Chemie [2] **29, 63.

***) Monatsh. f. Chem. **6**, 283.

Nur in einem Punkt schienen die Reactionen der drei Säuren auseinanderzugehen, nämlich in ihrem Verhalten gegen *Ammoniak*. Während die Cumalinsäure, in Form ihres Aethers, durch Ammoniak glatt in ein Pyridinderivat übergeführt werden kann, während die Citracumalsäure ebenfalls mit ziemlicher Leichtigkeit Ammoniak assimiliert, zeigt die Isodehydracetsäure ein scheinbar verschiedenes Verhalten, indem sie nach Hantzsch *) in kein Pyridinderivat verwandelt werden kann. Da aber die Reactionsfähigkeit der beiden erstgenannten Säuren zweifellos auf einer Eigenschaft des den drei Verbindungen gemeinsamen Cumalonringes beruht, so erweckte das abweichende Verhalten der Isodehydracetsäure nicht unberechtigte Zweifel an der Richtigkeit unserer Anschauungen, welchen auch Hantzsch **) Ausdruck geben zu müssen glaubte.

Zur Lösung dieser Widersprüche haben wir das Verhalten der Isodehydracetsäure gegen Ammoniak einer Revision unterzogen und gefunden, daß dieselbe, in Form des ursprünglichen, aus Acetessigäther und Schwefelsäure entstehenden Condensationsproductes angewandt, welches Hantzsch als eine ätherartige Verbindung der Isodehydracetsäure mit ihrem Aether anspricht, durch wässriges Ammoniak leicht in das erwartete Pyridinderivat, eine Lutidoncarbonsäure, übergeführt werden kann †). Dadurch werden die angedeuteten Bedenken gegen unsere Annahme hinfällig. Den drei Cumalonderivaten entsprechen demnach folgende Pyridinabkömmlinge :

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2918.

) Daselbst **17, 2919 Anm.

***) Diese Annalen **222**, 4.

†) In einer nach Niederschreibung dieser Zeilen erschienenen Arbeit von Anschütz, Bendix und Kerp, diese Annalen **259**, 148, sind ähnliche Resultate niedergelegt.

Oxynicotinsäure
aus Cumalinsäure

Lutidoncarbonsäure
aus Isodehydracetsäure

Lutidondicarbonsäure
aus Citracumalsäure.

Diesen Ausführungen mögen zum Schlufs einige weitere Betrachtungen folgen — ein Versuch, die Ursachen der merkwürdigen Verschiedenheiten zu erklären, welche die genannten Cumalonderivate in ihrer Neigung zur Bildung von Pyridinderivaten an den Tag legen.

Es wird die Annahme gemacht, dafs der Uebergang des δ -Lactonringes des Cumalons in den Pyridinring *nicht* durch einfachen Austausch von Sauerstoff gegen NH stattfindet :

sondern in der Weise, dafs durch die Alkaliwirkung des Ammoniaks der Lactonring zuerst unter Bildung einer δ -Oxysäure gesprengt wird, dafs hierauf letztere sich in die tautomere δ -Ketosäure umlagert und diese dann Ammoniak nach Art des Acetaldehydes addirt, um endlich durch Wasserabtritt und erneuter Ringschließung in das Pyridinderivat überzugehen.

Formulirt man diese Vorgänge für die drei Lactonsäuren, deren Formeln oben neben einander gestellt sind, so erhält man für die daraus entstehenden δ -Ketosäuren folgende Bilder :

Die durch die Art des Druckes hervorgehobenen Parthien kennzeichnen die Verbindung I (aus Cumalinsäure) als substituirten Acetaldehyd, II (aus Isodehydracetsäure) als ein

substituirtes Aceton und III (aus Citracumalsäure) als eine Acetessigsäure. Erinnt man sich an das verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Ammoniak, so sieht man in dem Verhalten der drei Cumalonabkömmlinge nichts anderes als das Spiegelbild der genannten einfachen Substanzen : Ammoniak wird am leichtesten von dem Aldehyd-, am schwierigsten von dem Acetonderivat assimiliert, während das Derivat der Acetessigsäure in der Mitte steht.

Ueberträgt man die vorgetragene Anschauungsweise auf das *Cumarin*, welches als ungesättigtes δ -Lacton ebenfalls als Cumalonabkömmling betrachtet werden kann :

Cumalou

Cumarin,

so gewinnt dieselbe nicht nur sehr an Wahrscheinlichkeit, sondern wirft auch ein neues Licht auf das räthselhafte Verhalten des Cumarins gegen Ammoniak. Bekanntlich ist es nach Tiemann und Oppermann*) unmöglich — und welcher Chemiker hat sich nicht durch den Versuch davon überzeugt — Cumarin in Carbestyryl zu verwandeln. Nach den gemachten Annahmen über den Mechanismus der Pyridinbildung aus δ -Lactonen sollte Cumarin dabei in Cumarinsäure übergehen und diese sich, analog mit den obigen δ -Oxysäuren, in eine gegen Ammoniak reactionsfähigere Form, welche den δ -Ketosäuren entspricht, umlagern. Eine solche Umlagerung ist aber bei der Cumarinsäure unmöglich, weil dem Wasserstoffatom der am Benzol sitzenden Hydroxylgruppe die dazu nöthige Beweglichkeit — wie ein Blick auf die Formel :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2071.

zeigt — abgeht. Es ist demnach die Unmöglichkeit, Cumarin durch Ammoniak unter normalen Bedingungen in Carbestyryl überzuführen, ein Postulat der vorgetragenen Hypothese über die Pyridinbildung aus δ -Lactonen. Dieselbe läßt sich folgendermaßen in Worte kleiden: *δ -Lactone, welche durch Wasseraufnahme in δ -Oxysäuren mit beweglichem Hydroxylwasserstoff übergehen, werden durch Ammoniak in Pyridinderivate verwandelt.* Gesättigte δ -Lactone, wie das δ -Lacton der Capronsäure von Fittig und Wolff*), liefern demnach keine Pyridinabkömmlinge.

Die vorstehende Regel kann vermuthlich auch auf γ -Lactone und ihre Umwandlung in Pyrrolderivate ausgedehnt werden. Dafür sprechen einerseits die zahlreichen von Knorr und namentlich von Paal ausgeführten Pyrrolsynthesen aus den in nahen Beziehungen zum Furfuran stehenden 1,4-Diketoverbindungen und andererseits die Untersuchungen von Fittig**) über das Verhalten der γ -Lactone gegen Ammoniak. Zwar hat Wolff***) durch Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte „ α -Angelicalacton“ kein Pyrrolderivat erhalten, während nach dieser Annahme ein solches entstehen sollte, jedoch ist in Folge einer Beobachtung von Knorr†) über Pyrrolbildung aus Lävulinsäure nicht zu zweifeln, daß auch das genannte γ -Lacton unter anderen Versuchsbedingungen ein solches liefern wird.

---

*) Diese Annalen **216**, 127.

) Daselbst **256, 147.

***) Daselbst **229**, 260.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 46, Anm.

Experimentelles.

Citracumalsäure,

Setzt man Acetondicarbonsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure aus, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser allmählich ein weißer, voluminöser Niederschlag ab. Um denselben zu erhalten, ist es jedoch nicht nothwendig, die Acetondicarbonsäure zu isoliren, sondern man kann direct ihre Lösung in Schwefelsäure, wie man sie bei der Darstellung aus Citronensäure erhält, verwenden. Die Darstellung gestaltet sich demgemäß wie folgt.

500 g entwässerte und zerkleinerte Citronensäure werden, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, durch Erhitzen mit 500 g englischer und 500 g rauchender Schwefelsäure in Acetondicarbonsäure verwandelt. Hierauf kühlt man ab, fügt weitere 125 g concentrirte Schwefelsäure hinzu und läßt das Gemisch, welches bald eine grüne Fluorescenz annimmt, so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser die oben erwähnte Fällung giebt. Dieser Punkt wird erst nach Ablauf von zwei bis drei Wochen erreicht. Nun gießt man das Reactiosproduct in 800 bis 900 cbcm eiskaltes Wasser, läßt 24 Stunden stehen und saugt an der Pumpe ab. Man wäscht oberflächlich mit Wasser und entzieht die Hauptmenge der adhärirenden Schwefelsäure durch Aufstreichen auf poröse Thonteller. Man erhält so circa 55 g rohe Citracumalsäure aus 500 g wasserfreier Citronensäure.

---

*) Die Ortsbezeichnung der Substituenten erfolgt nach dem von Guthzeit und Dressel a. a. O. adoptirten System. In diesem Sinne ist die Citracumalsäure als 4.6-Dimethylcumalon-4.5.6-tricarbonsäure zu bezeichnen.

In dieser Form ist der Körper für die weitere Verwendung geeignet. Soll er in reinem Zustande gewonnen werden, so muß er bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen werden, was wegen der beträchtlichen Löslichkeit in Wasser mit großen Verlusten verbunden ist.

Die rohe Citracumalsäure bildet ein grünlich-gelbes Pulver, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und aus der concentrirten Lösung sich in weissen Krusten abscheidet. Da bei dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine partielle Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung und dadurch eine immer zunehmende Verunreinigung der Verbindung mit Isohydracetsäure stattfindet, wurden die Krusten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser getrocknet, sorgfältig zerrieben und durch wiederholtes Auskochen mit Aether von der Verunreinigung möglichst befreit. Nur so konnten bei der Analyse übereinstimmende Zahlen, welche aber trotzdem noch etwas zu hoch waren, erhalten werden.

I.	0,1737 g	gaben	0,3022	CO ₂	und	0,0514	H ₂ O.
II.	0,2118 g	"	0,3669	"	"	0,0617	"
III.	0,1898 g	"	0,3294	"	"	0,0555	"

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	46,9	47,4	47,2	47,3
H	3,1	3,3	3,2	3,3.

Reine Citracumalsäure bildet ein weisses Krystallpulver, welches keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt; bei 150° wird sie braun, dann immer dunkler und ist bei 185° unter Gasentwicklung geschmolzen. Sie ist in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht löslich, während Aether und Eisessig wenig, Chloroform und Benzol gar nichts aufnehmen.

Die Verbindung ist eine dreibasische Säure, wie durch Neutralisation einer abgewogenen Menge mit $\frac{1}{10}$ -Normalkali direct nachgewiesen werden konnte.

0,2490 g der Säure wurden in Wasser gelöst, mit Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge bis zur Rothfärbung versetzt; dazu waren 28,3 cbcm erforderlich. Für eine dreibasische Säure $C_{10}H_8O_3$ berechnen sich 29,4 cbcm.

Merkwürdig ist das Verhalten gegen Alkalien. Neutralisirt man die Lösung der Säure mit verdünntem Alkali, so tritt nach längerer Zeit saure Reaction ein; giebt man einen Ueberschufs von Alkali zu, so findet man beim Zurücktitriren des Ueberschusses, dafs ein Theil desselben verschwunden ist.

Analysenreine Salze konnten nicht dargestellt werden. Ebensowenig gelang es, die Säure zu ätherificiren oder andere einfache Derivate derselben zu gewinnen. Gegen Säuren, auch gegen concentrirte Salpetersäure ist sie von bemerkenswerther Beständigkeit.

Beim Erhitzen mit Natronkalk tritt der Geruch nach Mesityloxyd auf. Diese Eigenschaft, welche sie mit der Isodehydracetsäure theilt, und die Aehnlichkeit ihrer Entstehungsweise mit der Bildung der ebengenannten Säure aus Acetessigäther waren die Veranlassung, ihr Verhalten beim Erhitzen für sich näher zu untersuchen. Es zeigte sich, dafs sie dabei, wie schon in der Einleitung mitgetheilt, in Kohlensäure und Isodehydracetsäure, bei höherer Temperatur in Kohlensäure und das Mesitenlacton von Hantzsch zerfällt. Aus alledem geht hervor, dafs sie als eine in den Methylgruppen carboxylirte Isodehydracetsäure aufzufassen ist und beim Erhitzen für sich nach folgender Gleichung gespalten wird :

Die so gebildete Isodehydracetsäure, nach unserer Nomenclatur 4.6-Dimethylcumalon-5-carbonsäure, zerfällt dann,

wie Hantzsch gezeigt hat, in Kohlendioxyd und Mesitenlacton oder 4.6-Dimethylcumalon.

Isodehydracetsäure.

Citracumalsäure wird in einem kleinen Rundkölbchen im Oelbad so lange auf 190 bis 200° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist und die Schmelze ruhig fließt. Dieselbe erstarrt beim Erkalten zu einer braunen, strahligen Krystallmasse. Man kocht nun mit Wasser aus, filtrirt von braunen Schmierern ab, entfärbt mit Thierkohle und dampft zur Trockne ein. Der Rückstand krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, manchmal in größeren Prismen und schmilzt bei 153°. 10 g Citracumalsäure liefern circa 2 g Isodehydracetsäure.

0,1825 g gaben 0,3820 CO₂ und 0,0800 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄	Gefunden
C	57,1	57,1
H	4,8	4,9.

Zur Identificirung der Isodehydracetsäure wurden noch folgende Versuche angestellt. Erhitzt man sie in einem Destillationskölbchen auf circa 250°, so destillirt unter reichlicher Kohlensäureentwicklung ein farbloses, zu einer weißen Krystallmasse erstarrendes Oel über, welches die Eigenschaften des Mesitenlactons *) besitzt: es schmilzt bei 50°, besitzt einen charakteristischen, an Nufskerne erinnernden Geschmack und giebt ein bei 105° schmelzendes Bromsubstitutionsproduct. — Mesitenlacton entsteht auch bei anhaltendem Kochen der Citracumalsäure mit Schwefelsäure.

Einwirkung von Ammoniak auf Citracumalsäure.

Wie in der Einleitung erwähnt, wird diese Säure durch Ammoniak in ein Pyridinderivat übergeführt, und zwar in eine

---

*) Hantzsch, diese Annalen **222**, 18.

Lutidondicarbonsäure

(4.6-Pseudolutidostyryl-4.5-dicarbonsäure),

Rohe Citracumalsäure wird in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst und auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung stattfindet und der Geruch nach Mesityloxyd auftritt. Man wiederholt das Eindampfen mit Ammoniak so lange, bis eine Probe des Rückstandes beim Ansäuern eine krystallinische Fällung giebt; dies tritt in der Regel nach 3 bis 4maliger Wiederholung der Operation ein.

Das auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich allmählich abscheidende Product, ein dunkelgraues Krystallpulver, kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Da es dabei aber theilweise unter Kohlensäureabspaltung zersetzt wird, ist es zweckmäßiger, in Sodalösung aufzunehmen, bei 50° mit Thierkohle zu entfärben und mit Säure wieder auszufällen. Man erhält so ein schneeweisses, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches analysirt wurde. Die Ausbeute wird dadurch sehr beeinträchtigt, daß die Citracumalsäure großen Theils in Mesityloxyd gespalten wird.

I. 0,1887 g gaben 0,3532 CO₂ und 0,0756 H₂O.

II. 0,2663 g „ 15,3 cbcm Stickgas bei 12° und 711,5 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₉ NO ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	51,2	51,0	—
H	4,3	4,5	—
N	6,6	—	6,5.

Die Verbindung schmilzt bei 200 bis 201° unter Kohlensäureentwicklung. Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen

Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether. Von concentrirter Salzsäure wird sie aufgenommen, nicht von verdünnten Säuren.

Die Verbindung ist eine *zweibasische Säure*, wie aus einer *Titration* und einer Metallbestimmung in dem Silbersalz hervorgeht.

0,1449 g der Säure verbrauchten 13,75 cbcm $\frac{1}{10}$ -Normalkali, während sich für diese Menge einer zweibasischen Säure $C_9H_9NO_8$ 13,7 cbcm berechnen.

Das *Silbersalz* ist ein weißer Niederschlag.

0,1581 g des Salzes gaben 0,0799 Ag.

	Berechnet für $C_9H_7Ag_2NO_8$	Gefunden
Ag	50,8	50,5.

Aus dem Gesagten folgt, daß bei der Bildung der Luti-dondicarbonsäure aus Ammoniak und der dreibasischen Citracumalsäure eine Carboxylgruppe abgespalten wird, und zwar, wie folgende Ueberlegung zeigt, diejenige, welche dem Ring-sauerstoff der Citracumalsäure zunächst liegt und sich in der mit dem Kohlenstoff 6 verbundenen Seitenkette befindet :

Bei dem Uebergang der Citracumalsäure in ein Pyridin-derivat entsteht, wie in der Einleitung auseinandergesetzt ist, intermediär eine Ketonsäure von der Zusammensetzung :

welche nichts anderes als eine substituirte Acetondicarbonsäure ist. Diese besitzt, wie die Acetondicarbonsäure, die Neigung,

ihre Carboxyle abzugeben und deshalb wird auch unter den bei der Pyridinsynthese stattfindenden Bedingungen eines derselben, also das in der Seitenkette 5 oder 6 befindliche, austreten müssen. Da nun das mit 5 bezeichnete Carboxyl auch in der Isodehydracetsäure enthalten ist, und wie aus deren Umwandlung in Lutidoncarbonsäure hervorgeht, durch Ammoniak nicht eliminirt wird, so folgt, daß die Carboxylgruppe der mit 6 bezeichneten Seitenkette abgespalten wird und der Lutidondicarbonsäure mit großer Wahrscheinlichkeit die oben angeführte Formel zukommt.

Lutidon (4.6-Pseudolutidostyryl),

Dieser Körper entsteht bei der trockenen Destillation der vorhergehenden Verbindung, wodurch deren Abstammung von dem genannten Lutidon erwiesen ist. Es ist nichts anderes als das von Hantzsch *) entdeckte Pseudolutidostyryl, welches nach dem Vorgang von Conrad und Guthzeit **) auch als 4.6-Dimethyl-1-pyridon bezeichnet werden kann.

Erhitzt man die Lutidondicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so wird zuerst Kohlendioxyd abgespalten und dann destillirt ein farbloses, schnell erstarrendes Oel von obiger Zusammensetzung über. Die entwickelte Kohlensäure wurde einmal quantitativ bestimmt, indem sie zuerst durch mit Schwefelsäure beschickte U-Röhrchen, dann durch Kalilauge geleitet wurde.

0,1560 g der Säure lieferten 0,0630 CO₂, während die Theorie 0,0651 CO₂ verlangt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2905.

) Vgl. daselbst **19, 24 und **20**, 154.

I. 0,0998 g gaben 0,2499 CO₂ und 0,0687 H₂O.

II. 0,2502 g „ 26,4 cbcm Stickgas bei 18° und 723 mm.

	Berechnet für C ₇ H ₅ NO	Gefunden	
		I.	II.
C	68,3	68,3	—
H	7,3	7,6	—
N	11,4	—	11,8.

Die Verbindung schmolz bei 176° (Hantzsch 180°, Collie 176°), siedete bei 304° und zeigte alle Reactionen, welche ihr Entdecker anführt, so dass an einer Identität nicht gezweifelt werden kann.

Einwirkung von Ammoniak auf Isodehydracetsäure.

Da es uns ebenso wenig wie Hantzsch thunlich erschien, Isodehydracetsäure oder ihren Aether durch wässriges Ammoniak in ein Pyridinderivat überzuführen, ließen wir auf das ursprüngliche Condensationsproduct des Acetessigäthers, nach Hantzsch eine ätherartige Verbindung der Säure mit ihrem Aether, Ammoniak einwirken. Wir vermutheten, dass die Verbindung dadurch zuerst in ihre Componenten gespalten und letztere, gewissermassen im status nascens befindlich, sich mit Ammoniak zu dem Pyridinderivat vereinigen. Als Product erhielten wir die gesuchte Lutidoncarbonsäure*).

Lutidoncarbonsäure (4.6-Pseudolutidostyryl-5-carbonsäure),

50 g des erwähnten Condensationsproductes des Acetessigäthers wurden in einem verschließbaren Stöpselglase

*) Anschütz, Bendix und Kerp, a. a. O., ist es mittlerweile gelungen, Isodehydracetsäureäther durch Erhitzen mit trockenem Ammoniak direct in den Aether dieser Säure zu verwandeln.

mit etwa 200 cbcm concentrirtem Ammoniak übergossen, worauf sich der Körper auflöste. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Krystalle ab, die vermuthlich die von Hantzsch beschriebene Ammoniumverbindung des Isodehydracetsäureäthers sind. Nach 48 stündigem Stehen wurde der Inhalt der Flasche auf dem Wasserbad zur Syrupdicke eingedampft und der Rückstand mit so viel concentrirter Salzsäure versetzt, daß der entstandene Niederschlag sich wieder auflöste. Das Filtrat wurde endlich durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge ausgefällt und der Niederschlag durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt.

I. 0,1126 g der exsiccatorgetrockneten Säure gaben 0,2372 CO_2 und 0,0564 H_2O .

II. 0,1045 g gaben 7,5 cbcm Stickgas bei 11° und 720 mm.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	57,5	57,4	—
H	5,4	5,6	—
N	8,4	—	8,2.

Die Verbindung ist eine einbasische Säure, wie aus folgender Titration hervorgeht.

0,1358 g verbrauchten zur Neutralisation 8,3 cbcm $\frac{1}{10}$ -Normalkali, während die Theorie 8,1 cbcm verlangt.

Die Säure schmilzt bei 256 bis 258° und wird dabei in Kohlensäure und *Pseudolutidostyrol* gespalten, wie die Eigenschaften und eine zur Controlle ausgeführte Analyse bestätigen.

0,1525 g gaben 15,2 cbcm Stickgas bei $12,5^\circ$ und 711,5 mm.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden
N	11,4	11,2.

Die Verbindung ist vermuthlich identisch mit einer von Collie*) aus Amidoacetessigäther erhaltenen Säure von derselben Zusammensetzung, welche bei der trockenen Destil-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 445.

lation dasselbe Lutidon liefert; der Schmelzpunkt der Säure ist nicht angegeben, ihr Aethyläther schmilzt bei 137°. Eine früher von demselben Chemiker beschriebene Verbindung, die „Hydroxylutidincarbonsäure“ *), ebenfalls aus Amidoacetessigäther, scheint dagegen davon verschieden zu sein, da sie mit Krystallwasser krystallisirt und bei 246 bis 247° schmilzt.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoësauren;

von *Th. Zincke*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingelaufen den 22. October 1890.)

Einleitung. Bemerkungen über die Constitution des Benzols.

Die in den folgenden Blättern niedergelegten Untersuchungen schliessen sich an Arbeiten an, welche ich in Gemeinschaft mit O. Kegel und Fr. Küster über die Einwirkung von Chlor auf die beiden Naphtole, auf Brenzcatechin und auf Phloroglucin angestellt habe **). Unter dem Einfluss von Chlor findet bei den genannten Phenolen Bildung von *Ketochloriden* statt, von Verbindungen, welche die Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$ ein oder mehreremal enthalten.

Ein gleicher Verlauf der Reaction durfte auch bei den *Oxycarbonsäuren* des Benzols und des Naphtalins erwartet werden; die Bildung von *gechlorten Ketocarbonsäuren* liefs sich mit einiger Sicherheit voraussehen und aus diesen mussten

---

*) Diese Annalen **206**, 310.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888 bis 1890.