

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure;

von

Emil Hilsebein.

Die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, welche in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher, eingehender Untersuchungen geworden ist, steht ihrer chemischen Constitution nach in naher Beziehung zu der Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$. Sie unterscheidet sich von der Chelidonsäure nur durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, ist also vermuthlich Oxy-Chelidonsäure. Bis vor kurzer Zeit war es der chemischen Forschung nicht gelungen, experimentelle Beweise für die nahen genetischen Beziehungen zwischen der Mekonsäure und der Chelidonsäure zu erbringen. Es ist das Verdienst Lieben's und Haitinger's einerseits und Ost's andererseits, diese Beziehungen festgestellt und Verbindungen aufgefunden zu haben, welche sich gleicherweise aus beiden Säuren darstellen lassen.

Ost zeigte¹⁾, dass das von Lieben und Haitinger²⁾ aus der Ammonchelidonsäure, C_5H_2N $\begin{cases} OH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$, durch Erhitzen ge-

wonnene Oxypyridin, $C_5H_4N.OH$, vollkommen identisch ist mit dem Oxypyridin, welches Ost aus der β -Oxypicolinsäure, C_5H_3N $\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$, durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt dargestellt und welches er früher als hypothetisches Pyridon, C_5H_5NO , der Betrachtung der stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure zu Grunde gelegt hatte.

Die Komansäure, $C_5H_3O_2.COOH$, zerfällt, wie Ost³⁾ dargelegt hat, für sich erhitzt, in Kohlensäure und Pyro-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 67.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1259.

³⁾ Dies. Journ. [2] 29, 63.

130 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

koman, $C_5H_4O_2$, einen neutralen, in Wasser leicht löslichen Körper. Dieselbe Verbindung entsteht nach Lieben und Haitinger¹⁾ aus der Chelidonsäure durch Erhitzen derselben auf 240° .

Wird die Chelidonsäure mit Basen erhitzt, so spaltet sie sich, wie zuerst Lerch²⁾ und nachher Lieben und Haitinger beobachteten, in Aceton und Oxalsäure. Nach den ausführlichen Untersuchungen Ost's³⁾ stimmt die Komansäure in ihrem Verhalten mit der Chelidonsäure vollkommen überein. Wird die wässrige Lösung des neutralen komansauren Baryts mit Barytwasser versetzt, so fällt nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, welcher beim Erwärmen mit überschüssigem Aetzbaryt unter Entweichen von Aceton rasch in oxalsäuren Baryt übergeht.

Es ist somit mehrfach bewiesen, dass die Chelidonsäure carboxylierte Komansäure, $C_5H_2O_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, ist.

Seitdem über die nahen Beziehungen der Mekonsäure zu der Chelidonsäure kein Zweifel mehr herrschen kann, liegt die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, die eine Säure in die andere direct überzuführen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine directe Reduction der Mekonsäure zu Chelidonsäure nicht möglich ist. Wird Mekonsäure mit wässriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler erhitzt, so geht sie, unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure, in Komensäure, $C_6H_4O_6$, über, welche dann ihrerseits bei weiterem Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, wie Reibstein gezeigt hat⁴⁾, einen schwarzen, schmierigen, zur Untersuchung wenig einladenden, oxalsäurehaltigen Rückstand liefert.

Der chemischen Forschung erwächst somit die Aufgabe, einen möglichst kurzen, indirecten Weg ausfindig zu machen, auf welchem von der Mekonsäure zu der Chelidonsäure zu gelangen ist. Auf einen solchen scheint die Betrachtung der

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chemie **5**, 339—366.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **57**, 293. Vergl. namentl. Wien. Mon.

³⁾ Dies. Journ. [2] **29**, 63.

⁴⁾ Das. [2] **24**, 292.

Constitution genannter Säuren zu leiten. Wenn in der Mekonsäure, $C_5H_2O_5$ $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$, das Hydroxyl durch ein Atom

Chlor ersetzt, und dieses Chloratom dann durch ein Atom Wasserstoff substituirt wird, so wäre es möglich, dass Chelidonsäure resultirte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ost unterzog ich mich der Aufgabe, mit Zugrundelegung dieser Betrachtungsweise, aus der Mekonsäure durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor ein Chlorderivat darzustellen und dieses dann auf geeignete Weise der Reduction zu unterwerfen.¹⁾

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Mekonsäure.

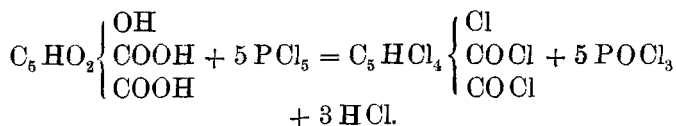
Fünffach-Chlorphosphor mit feingepulverter und bei 120° entwässerter Mekonsäure in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht, wirkt in der Kälte und für sich nur langsam ein. Die Einwirkung erfolgt aber sofort auf Zusatz von Phosphoroxychlorid, der Retorteninhalt verflüssigt sich, und es entweichen Ströme von Salzsäuregas. Das Phosphoroxychlorid dient bei diesem Vorgange nur als Verflüssigungsmittel, auf die Mekonsäure ist es ohne Einwirkung.

Zunächst musste nun durch Versuche das Mengenverhältniss zwischen Fünffach-Chlorphosphor und Mekonsäure bestimmt werden, nach welchem die Reaction in der gewünschten Weise verläuft. Bei Anwendung von je 1, 2, 3 oder 4 Mol. Chlorphosphor auf 1 Mol. Säure wurde der Retorteninhalt in eine schwarze, zähflüssige Masse verwandelt, welche sich entweder von vornherein einer weiteren Untersuchung unzugänglich zeigte, oder bei der nachherigen Behandlung mit Wasser und Aether einen schwarzen, nicht krystallisirbaren Syrup lieferte. Die mit 5 Mol. Chlorphosphor angestellten Versuche führten zu einer krystallisirenden Verbindung. Wendet man mehr als 5 Moleküle an, so bleibt diejenige Menge Chlorphosphor, welche mehr beträgt als die den 5 Molekülen entsprechende, unverändert, und ist für den

¹⁾ Dazwischen ist es Lieben und Haitinger gelungen, Chelidonsäure durch vorsichtiges Erhitzen direct in Komansäure überzuführen.

132 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

Verlauf der Reaction ohne Einfluss. Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf die Mekonsäure erfolgt vermuthlich nach der Gleichung:



Demnach würden nicht nur die drei Hydroxyle, davon zwei im Carboxyl, sondern auch die beiden Sauerstoffatome im Radical der Mekonsäure durch Chlor ersetzt.

80 Grm. feingepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure werden mit 417 Grm. (5 Mol.) Fünffach-Chlorphosphor in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 Grm. Phosphoroxychlorid erfolgt eine stürmische Reaction unter Wärmeentwicklung; es entweichen Ströme von Salzsäuregas, und der Retorteninhalt verflüssigt sich bis auf einen kleinen Theil, der später durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht wird. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit nach und nach weinroth und zeigt im auffallenden Lichte eine schwache, grüne Fluorescenz. Die Salzsäureentwicklung wird allmählich schwächer, und schliesslich tritt ein Punkt ein, wo die durchsichtige, dunkelrothe Lösung missfarbig braun wird.

In der Regel geschieht dies nach ein- bis anderthalbstündigem Erhitzen. Durch verschiedene Versuche liess sich feststellen, dass durch zu langes Erhitzen die Ausbeute an chlorirter Säure beträchtlich verringert wird; in einigen Fällen sogar gelang es nicht, den (schliesslich) resultirenden Syrup zum Krystallisiren zu bringen. Sobald also der Umschlag in der Färbung des Retorteninhalts erfolgt, hört man mit dem Erhitzen auf.

Das entstandene Phosphoroxychlorid wird abdestillirt, wobei man die Temperatur zweckmässig bis 140° steigen lässt. In der Retorte bleiben schliesslich etwa 100 Ccm. eines dunkelrothbraunen, zähflüssigen Liquidums zurück,

welches an feuchter Luft Salzsäuredämpfe ausgiebt. Nach längerem Stehen, namentlich in der Winterkälte, setzt sich an den Wandungen der Retorte eine dünne Kruste gelber Chlorphosphorkrystalle ab, Beweis dafür, dass ein geringer Bruchtheil der angewendeten Menge Fünffach-Chlorphosphor nicht in Reaction tritt. Der zähflüssige Destillationsrückstand besteht, abgesehen von etwas beigemengtem Phosphoroxychlorid, vermuthlich aus der Verbindung $C_5HCl_5 \begin{Bmatrix} COCl \\ COCl \end{Bmatrix}$. Dieselbe muss, wie alle Säurechloride, von Wasser zersetzt werden.

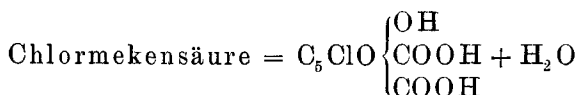
Ausführliche Versuche, welche den Zweck hatten, die Wirkungsweise von Wasser von verschiedenen Temperaturen auf das flüssige Chlorid $C_5HCl_5 \begin{Bmatrix} COCl \\ COCl \end{Bmatrix}$ zu studiren, ergaben die Nothwendigkeit der Anwendung von Eiswasser, falls eine Verbindung $C_5HClO_2 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$, eine gechlorte Chelidonsäure, resultiren sollte. Die Zersetzung mittelst warmen Wassers verlief, wie unten dargelegt ist, in ganz anderer Weise.

Das flüssige Chlorid, in kleinen Antheilen in Eiswasser eingetragen, sammelt sich als rothgelbes Oel auf dem Boden des Gefässes an. Nach einiger Zeit tritt unter lebhafter Salzsäureentwicklung Zersetzung ein, und das Oel löst sich in dem Wasser mit rothbrauner Farbe, unter Abscheidung schwarzer, harziger Flocken. Die undurchsichtige wässrige Lösung wird nach eintägigem Stehen filtrirt und zwei- bis dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten ätherischen Auszüge sind dunkelroth gefärbt und zeigen im auffallenden Licht eine prachthvolle, moosgrüne Fluorescenz; die letzten Extractionen sind hellgelb und fluoresciren nur schwach. Die abgezogene, wässrige Flüssigkeit erscheint hellroth. Sämmtliche ätherischen Auszüge werden vereinigt, und der Aether wird bis auf einen kleinen Theil abdestillirt. Der dunkle, undurchsichtige Destillationsrückstand, in flache Porzellanschalen vertheilt, nimmt nach dem Verdunsten des Aethers Syrupconsistenz an, und nach längerem Stehen, am besten über Schwefelsäure, scheiden sich aus demselben schiefwinke-

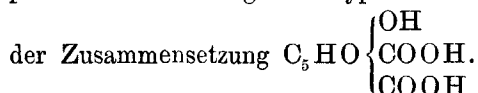
134 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

lige, prismatische Krystalle ab mit, dem Gyps analoger, ausgezeichneter Zwillingsbildung. Wenn die Krystallausscheidung nicht mehr zunimmt, wird der überstehende Syrup abgegossen. Die Krystalle werden durch Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst von dem adhärenden Syrup befreit und wiederholt aus absolutem Alkohol unter Zusatz eisenfreier Thierkohle umkrystallisirt. Das so erhaltene weisse Produkt, eine starke, chlorhaltige Säure, ist vollkommen rein und einheitlich.

Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser schwerer und krystallisirt hieraus in durchsichtigen, sternförmig gruppirt, schiefwinkeligen Prismen mit 1 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid eine intensive, dunkelgrüne Färbung. Die Farbe verschwindet beim längeren Stehen, beim Kochen der Flüssigkeit geht sie in gelb über unter gleichzeitiger Abscheidung zarter, brauner Flocken. Die Säure ist nicht flüchtig, sie schmilzt bei 165° unter Schwärzung und stürmischer Gasentwicklung. Ich schlage für sie den Namen



vor, um ihren genetischen Zusammenhang mit der Mekonsäure anzudeuten, und betrachte sie als Chlorsubstitutionsprodukt der vorläufig noch hypothetischen „Mekensäure“ von



Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie eine wenig befriedigende; ich erhielt aus 100 Grm. Mekonsäure nur 13 Grm. reine Chlormekensäure. Die Hauptmenge der angewendeten Mekonsäure wird in den oben erwähnten schwarzen Syrup verwandelt, welcher auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigt. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die dunkelrothe, ätherische Lösung fluorescirt grün im auffallenden Licht. Die Bildung dieses Syrups ist nicht zu vermeiden,

kann aber beschränkt werden, wenn man Sorge trägt, dass das Gemisch von Mekonsäure, Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid nur kurze Zeit erhitzt wird. Von einer eingehenden Untersuchung des Syrups musste vorläufig abgesehen werden.

Analyse:

I. 0,2413 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure Nichts an Gewicht.

II. 0,2222 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2887 Grm. CO_2 und 0,0499 Grm. H_2O .

III. 0,2825 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,3672 Grm. CO_2 und 0,0622 Grm. H_2O .

IV. 0,1838 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1105 Grm. AgCl .

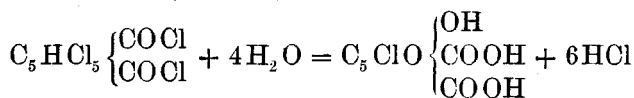
V. 0,2301 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 110° 0,0171 Grm. H_2O .

Berechnet	Gefunden.			
für $\text{C}_7\text{H}_3\text{ClO}_5 + \text{H}_2\text{O}$.	II.	III.	IV.	V
$\text{C}_7 = 84 = 35,52\%$	35,43	35,45	—	—
$\text{H}_3 = 5 = 2,11\%$	2,47	2,44	—	—
$\text{Cl} = 35,5 = 15,01\%$	—	—	14,85	—
$\text{O}_7 = 112 = —$	—	—	—	—
236,5				
$\text{H}_2\text{O} = 18 = 7,61\%$	—	—	—	7,43

Durch die Analyse ist zunächst bewiesen, dass die als Chlormekonsäure bezeichnete Verbindung thatsächlich die empirische Zusammensetzung einer einfach gechlorten Chelidonsäure besitzt. Ihre Entstehung aus dem flüssigen, hypothetischen Chlorid $\text{C}_5\text{HCl}_5 \begin{Bmatrix} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{Bmatrix}$ denke ich mir in der Weise erfolgt, dass beim Zerlegen desselben mit Wasser die beiden Chloratome ausserhalb des Radicals wieder durch Hydroxyl ersetzt werden; von den fünf im Radical befindlichen Atomen Chlor werden zwei durch Sauerstoff und ein drittes durch Hydroxyl substituiert, so dass zunächst die Verbindung $\text{C}_5\text{HOCl}_2\text{OH} \begin{Bmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ resultirt. Dieselbe setzt sich im Entstehungszustande unter Abspaltung von einem Molekül

Salzsäure weiter in die Chlormekensäure $C_5ClO \begin{cases} OH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$ um.

Dieser Zersetzungs Vorgang lässt sich durch die Gleichung:



veranschaulichen.

In ganz anderer Weise erfolgt die Zersetzung des flüssigen Chlorids bei Anwendung warmen Wassers. Wird nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids der zähflüssige Retorteninhalt in kleinen Antheilen in Wasser von 70° eingetragen, so tritt fast augenblicklich Zersetzung desselben ein unter starker Salzsäureentwicklung und Abscheidung schwarzer, harziger Flocken. Nach dem Erkalten wird die filtrirte, undurchsichtige, braune, wässrige Lösung wiederholt (drei- bis viermal) mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge sind dunkelroth gefärbt und zeigen im auffallenden Lichte grüne Fluorescenz. Durch Abdestilliren des Aethers auf ein kleines Volumen gebracht, nehmen sie nach längerem Stehen Syrupconsistenz an. Aus dem Syrup scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, welche, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose, durchsichtige, zu Drusen vereinigte Prismen darstellen. In heissem Wasser sind sie leicht löslich und krystallisiren daraus mit 2 Mol. Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Meine Vermuthung, in diesen Krystallen Oxalsäure vor mir zu haben, fand ich durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

I. 0,2531 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0718 Grm. H_2O .

II. 0,2103 Grm. der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,2031 Grm. CO_2 und 0,0515 Grm. H_2O .

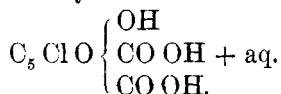
Berechnet für $C_5H_2O_4$.	Gefunden.
$C_2 = 24 = 26,67 \%$	$26,34 \%$
$H_2 = 2 = 2,22 \%$	$2,71 \%$
$O_4 = 64 = \text{—}$	—
90	
$H_2O = 18 = 28,56 \%$	$28,37 \%$

Angesichts dieses überraschenden Resultates wird die Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnen, dass das Chlorid $C_5HCl_5 \begin{Bmatrix} COCl \\ COCl \end{Bmatrix}$ durch das heisse Wasser eine totale Zersetzung erfährt, wobei Oxalsäure entsteht.

In der Voraussetzung, dass Wasser von niedrigerer Temperatur die Bildung von Oxalsäure verhindern und das Chlorid in ein einheitliches Produkt von der Zusammensetzung einer gechlorten Chelidonsäure überführen werde, wurden mehrere Versuche mit Wasser von 30° und 20° angestellt. Das Resultat derselben war ein negatives. Die erhaltenen Verbindungen gaben zwar mit Eisenchlorid intensive, grüne Färbungen, erwiesen sich aber sämmtlich als stark oxal-säurehaltig.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die Nothwendigkeit, die Zerlegung des flüssigen Chlorids mit Eiswasser vorzunehmen. Das dadurch erhaltene einheitliche, als Chlormekonsäure bezeichnete Produkt besitzt zwar die empirische Zusammensetzung einer Chlorchelidonsäure, kann aber, wie im Folgenden dargelegt ist, durchaus nicht als solche angesprochen werden.

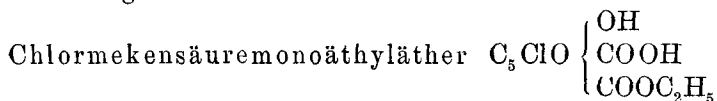
Die intensive, dunkelgrüne Färbung, welche Eisenchlorid in der wässrigen Lösung der Chlormekonsäure erzeugt, lässt darauf schliessen, dass letztere Hydroxyl enthält. Diese Vermuthung wird durch das Verhalten der Chlormekonsäure gegen Essigsäureanhydrid bestätigt. Die Chlormekonsäure ist eine zweibasische Oxyssäure von der Constitution



Wenn es bis jetzt auch nur gelungen ist, den Monoäther derselben darzustellen, so beweist doch die Existenz eines

138 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

basischen Barytsalzes, mehr aber noch das Verhalten der Säure bei der trockenen Destillation die Richtigkeit dieser Auffassung.



Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gelingt es nur, den Monoäther der Chlormekensäure darzustellen. Er krystallisirt aus Alkohol in wolligen, seideglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Beim längeren Erhitzen mit Wasser wird der Aether zersetzt in die freie Säure und Alkohol. Eisenchlorid erzeugt in der sauer reagirenden wässrigen Lösung eine schmutzig grüne Färbung, welche beim Erhitzen in eine rothe übergeht. Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Er schmilzt unzersetzt bei 148° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt er unter partieller Zersetzung in kleinen, durchsichtigen, glänzenden, monoklinen Prismen. Alle Versuche, in den Chlormekensäuremonoäthyläther ein zweites Aethyl einzuführen, waren erfolglos.

Analyse:

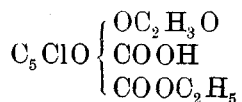
I. 0,3052 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,4852 Grm. CO_2 und 0,0912 Grm. H_2O .

II. 0,3067 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,4891 Grm. CO_2 und 0,0908 Grm. H_2O .

III. 0,2432 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben, mit Aetzkali geglüht, 0,1403 Grm. $AgCl$.

Berechnet für $C_5H_7ClO_6$.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_5 = 108 = 43,81 \%$	43,35	43,49	—
$H_7 = 7 = 2,84 \%$	3,31	3,29	—
$Cl = 35,5 = 14,40 \%$	—	—	14,27
$O_6 = 96 = —$	—	—	—
246,5			

Acetyl-Chlormekensäureäthyläther:

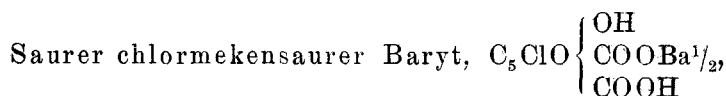


wird erhalten durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100°. Nach dem Abdampfen und längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt er in feinen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 70° unzersetzt schmelzen und nach dem Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren. Die Acetylverbindung ist in Wasser schwer löslich, mit Wasser erhitzt, spaltet sie Essigsäure ab, was an der alsbald auftretenden intensiven, dunkelgrünen Eisenreaction zu erkennen ist. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse:

0,3345 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,5554 Grm. CO₂ und 0,1101 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ ClO ₇ .	Gefunden.
C ₁₁ = 132 = 45,72 %	45,43
H ₉ = 9 = 3,12 „	3,65
Cl = 35,5 = —	—
O ₇ = 112 = —	—
<hr/> 288,5	



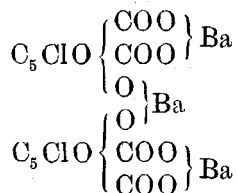
fällt beim Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung der Chlormekensäure mit Barytwasser in der Kälte in zu Warzen vereinigten, glänzenden Prismen aus. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und krystallisirt daraus in zolllangen, feinen Prismen ohne Wasser.

Analyse:

0,4584 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1850 Grm. BaSO₄. Ba = 23,73 %.

Berechnet für C₁₄H₄BaCl₂O₁₂: Ba = 23,95 %.

Basisch chlormekensaurer Baryt,



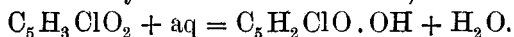
Wird die zum Sieden erhitzte wässrige Lösung des sauren Barytsalzes mit überschüssigem Barytwasser versetzt, so scheidet sich ein gelblich weisses, in Wasser vollkommen unlösliches, krystallinisches Pulver aus, das basische Barytsalz der Chlormekensäure.

Analyse:

0,2982 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,2477 Grm. BaSO₄. Ba = 48,83 %.

Berechnet für C₁₁Cl₂Ba₃O₁₂: Ba = 48,69 %.

Pyrochlormekensäure,



Zwei Gramm reine, bei 110° entwässerte Chlormekensäure werden in einer kleinen Retorte im Oelbade der trockenen Destillation unterworfen. Die Säure schmilzt bei 165° unter starker Bräunung und Abspaltung von Kohlensäure. Von 180° an beginnen sich in dem Retortenhalse lange, zum Theil schwach roth gefärbte Nadeln abzusetzen, welche unter dem Mikroskop federfahnenartig gestreift erscheinen. Sobald die Temperatur 240° erreicht hat, hört man mit dem Erhitzen auf. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück; ein flüssiges Destillat wird nicht erhalten. Das Destillationsprodukt, welches vollkommen frei von Oxalsäure ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt, nach Zusatz von eisenfreier Thierkohle, aus der alkoholischen Lösung in zolllangen, schwach gelb gefärbten, schief winkligen Prismen von eigenthümlichem Geruch. In Wasser ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Prismen mit 1 Mol. Wasser. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt, wie die Chlormekensäure, mit Eisen-

chlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche beim Stehen an der Luft verschwindet.

Die so erhaltene Säure, welche ich mit dem Namen „Pyrochlormekensäure“ belege, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; sie schmilzt bei 174° , merkwürdigerweise also bei einer höheren Temperatur, als die Verbindung, aus welcher sie entstanden ist. Lässt man einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf der Haut verdunsten, so färbt sie diese schwach roth. Aus 100 Grm. Chlormekensäure erhält man etwa 35 Grm. reine Pyrosäure (berechnet 60 Proc.). Die Ausbeute an letzterer wird beträchtlich grösser (45—50 Proc.), wenn man die Destillation im Kohlensäurestrom vornimmt.

Analyse:

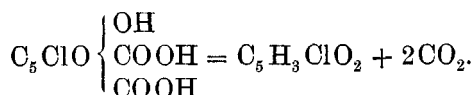
I. 0,2295 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3372 Grm. CO_2 und 0,0756 Grm. H_2O .

II. 0,4358 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4165 Grm. AgCl .

Berechnet	Gefunden.	
für $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.	I.	II.
$\text{C}_5 = 60 = 40,40\%$	40,07	—
$\text{H}_5 = 5 = 3,36\%$	3,66	—
$\text{Cl} = 35,5 = 23,91\%$	—	23,86
$\text{O}_3 = 48$		
<hr/> 148,5		
$\text{H}_2\text{O} = 18 = 12,12\%$		

Eine Krystallwasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.

Die Entstehung der Pyrochlormekensäure aus der Chlormekensäure bei der trockenen Destillation erklärt sich einfach durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure:



Bemerkenswerth ist, dass, wenn in der Pyrochlormekensäure das Chloratom durch ein Atom Wasserstoff substituiert

142 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

wird, eine mit dem Pyrokoman¹⁾, $C_5H_4O_2$, isomere Verbindung hervorgeht, welche jedoch vermuthlich zum Unterschied von diesem eine Säure ist; das Pyrokoman ist ein vollkommen neutraler Körper.

Pyrochlormekensaurer Kalk, $(C_5H_2ClO)_2O_2Ca$, fällt beim Neutralisiren der wässrigen Lösung der Pyrochlormekensäure mit kohlensaurem Kalk in warzenförmig gruppirten Nadeln nieder. Er ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln ohne Wasser. Ueber 110° erhitzt, zersetzt er sich unter Abspaltung von Kohlensäure.

Analyse:

0,3528 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1604 Grm. $CaSO_4$; $Ca = 13,12\%$.

Berechnet für $(C_5H_2Cl_2O_2)_2Ca$: $Ca = 13,37\%$.

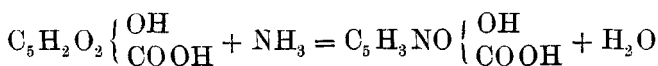
Einwirkung von Ammoniak auf Chlormekensäure.

Wird die wässrige Lösung der Chlormekensäure mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und an der Luft stehen gelassen, so färbt sie sich nach einiger Zeit prachtvoll rosa. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Essigsäure, erscheint aber wieder nach dem Neutralisiren mit Ammoniak. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Einwirkung des Ammoniaks giebt zu der Vermuthung Anlass, dass die Chlormekensäure durch Ammoniak mit ebenso grosser Leichtigkeit wie die Komensäure, Komansäure, Chelidonsäure und Cumalinsäure in eine stickstoffhaltige Säure, in ein Pyridinderivat, übergeführt werde.

Die Komensäure, $C_6H_4O_5$, welche aus der Mekensäure durch Kochen mit Salzsäure, unter Abgabe von 1 Mol. Kohlensäure entsteht, geht, wie schon How²⁾ im Jahre 1851 beobachtet hatte, durch Kochen mit Ammoniak in Komenaminsäure über:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 63.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 80, 65.

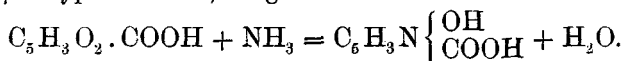


eine einbasische Oxyssäure, welche nach den Untersuchungen Ost's¹⁾ eine Dioxypyridincarbonssäure und zwar Dioxypicolinssäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N} \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, ist.

Analog der Komensäure wird die Komensäure,

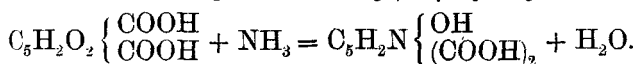


durch Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit in eine stickstoffhaltige Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$, in die β -Oxypicolinssäure, umgewandelt.



Die Umwandlung erfolgt schon durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade.²⁾

Aus der carboxylirten Komensäure, der Chelidonsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{COOH})_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak die von Lerch als Chelidammsäure bezeichnete, von Lieben und Haitinger als Oxypyridindicarbonssäure erkannte stickstoffhaltige Verbindung³⁾ $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$:



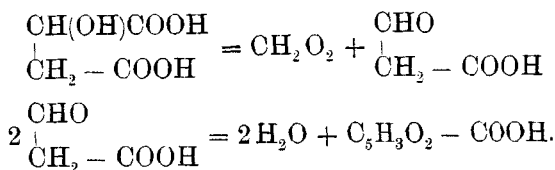
Es muss noch eine Säure erwähnt werden, welche, in neuerer Zeit aufgefunden, mit der Mekonsäure und der Chelidonsäure sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrer Eigenschaften, besonders ihres Verhaltens gegen Ammoniak, grosse Aehnlichkeit besitzt. Es ist dies die von Pechmann⁴⁾ entdeckte und näher untersuchte, mit der Komensäure isomere, Cumalinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{COOH}$, welche aus der Aepfelsäure durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht. Die Aepfelsäure wird, wie Pechmann annimmt, dabei in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure gespalten, der im statu nasc. sich weiter zu Cumalinsäure condensirt:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 58.

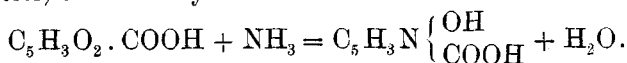
²⁾ Ost, das. S. 64.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1259.

⁴⁾ Das. 15, 2384.



Wie die Chelidonsäure und die Säuren der Mekonsäuregruppe lässt sich auch die Cumalinsäure als Derivat eines Atomkomplexes $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ betrachten. Die Cumalinsäure nimmt unter der Einwirkung von wässrigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich die Elemente des Ammoniaks auf und geht, unter Austritt von Wasser, in eine Oxynicotinsäure über:



Die Untersuchungen über das Verhalten der Chlormekensäure gegen Ammoniak lieferten, je nach der Menge und Concentration der angewendeten Ammoniakflüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Reactionen erfolgten, verschiedene Resultate. Hervorzuheben sind zunächst die Versuche mit überschüssiger concentrirtester Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Chlormekensäure löst sich leicht in conc. wässrigem Ammoniak auf. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit hellroth, dunkelroth, violett, schliesslich intensiv dunkelblau und zeigt im auffallenden Licht eine schwache, rothe Fluorescenz. Nach 24stündigem Stehen wird sie mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei die blaue Farbe in eine dunkelrothe übergeht. Gleichzeitig scheidet sich ein feiner Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein blauschwarzes Pulver darstellt und beim Drücken mit einem Glasstab grünen Metallglanz annimmt.

Dieses Pulver löst sich schwer in Wasser, dagegen ausserordentlich leicht in verdünnten, wässrigen Alkalien und in Ammoniak mit intensiver, prachtvoll blauer Farbe. Die geringste Menge, ein Körnchen, dieses Farbstoffes reicht hin, um ein Liter Wasser, welches man durch ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht hat, sofort schön

blau zu färben. Beim Kochen der alkalischen Lösung geht die Farbe in violett über und verschwindet schliesslich ganz. Dieser stickstoffhaltige, blaue Farbstoff, den ich als:

„Mekenblau“

bezeichnen will, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol vollkommen unlöslich. Aus alkalischen Lösungen wird er durch Salzsäure unverändert ausgefällt.

Wird das salzsaure Filtrat vom Mekenblau wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers, neben wenig unveränderter Chlormekonsäure ein dunkelrothes, stickstoffhaltiges Pulver zurück, das

„Mekenroth“,

welches in Alkohol schwer, in verdünnten Säuren leicht, mit schöner rother Farbe löslich ist und beim Drücken mit einem harten Gegenstand cantharidenglänzend wird.

Meine Versuche, die beiden, als Mekenblau und Mekenroth bezeichneten Farbstoffe, in welche die Hauptmenge der Chlormekonsäure durch Ammoniak übergeführt wird, krystallisirt zu erhalten, misslingen.

Löst man die Chlormekonsäure in wenig Wasser und setzt Ammoniak zu bis zur eben beginnenden alkalischen Reaktion, so scheiden sich nach längerem Stehen aus der braunen Lösung lange, feine, glänzende Nadeln ab, welche in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen damit zersetzt werden. Wird die salzsaure, wässrige Lösung derselben mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt der ätherische Auszug nach dem Abdestilliren des Aethers die ganze Menge der angewendeten Chlormekonsäure. Die glänzenden Nadeln sind demnach vermuthlich das neutrale Ammonsalz der Chlormekonsäure.

Ueber den Einfluss der Wärme auf den Verlauf der Reaction geben folgende Versuche Aufschluss. Erwärmt man die Chlormekonsäure 4—5 Stunden lang mit überschüssigem, conc. wässrigem Ammoniak auf 60°, so erhält man eine dunkelviolette Lösung. Salzsäure scheidet aus derselben einen flockigen Niederschlag ab, welcher, getrocknet, ein braunes Pulver darstellt. Dieses Pulver ist stickstoffhaltig

146 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

und löst sich in wässerigen Alkalien und in Ammoniak mit violetter Farbe, wird aber daraus durch Säuren nicht unverändert ausgefällt, sondern zerstört. Auch bei diesem Versuche war eine Menge Chlormekensäure unverändert geblieben.

Bei Anwendung höherer Temperaturen, schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° , wird die Chlormekensäure durch Ammoniak vollständig zerstört. Verdampft man die schwarze, ammoniakalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockene, löst den Trockenrückstand in Wasser auf, so scheidet Salzsäure aus dieser Lösung einen flockigen, schwarzen Niederschlag ab, welcher getrocknet ein kohliges, abfärbendes Pulver darstellt.

Diesen Untersuchungen zufolge scheint die Chlormekensäure nicht im Stande zu sein, wie die Verbindungen der Mekonsäuregruppe, Pyridinderivate zu bilden; es fehlt ihr ein Radikalsauerstoffatom.

Reduction der Chlormekensäure.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ergab nichts Natriumamalgam in saurer Lösung bewirkt Anlagerung von Wasserstoff, aber keine Substitution des Chloratoms; es scheint eine

Dihydrochlormekensäure, $C_5H_2ClO \begin{cases} OH \\ COOH, \\ COOH \end{cases}$
zu entstehen.

Die conc. wässrige Lösung der Chlormekensäure wird unter Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumamalgam ($4\frac{1}{2}$ Prc.) versetzt. Die Einwirkung erfolgt in saurer Lösung. Nach Beendigung derselben wird die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (3—4 mal). Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbe, fadenziehende Masse. Aus der alkoholischen Lösung derselben krystallisiren, nach Zusatz von Thierkohle, monokline, zu Rosetten gruppirte Prismen aus, welche schöne Zwillingsbildungen zeigen. Die wässrige Lösung derselben

reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung. Die Säure enthält kein Krystallwasser und schmilzt unter partieller Zersetzung bei 145° . Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser ist sie schwerer löslich als die Chlormekensäure, mit welcher sie in ihrem übrigen Verhalten vollkommen übereinstimmt.

Analyse:

I. 0,2528 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Subst. gaben 0,3501 Grm. CO_2 u. 0,0571 Grm. H_2O .

II. 0,2132 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_6$.	Gefunden.
$\text{C}_7 = 84 = 38,09 \%$	37,76 %
$\text{H}_5 = 5 = 2,27 \%$	2,49 %
$\text{Cl} = 35,5 = 16,09 \%$	
$\text{O}_6 = 96$	
220,5	

Wässrige, bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure wirkt auf die Chlormekensäure nicht ein. Fein gepulverte Chlormekensäure wurde mit der zur Reduktion nöthigen Menge Jodwasserstoffsäure, deren Siedepunkt bei 127° lag, längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit schied sich an den kälteren Theilen innerhalb des Kühlers eine geringe Menge Jod ab, welche trotz des beständigen Erhitzens der Flüssigkeit nicht zunahm. Alsdann wurde die Jodwasserstoffsäure zum Theil abdestillirt und versucht, das in der zurückbleibenden Jodwasserstoffsäure enthaltene Jod mit Wasserdämpfen abzudestilliren, wobei nur sehr geringe Mengen Jod übergingen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde abgedampft; der Rückstand enthielt fast die ganze Menge der angewendeten Chlormekensäure.

Die Substitution des Chloratoms in der Chlormekensäure durch Wasserstoff erfolgt dagegen leicht und schon bei 100° mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure. Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure bleibt jedoch nicht bloss auf den Ersatz dieses Chloratoms durch Wasserstoff beschränkt, sie ist eine weitergehende: das Hydroxyl wird durch Wasserstoff substituirte, und ausserdem werden 8 Atome Wasser-

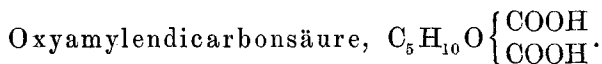
148 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor

stoff zugeführt, so dass eine Verbindung resultirt von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_5$, welche, wie unten dargelegt ist, als eine Oxyamylendicarbonsäure, $C_5H_{10}O \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, betrachtet werden muss.

Alle Versuche, diese beträchtliche Addition von Wasserstoff durch Anwendung verschiedener Mengen Jodwasserstoffsäure und bei unter 100° liegenden Temperaturen zu vermeiden und einfache Reduktion der Chlormekensäure zu einer Säure $C_5HO \begin{cases} OH \\ (COOH)_2 \end{cases}$ herbeizuführen, waren vergeblich.

Wird Chlormekensäure mit der 4–5fachen der theoretischen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt, so ist die Hauptmenge der Substanz unverändert geblieben, wie die Form der Krystalle und die dunkelgrüne Färbung, welche Eisenchlorid in der wässerigen Lösung erzeugt, erkennen lassen.

Bei zweistündigem Erhitzen zeigt sich noch ein kleiner Theil nicht reducirt; erst nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbade ist alle Säure vollständig in die neue Verbindung übergeführt.



Je 2 Grm. Chlormekensäure werden mit der 4–5fachen der berechneten Menge conc. rauchender Jodwasserstoffsäure (12–14 Grm.) 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Jodwasserstoffsäure und nach Entfernung des ausgeschiedenen Jods im Dampfstrom krystallisiren aus der stark eingedampften Lösung harte, spiessförmige Krystalle, die man nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein erhält. Der Reduktionsprocess verläuft befriedigend; ich erhielt aus 20 Grm. Chlormekensäure 8 Grm. der reinen Verbindung (berechnet 14 Grm.)

Analyse:

I. 0,2534 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure nichts an Gewicht.

II. 0,2534 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 110° nichts an Gewicht.

III. 0,2381 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,4122 Grm. CO₂ und 0,1527 Grm. H₂O.

IV. 0,3755 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,6595 Grm. CO₂ und 0,2406 Grm. H₂O.

Berechnet	Gefunden.	
für C ₇ H ₁₂ O ₅ .	III.	IV.
C ₇ = 84 = 47,73 %	47,21	47,91
H ₁₂ = 12 = 6,82 „	7,12	7,11
O ₅ = 80		
<hr/>		
176		

Die Oxyamylicdicarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in harten, durchsichtigen, farblosen, spiessförmigen Krystallen ohne Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer, mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. In Alkohol und Aether ist die Säure ziemlich leicht löslich und krystallisirt hieraus in feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln; in Chloroform und Benzol ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 149° und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in feinen, gefiederten Spiessen. Von Ammoniak wird sie weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen.

Wird die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein feines, weisses, krystallinisches Pulver nieder, das neutrale

Oxyamylicdicarbonsaure Silber, C₅H₁₀O { COOAg,
COOAg,

welches sich am Licht langsam schwärzt und in Wasser vollkommen unlöslich ist. In Ammoniak ist es leicht löslich und wird daraus durch Salpetersäure nicht gefällt. Beim Kochen mit Alkalien wird es zersetzt unter Abscheidung von Silberoxyd. Es löst sich mit Leichtigkeit in Cyankaliumlösung und bildet damit ein in Wasser leicht lös-

150 Hilsebein: Einwirkung v. Fünffach-Chlorphosphor
liches, daraus in langen, gerieften Prismen krystallisirendes
Doppelsalz.

Analyse:

0,1956 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben,
im Tiegel geglüht, 0,1081 Grm. metallisches Ag; Ag = 55,22 %.

Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ag_2$ = 55,39 %.

Die Bildung dieses in Wasser vollkommen unlöslichen
Silbersalzes ist charakteristisch für die Oxyamyldicarbon-
säure und eignet sich vortrefflich zum Nachweis geringer
Mengen der Säure. Auch in sehr verdünnten Lösungen
erzeugt salpetersaures Silber noch eine starke Trübung
welche auf Zusatz von Ammoniak verschwindet.

Das neutrale Kalk- oder Barytsalz der Oxyamylendi-
carbonsäure erhält man durch Neutralisiren der Säure mit
kohlensaurem Kalk oder Baryt in kleinen, farblosen, wasser-
freien Prismen, welche in Wasser sehr schwer löslich sind.

Oxyamyldicarbonsäureäther, $C_5H_{10}O \left\{ \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \right.$,

wird erhalten, indem man die alkoholische Lösung der Säure
mit Salzsäuregas sättigt und destillirt. Das von 200° an
Uebergende wird gesondert aufgefangen und wiederholt
rectificirt. Der Aether ist eine mit Wasser nicht mischbare.
in Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose, dickliche
Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, welche gegen
250° siedet.

Analyse:

0,1959 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4060 Grm. CO₂ und
0,1539 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_5$.	Gefunden.
C ₁₁ = 132 = 56,89 %	56,52 %
H ₂₀ = 20 = 8,62 „	8,73 „
O ₅ = 80	
232	

Die Frage liegt nahe, ob es nicht möglich sei, auch das
Radikalsauerstoffatom in der Chlormekensäure oder das

Hydroxyl in der Oxyamylendicarbonsäure $C_5H_9 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$

durch Wasserstoff zu substituiren und so zu einer Amylendicarbonsäure $C_5H_{10}(COOH)_2$ zu gelangen. Rauchende Jodwasserstoffsäure mit feingepulverter Chlormekensäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 150° und 200° erhitzt, bewirkt nur Bildung der Oxyamylendicarbonsäure. Bei Temperaturen von 250° — 270° scheint eine vollständige Zersetzung der Chlormekensäure unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe stattzufinden; es gelang nicht, ein festes Produkt zu isoliren.

Die Versuche, die Oxyamylendicarbonsäure selbst durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr zu reduciren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° und 200° zeigte sich die Hauptmenge der Oxyamylendicarbonsäure noch vollständig unverändert. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure erfolgte erst bei 250° . Vermuthlich erfährt die Oxyamylendicarbonsäure bei dieser Temperatur eine tiefgreifende Zersetzung; wenigstens glückte es nicht, aus ihr eine feste Verbindung zu erhalten.

Destillation der Oxyamylendicarbonsäure mit Aetzkalk.

Erhitzt man die Oxyamylendicarbonsäure in einer Retorte mit der doppelten Gewichtsmenge Aetzkalk, so erhält man eine geringe Menge einer gelblichen, flüchtigen, mit Wasser nicht mischbaren und specifisch leichteren Flüssigkeit von schwach fuseligem und zugleich etwas acetonartigem Geruch, welche mit Chlorcalcium eine durch Wasser zersetzbare, krystallinische Verbindung eingeht. Die Ausbeute ist eine sehr geringe; 6 Grm. Säure geben nur 0,8 Grm. unreines Destillat. Nach zweimaliger Rectifikation aus einem kleinen Siedekölbchen siedete die farblose, schwach fuselig riechende Flüssigkeit ziemlich constant bei 129° — 130° . Der Siedepunkt liess sich wegen der geringen Ausbeute an reinem Destillat nicht scharf feststellen.

Meine Vermuthung, in diesem Produkt einen

Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$,

vor mir zu haben, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

0,2241 Grm. der zwischen 128° und 130° siedenden Flüssigkeit gaben 0,5568 Grm. CO_2 und 0,2830 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_5H_{12}O$.	Gefunden.
$C_5 = 60 = 68,19 \%$	67,78 %
$H_{12} = 12 = 13,69 \%$	14,01 „
$O = 16$	

88

Von einer Beantwortung der Frage, welcher von den bekannten Amylalkoholen aus der Oxyamylicarbonsäure durch Destillation mit Aetzkalk hervorgeht, musste wegen der geringen Menge sowohl des Destillats als auch der zur Verfügung stehenden Säure abgesehen werden. Indessen kann es nach der durch die Analyse festgestellten Zusammensetzung dieser Verbindung keinem Zweifel unterliegen, dass bei diesem Process ein Amylalkohol entsteht.

Die Untersuchung der Oxyamylicarbonsäure hat den interessanten Zusammenhang der Mekonsäure mit einem Amylalkohol ergeben, hat vor allen Dingen gezeigt, wie man von der Mekonsäure zu einer gesättigten Verbindung gelangt, was bis jetzt nicht gelungen war. Für die Chelidonsäure ist vor einiger Zeit von Lieben und Haitinger¹⁾ der Zusammenhang mit einer gesättigten Verbindung nachgewiesen worden. Die aus der Chelidonsäure durch Behandeln mit Zink und Eisessig hervorgehende Hydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_6$, wird durch Erhitzen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 200° — 210° zu, wahrscheinlich normaler, Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, reducirt. Dieselbe Pimelinsäure wird auch direkt aus der Chelidonsäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° — 210° erhalten.

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chemie 5, 339—366.

Wenn sich auch meine in der Einleitung ausgesprochenen Voraussetzungen nicht bestätigt haben und es mir nicht gelungen ist, die Mekonsäure durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor und Zerlegen des entstehenden Chlorids mit Wasser in eine gechlorte Chelidonsäure überzuführen, so hoffe ich doch, durch diese Arbeit einiges Neue und Interessante gefunden zu haben, welches für die genaue Kenntniss und Charakterisirung der Mekonsäure von Nutzen sein wird.

Hannover, im Mai 1885.

Ueber das Oxykomazin, $C_{10}H_7N_3O$;

von

Franz Krippendorff.

Nachdem es Hrn. Prof. Ost gelungen war, die Komenaminsäure als eine Dioxypyridincarbonsäure zu characterisiren¹⁾, schien ihm das Ammonsalz dieser Säure ein geeignetes Mittel zu bieten, um, nach Analogie der Entstehung des Pyrrols aus schleimsaurem Ammon, zu stickstoffreicheren Derivaten des Pyridins zu gelangen. Diese Annahme bestätigte sich in der That: durch Erhitzen des komenaminsauren Ammons bildet sich eine stickstoffreiche, feste Base, deren Untersuchung ich auf Anregung des Hrn. Dr. Ost unternahm.

Ausführung der Destillation.

Das reine, fein gepulverte und bei 120° von seinem Krystallwasser befreite komenaminsaure Ammon wurde zu je 25 Grm. in Retorten von ca. 200 Ccm. Inhalt thunlichst schnell erhitzt. (Bei Anwendung grösserer Mengen verringerte sich die Ausbeute, wegen der leichten Zerstörbarkeit des Productes durch die Hitze, beträchtlich). Der weite und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 58.