Alkohol, und diese Lösung färbt die thierische Faser, besonders Seide tiefgrün. Gegen Alkalien ist er beständig; mit Säuren erleidet er eine interessante Umsetzung, über die wir bald weiter berichten werden.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, am 1. April 1881.

Die Verbindungen der Mekonsäuregruppe;

von

H. Ost.

(Fortsetzung.)¹⁾

Die Mekonsäure $C_7H_4O_7 = C_5HO_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (COOH)_2 \end{array} \right.$ ist eine zweibasische Oxysäure. Leitet man in eine alkoholische Lösung derselben anhaltend Salzsäuregas, so entsteht nach Versuchen des Herrn stud. Mennel reiner Diäthyläther, $C_5HO_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right.$, dessen Silbersalz $C_5HO_2 \left\{ \begin{array}{l} OAg \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right.$, mit überschüssigem Jodäthyl gekocht, den Triäthyläther, $C_5HO_2 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right.$, liefert. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 61° Schmelzpunkt und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Herr stud. Reibstein hat einige Abkömmlinge der Komensäure, $C_6H_4O_5 = C_5H_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \right.$ untersucht. Die Säure selbst zu nitriren, gelang nicht; aus ihrem Aether dagegen erhält man durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat oder von salpetriger Säure bei Ausschluss von Wasser Nitrokomensäureäther, $C_5H(NO_2)O_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOC_2H_5 \end{array} \right.$, wel-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 177. — Die Mekonsäure verdanke ich, wie bisher, den Herren T. u. H. Smith u. Co. in Edinburgh.

440 Ost: Verbindungen der Mekonsäuregruppe.

cher in gelben Nadeln krystallisirt, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt und gut krystallisirende Salze bildet. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, giebt er unter Abspaltung

von Aethyl Amidokomensäure, $C_5H(NH_2)O_2 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$.

Dieselbe krystallisirt in feinen farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, giebt mit Eisenchlorid eine schöne indigblaue Färbung und bildet mit Säuren unbeständige, durch Wasser zerlegbare Salze. Durch anhaltendes Kochen von Bromkomensäure mit Barytwasser hat Hr. Reibstein eine Oxy-

komensäure, $C_5HO_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ COOH \end{cases}$ dargestellt, welche in sehr

schönen, feinen, langen Nadeln mit 3 Mol. Wasser oder in kleinen Prismen mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und in Wasser ziemlich leicht, schwer in Aether löslich ist. Sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Ihr sauer reagirendes Ammonsalz,

$C_5HO_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ COONH_4 \end{cases}$, ist in kaltem Wasser schwer löslich

und eignet sich vortrefflich zur Reinigung der Säure; ihr

Aether, $C_5HO_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$, mittelst Salzsäure dargestellt,

krystallisirt schön; ihre basischen Salze sind gelb gefärbt; das Silbersalz schwärzt und zersetzt sich schon in der Kälte.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Komensäureäther entsteht Komenamid, $C_5H_2O_2 \begin{cases} OH \\ CONH_2 \end{cases}$, welches verschieden ist von der isomeren, als Komenaminsäure bezeichneten Verbindung. Letztere bildet sich, wie bekannt, leicht beim Kochen von Komensäure mit Ammoniak; sie ist ohne Zweifel eine einbasische Oxyssäure wie die Komensäure. Mit ihrer Untersuchung sind wir beschäftigt. — Hr. Reibstein wird binnen Kurzem über seine Versuche ausführlich berichten.

Die Oxykomensäure bildet sich leicht und glatt aus der Bromkomensäure beim Kochen mit verdünnter Salz- oder

Bromwasserstoffsäure, wodurch ihre Darstellung sehr einfach wird. Man suspendirt sehr fein gepulverte Komensäure in Wasser und trägt langsam unter guter Abkühlung 1 Mol. Brom ein, kocht die bromwasserstoffhaltige Lösung (aus welcher beim Stehen die Bromkomensäure auskrystallisiren würde) eine Stunde und verdampft zur Trockne. Die rückständige, dunkel gefärbte Oxykomensäure wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle oder durch Ueberführung in das Ammonsalz gereinigt. Bei sorgfältiger Arbeit entsteht hierbei keine Spur Oxalsäure.

Behandelt man Oxykomensäure mit Brom (2 Mol.) und Wasser, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_3BrO_5 + H_2O$, vermuthlich $C_4H_2BrO_3 \cdot COOH$, nach der Gleichung:

Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere Verbindung $C_4H_3BrO_3 + H_2O$ habe ich bei der Einwirkung von 2—3 Molekül Brom auf Pyromekonsäure erhalten. Die zunächst gebildete Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$ wird durch die Bromwasserstoffsäure leicht weiter verändert, wahrscheinlich unter Bildung von Oxypyromekonsäure $C_5H_4O_4$ (welche indess noch nicht isolirt worden ist); diese würde dann durch mehr Brom eine ähnliche Umwandlung erleiden wie Oxykomensäure:

Die Verbindung $C_5H_4BrO_5$ krystallisirt in kleinen rhomboidischen Täfelchen und zersetzt sich schon bei 120° ; die Säure $C_4H_3BrO_3$ bildet compacte Prismen, welche bei 109° unzersetzt schmelzen und dabei sublimiren. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und lösen sich auch in Aether; beide gehen mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung. Mit der Untersuchung dieser Substanzen und ihrer Bildung bin ich beschäftigt.

Bei der Reduction der Nitropyromekonsäure entsteht neben Amidopyromekonsäure stets die isomere Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, in kleinerer Menge. Leicht gewinnt man letztere Verbindung aus der Oxypyromekazonsäure,

442 Ost: Verbindungen der Mekonsäuregruppe.

$C_5H_5NO_4$ ¹⁾, durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Die in sehr schönen rhombischen Tafeln krystallisirende, ziemlich beständige Pyromekazonsäure bildet eine Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_3(C_2H_3O)_2NO_3$, mit Bromwasser Monobrompyromekazonsäure, $C_5H_4BrNO_3$, deren salzsaures Salz aus conc. Salzsäure in langen Nadeln anschießt und durch Wasser zerlegt wird.

Suspendirt man fein gepulverte Pyromekazonsäure in absolutem Aether und trägt unter guter Abkühlung 1 Thl. Salpetersäurehydrat ein, so werden glatt zwei Atome Wasserstoff herausgenommen. Der neue Körper, $C_5H_3NO_3$, welchen ich Pyromekazon nenne, löst sich nicht in Aether, leicht in Wasser, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist an sich geruchlos, färbt die Epidermis intensiv violett und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, entfernt an Jod erinnernden Geruch. Er krystallisirt aus absolutem Aethyl- oder Methylalkohol in farblosen Nadelchen von der Zusammensetzung: $C_5H_3NO_3 + C_2H_5.OH$, resp. $C_5H_3NO_3 + CH_3.OH$, welche bei 100° Alkohol abgeben, aber zugleich partiell zersetzt werden. Diese Doppelverbindungen verhalten sich chemisch wie die ursprüngliche Substanz. Löst man Pyromekazon in kaltem Wasser, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende, kleine Octaëder aus, deren Zusammensetzung noch nicht sicher ermittelt werden konnte, weil sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind oder von ihnen zersetzt werden. — Durch wässrige schweflige Säure wird Pyromekazon leicht und glatt schon in der Kälte wieder zu Pyromekazonsäure reducirt.

Wird Pyromekazonsäure, statt in Aether, in Eisessig suspendirt und Salpetersäurehydrat hinzugetropft, so entsteht ebenfalls zunächst Pyromekazon; mit mehr Salpetersäure dagegen geht dieser Körper in Lösung, und nach kurzer Zeit krystallisiren derbe, gelbliche Prismen aus von der Zusammensetzung: $C_5H_2(NO_2)NO_3 + H_2O$, Nitropyromekazon. (Mit Aether entsteht dieser Körper nicht.) Löst man diese Nitroverbindung in kaltem Wasser, worin sie leicht lös-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 200.

lich ist, so tritt nach einiger Zeit, sofort beim gelinden Erwärmen auf 30°—40°, eine lebhafte Gasentwicklung ein, und gleichzeitig scheiden sich schwer lösliche, gelbe Blättchen aus. Das Gas ist reine Kohlensäure und die Blättchen bestehen aus reiner Nitropyromekazonsäure, $C_5H_4(NO_2)NO_3$. Es findet Wasserzersetzung statt; der Wasserstoff reducirt einen Theil des Nitropyromekazons zu Nitropyromekazonsäure, während der andere Theil durch den Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. Es gaben 2½ Grm. Substanz 0,32 Grm. Nitropyromekazonsäure und über 100 Ccm. durch Kalilauge vollständig absorbirbare Kohlensäure. Glatt und ohne Gasentwicklung verläuft der Reductionsprocess mittelst wässriger schwefliger Säure; 1¼ Grm. Substanz gaben hier ca. 1 Grm. Nitropyromekazonsäure. — Letztere Verbindung ist eine aus vielem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirende einbasische Säure; sie giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Aus der Amidopyromekonsäure entsteht kein dem Pyromekazon analoges Oxydationsprodukt.

Pyromekazon und Nitropyromekazon gleichen durchaus der von mir früher als Nitrosodipyromekonsäure¹⁾ beschriebenen Verbindung; sie nehmen in Berührung mit wässriger schwefliger Säure glatt zwei Atome Wasserstoff auf und werden zum Theil schon durch Wasser reducirt:

Die leichte Reducirbarkeit theilen diese Verbindungen mit den Chinonen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1881.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 197.