378 Ost: Einwirkung von Hydroxylamin

sind. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande giebt sie Thiohydracrylsäure.

- 1) 0,112 Grm. lieferten 0,242 Grm. BaSO_4 .
- 2) 0,2384 Grm. lieferten 0,3057 Grm. CO_2 und 0,1118 Grm. H_2O .
- 3) 0,4680 Grm. lieferten 0,5830 Grm. CO_2 und 0,2358 Grm. H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	= 34,29		34,97	33,97
H	= 4,76		5,20	5,60
S	= 30,48	29,68		

Möglicherweise sind die Abweichungen der Analysen durch Verunreinigung mit einer β -Thiodilactylsäure, die ich noch nicht isolirt habe, zu erklären.

Lund, Universitätslaboratorium, April 1884.

Einwirkung von Hydroxylamin und von Aethylamin auf Komansäure;

von

H. Ost.

Die kurze Notiz V. Meyer's¹⁾ über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chelidonsäure und Mekonsäure veranlasst mich, das Ergebniss folgender, noch nicht abgeschlossener Versuche schon jetzt zu veröffentlichen.

Von den Abkömmlingen der Mekonsäure tritt die Komansäure $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{COOH}$ am leichtesten mit Hydroxylamin in Wechselwirkung. Trägt man gleiche Aequivalente Komansäure (10 Grm.), salzsaures Hydroxylamin (6 Grm.) und kohlenaures Natron (4,5 Grm.) in etwa 100 Grm. Wasser ein und erwärmt, so löst sich zunächst alles auf und nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwer löslicher Körper von der Zusammensetzung einer Oximido-Komansäure in reichlicher Menge ab:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1061.

Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Ausbeute vermehrt. Aus viel heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, stellt die Verbindung gelblich gefärbte, kleine gezackte Nadeln und Prismen dar, welche wasserfrei sind und sich gegen 200° unter stürmischer Gasentwicklung zersetzen.

Analyse:

0,3836 Grm. Subst. gaben 0,6512 Grm. CO_2 und 0,1143 Grm. H_2O .
0,3168 Grm. gaben 24,4 Ccm. Stickstoff bei 754 Mm. Bar. u. 15° .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$.	Gefunden.
C = 46,45	46,29
H = 3,23	3,31
N = 9,03	8,95

Das chemische Verhalten dieser Verbindung stimmt nicht mit dem einer Oximidoverbindung überein. Sie hält den Stickstoff fest gebunden und spaltet, mit rauchender Salzsäure erhitzt, kein Hydroxylamin ab; erst bei 200° wirkt Salzsäure ein und erzeugt unter Kohlensäureentwicklung eine Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$, welche in Wasser leicht löslich ist, in schiefwinkligen wasserfreien Prismen krystallisirt und basische Eigenschaften besitzt; sie krystallisirt nicht aus salzsaurer, wohl aber aus essigsaurer Lösung.

Analyse:

0,3555 Grm. Subst. gaben 0,6987 Grm. CO_2 u. 0,1458 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$.	Gefunden.
C = 54,05	53,86
H = 4,50	4,56

Durch Reduktionsmittel wird die fragliche Oximido-komansäure leicht angegriffen, Zinn- und Salzsäure führen sie rasch in β -Oxypicolinsäure über, dieselbe Säure, welche so leicht aus Komansäure und Ammoniak hervorgeht.¹⁾

Danach scheint es, als ob Hydroxylamin nicht im Sinne der Reaktion V. Meyer's, sondern analog dem Ammoniak auf Komansäure einwirkt; wie dieses β -Oxypicolinsäure, so

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 64.

scheint Hydroxylamin eine Dioxypyridincarbonsäure zu bilden.

Mit dieser Auffassung der oben beschriebenen Verbindung als einer Dioxypyridincarbonsäure, bei welcher wieder die leichte Substituierbarkeit des Hydroxyls durch Wasserstoff auffallend sein würde, steht das Verhalten anderer substituierter Ammoniake gegen Komansäure im Einklange, welches ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Mennel studire.

Aethylamin verwandelt Komansäure quantitativ glatt in eine, in schönen glänzenden wasserhellen Prismen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, welche ich nach vorläufigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen als die Oxycarbonsäure eines Aethylpyridins betrachten muss:

Diese Säure zerfällt schon bei 160° in Kohlensäure und einen sehr hoch siedenden neutralen Körper von der Zusammensetzung C_7H_9NO , wahrscheinlich ein Oxy-Aethylpyridin: $C_5H_3(C_2H_5)N.OH$. Letzteres bildet ein in der Kälte erstarrendes Oel und giebt ein in rothen wasserfreien Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4$.

Ganz analog der Komansäure verhält sich die Komensäure gegen Aethylamin; hier entsteht die Verbindung $C_9H_9NO_4$, wahrscheinlich Dioxy-Aethylpyridincarbonsäure. Anilin und Komensäure geben das phenylirte Produkt $C_{12}H_9NO_4$. Beide Säuren krystallisiren sehr schön aus Wasser, sind darin aber leicht löslich.

Durch diese neuen Beobachtungen ist die Umwandlung der Mekonsäure in Derivate des Pyridins noch mehr complicirt worden, und ich glaube, dass zur befriedigenden Erklärung derselben noch viel Versuche und viel Geduld nöthig sein werden.

Hannover, Laboratorium der technischen Hochschule,
14. Mai 1884.