

Wasser und kann decantirt werden. Die Probe mit Salzsäure und Stanniol zeigt, dafs es Diansäurehydrat ist, denn das Präcipitat löst sich, in der öfters angegebenen Weise behandelt, zur charakteristischen klaren saphirblauen Lösung. Wenn man diese blaue Lösung mit Zink einige Minuten kocht, so wird mit dem Zinn auch die Diansäure ausgefällt, das Präcipitat senkt sich über dem mit schwammigem Zinn belegten Zink leicht in lichtgrauen Flocken und die überstehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Filtrirt man den die Flocken enthaltenden Theil und kocht die dadurch gesammelte Säure mit Salzsäure und Stanniol, so erhält man auf Zusatz von etwas Wasser wieder die blaue Lösung. So verhielten sich vollkommen gleich die Säuren des Dianits von Tammela und des Samarskits vom Ilmengebirg. Zink und Zinn verhalten sich also bei den besprochenen Lösungen der Diansäure in nicht zu erwartender Weise ganz verschieden, man kann sagen entgegengesetzt.

Wer die beschriebenen Untersuchungen wiederholen will, möchte zweckmäfsig die von mir angegebenen Mafse einhalten oder im Verhältnifs gebrauchen, denn ohne diese Vorsicht können die Eigenschaften möglicherweise nicht so klar hervortreten, als es bei Einhaltung derselben geschieht.

Ueber Chelidoninsäure, eine neue Säure aus Chelidonium majus; von *Constantin Zwenger*.

Vor mehreren Jahren liefs ich durch Herrn C. Heidenreich in meinem Laboratorium Chelidonsäure nach einer ähnlichen Methode, wie sie schon von Probst *) vorge-

*) Diese Annalen XXIX, 117.

schlagen worden ist, darstellen. Zu diesem Zweck wurde das frischblühende, in den Sommermonaten mit den Wurzeln gesammelte Schöllkraut gröblich zerstoßen und mit Wasser unter Zusatz von etwas überschüssigem kohlensaurem Natron ausgekocht. Die ausgepresste, durch Absetzenlassen und Coliren gereinigte Flüssigkeit übersättigte man in der Wärme mit Essigsäure (Probst und Lerch nahmen hierzu Salpetersäure) und schlug die Chelidonsäure nebst den meisten anderen Säuren durch vorsichtigen Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd daraus nieder. Bei dieser Gelegenheit fand sich in der von diesem Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit eine neue Säure, die man Chelidoninsäure nennen kann, und deren Darstellung mir auf folgende Weise gelang.

Das Filtrat wurde nämlich so lange mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch eine Fällung entstand, und der ausgewaschene schmutzgelbe, mit Wasser angerührte Niederschlag in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Ein Ueberschufs von Bleiessig mußte beim Fällen sorgfältig vermieden werden, weil sonst das niedergeschlagene chelidoninsaure Bleioxyd leicht wieder gelöst worden wäre. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterliefs die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit einen stark sauren Syrup, der so lange mit kochendem Aether ausgezogen wurde, als derselbe noch freie Säure aufnahm. Nachdem der Aether aus der so gewonnenen Lösung durch Destillation entfernt worden war, schied sich über Nacht aus der rückständigen dunkelrothen Flüssigkeit die Chelidoninsäure in harten warzigen, gelb gefärbten Krystallen aus. Da diese Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln nie vollkommen rein erhalten werden konnten, sich leicht unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge Kohle sublimiren liefsen, so wurden dieselben zwischen zwei Uhrgläsern der

Sublimation unterworfen und das erhaltene blendendweifse Sublimat gewöhnlich aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. Wie aus dieser Darstellungsmethode schon hervorgeht, so war hierbei eine Verunreinigung dieser neuen Säure durch Chelidonsäure vollkommen ausgeschlossen, da ja bekanntlich letztere nach den Angaben von Probst und Lerch beim Erhitzen total, ohne ein Sublimat zu liefern, zersetzt wird.

Die Chelidoninsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen, harten, wasserfreien, wohlausgebildeten klinorhombischen Tafeln. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zerlegt kohlen saure Salze mit Leichtigkeit und löst selbst metallisches Eisen rasch unter Wasserstoffentwicklung auf. Die Chelidoninsäure trägt mithin den Character einer starken Säure. Bei sehr schwachem Erwärmen zeigt sie einen angenehmen aromatischen Geruch und schmilzt bei ungefähr 195° C. zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder strahlig-krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt leicht, zum Theil schon vor dem Schmelzen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Dampf dieser Säure wirkt in hohem Grade reizend auf die Respirationsorgane und die geringste eingeathmete Menge dieses Dampfes ruft einen ausnehmend heftigen, anhaltenden Husten hervor. Durch neutrale Bleisalze wird die Chelidoninsäure, wodurch sie sich wesentlich von der Chelidonsäure unterscheidet, nicht gefällt, dagegen entsteht mit Bleiessig ein weißer, schwerer, krystallinischer Niederschlag, der sowohl in freien Säuren, wie in überschüssigem Bleiessig wieder leicht löslich ist. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen weißen, schwerlöslichen, krystallinischen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Chelidonsäure in Oxalsäure.

I. 0,1661 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Säure

gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,0832 Grm. Wasser und 0,2558 Grm. Kohlensäure.

II. 0,1973 Grm. Substanz gaben 0,0962 Grm. Wasser und 0,3029 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	42,00	41,87
Wasserstoff	5,56	5,41
Sauerstoff	52,44	52,72
	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen läßt sich für die Chelidoninsäure als einfachster Ausdruck die Formel $C^{14}H^{11}O^{13}$ berechnen, welche in 100 Theilen giebt :

14 Aeq. Kohlenstoff	84	42,21
11 „ Wasserstoff	11	5,52
13 „ Sauerstoff	104	52,27
	199	100,00.

0,564 Grm. bei 100° C. getrocknetes chelidoninsaures Bleioxyd, welches durch vorsichtiges Fällen einer concentrirten wässerigen Lösung der Chelidoninsäure mit Bleiessig dargestellt war, gaben 0,130 Grm. Bleioxyd und 0,2246 Grm. Blei = 61,20 pC. Blei. Die Formel $C^{14}H^8Pb^3O^{13}$ verlangt 61,30 pC.

Diese Analysen wurden von Herrn W. Uloth ausgeführt.

Die Chelidoninsäure ist demnach wahrscheinlich eine dreibasische Säure und reiht sich sowohl hierin, als auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Chelidonsäure an :

Chelidonsäure	Chelidoninsäure
$C^{14}H^5O^{13}$	$C^{14}H^{11}O^{13}$.

Die Formel der Chelidoninsäure unterscheidet sich von der der Chelidonsäure merkwürdigerweise nur durch einen Mehrgehalt von 6 Aeq. Wasserstoff, und es liegt deshalb

die Vermuthung nahe, daß die Chelidonsäure aus der Chelidoninsäure entstanden sein könne.

Trotzdem, daß ziemlich bedeutende Quantitäten Schöllkraut in Arbeit genommen waren, konnten damals doch nur einige wenige Gramme reiner Säure als Ausbeute gewonnen werden. In den zwei darauffolgenden Jahren erhielt man dagegen leider nur Spuren von dieser Säure, obgleich noch größere Mengen verbraucht und verschiedene Darstellungsmethoden versucht worden sind. Da ich unter diesen Umständen die fernere Bearbeitung dieses Gegenstandes aufgegeben habe, so veröffentliche ich diese Resultate in ihrer Unvollständigkeit hauptsächlich nur deswegen, um andere Chemiker, die sich zufälligerweise mit der Darstellung der Chelidonsäure beschäftigen, auf diese neue, nicht uninteressante Säure aufmerksam zu machen.



Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale ;

von *A. Cahours*.

(Schluß der S. 255 abgebrochenen Abhandlung.)



Stannäthyl-Verbindungen.

Stannäthyl oxyd. — Gießt man eine alkoholische Lösung von Jod-Stannäthyl in eine mit ihrem gleichen Volumen Alkohol versetzte wässrige Lösung von Ammoniak, so scheidet sich eine gallertartige Masse ab, welche aus Stannäthyl oxyd besteht. Ein Ueberschuß von Ammoniak löst diesen Niederschlag nicht; auch in Kalilauge ist derselbe unlöslich.