

## Ueber die Komensäure;

von

Dr. T. Reibstein.

Die Mekonsäure und ihre Abkömmlinge: die Komen- und Pyromekonsäure, sind in letzter Zeit von den Chemikern sehr vernachlässigt worden. Neuere Untersuchungen von Ost<sup>1)</sup> über die Pyromekonsäure, haben merkwürdige stickstoffhaltige Verbindungen kennen gelehrt, deren chemische Natur aber noch gänzlich unaufgeklärt ist.

Diese merkwürdigen Verbindungen veranlassten mich, auf Anrathen des Hrn. Dr. Ost, das Verhalten von Komensäure, welche sich von Pyromekonsäure nur durch den Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure unterscheidet, gegen salpetrige Säure und Salpetersäure zu untersuchen, da man von der Komensäure, bei gleicher Behandlung, ähnliche Derivate erwarten konnte. In der That sind meine Erwartungen, bezüglich einiger Verbindungen, nicht getäuscht worden, doch im Allgemeinen verhält sich die Komensäure gegen einwirkende Agentien viel beständiger, als die Pyromekonsäure. Eine Nitroverbindung darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Die Komensäure,  $C_6H_4O_5$ , entsteht aus der Mekonsäure durch Kochen mit Salzsäure, unter Abgabe von einem Molekül Kohlensäure. Zur Reinigung derselben bediente ich mich der von How<sup>2)</sup> angegebenen Methode: durch Darstellung des schwer löslichen Ammonsalzes, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr leicht rein erhalten werden kann; auf Zusatz von Salzsäure fällt die Komensäure als weisses krystallinisches Pulver nieder.

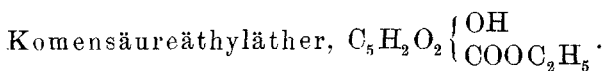
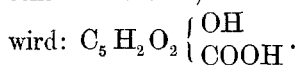
Die Komensäure ist eine einbasische Oxysäure; obgleich sie zwei durch Metalle vertretbare Atome enthält, besitzt sie nur ein Carboxyl, und vermag in Folge dessen auf dem Wege der gewöhnlichen Aetherbildung: durch Einleiten von

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] **19**, 177.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **80**, 65.

Salzsäure in absoluten Alkohol, welcher die Komensäure suspendirt enthält, nur ein Alkoholradical an Stelle von Wasserstoff aufzunehmen; das eine Wasserstoffatom scheint demnach mit Sauerstoff verbunden als Hydroxyl darin enthalten zu sein, dessen chemischer Charakter dem Hydroxyl der Phenole nahe kommt, aber noch stärkere saure Eigenschaften besitzt, wie durch folgende Formel ausgedrückt wird:

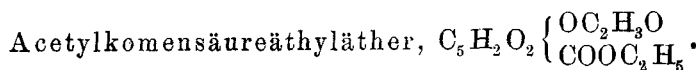


Der Komensäureäther wurde zuerst von How<sup>1)</sup> dargestellt, er erhielt ihn nach der oben angeführten Methode; seinen Schmelzpunkt fand er bei 135°. Zur Darstellung des Aethers suspendirte ich 1 Thl. höchst fein gepulverte Komensäure in 3½ Thln. absolutem Alkohol, und leitete so lange Salzsäure ein, bis sich die Komensäure vollständig gelöst hatte. Aus der klaren Lösung schied sich beim Erkalten der Aether fast vollständig in Gestalt kleiner Prismen aus. Presst man die Krystalle ab und krystallisirt sie aus heissem Wasser um, so erhält man den Aether in grossen, gut ausgebildeten Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen weissen Prismen.

0,6354 Grm. gaben 1,2171 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2584 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>5</sub> = 96	= 52,17 %	52,24 %
H <sub>2</sub> = 8	= 4,35 „	4,51 „
O <sub>2</sub> = 80	= 43,48 „	— „
	<hr/> 184	

Den Schmelzpunkt beobachtete ich bei 126,5°; derselbe änderte sich durch öfteres Umkrystallisiren der Substanz nicht.



Erhitzt man Komensäureäther mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre bis auf 150°, so geht nach län-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 80, 65.

gerer Einwirkung der Aether in Lösung. Nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrids gewinnt man durch öfteres Abpressen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol die Acetylverbindung in langen Nadeln, die bei  $104^0$  schmelzen.

0,4629 Grm. gaben 0,8969 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1855 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

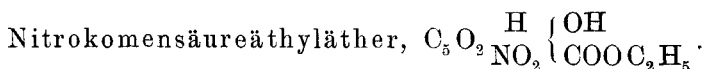
Berechnet für			Gefunden.
Mono-	Di-	Tri-	
acetylkomensäureäther.			
53,09	53,73	54,10	52,82
42,48	41,79	41,29	—
4,43	4,48	4,52	4,45

Der Acetyläther theilt mit den Acetylderivaten anderer Körper die Eigenschaft, von Wasser zersetzt zu werden, und zwar in Komensäureäther und Essigsäure; mit Eisenchlorid giebt er keine Färbung.

#### Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Komensäure.

Uebergiesst man Komensäure mit Salpetersäure, verdünnter oder starker, so tritt eine heftige Reaction ein, wobei die Komensäure total zerstört wird. In der Lösung finden sich Blausäure und Oxalsäure. Eine gleiche Zersetzung erleidet die Komensäure, wenn man in wässriger Lösung salpetrige Säure einwirken lässt. Um diese Zerstörung zu vermeiden, hat man nur, ähnlich wie bei der Pyromekonsäure<sup>1)</sup>, Wasser möglichst auszuschliessen, und zwar muss eine Verbindung derselben, der „Aether“ verwandt werden, da die reine Komensäure auch unter Ausschluss von Wasser zerstört wird. Komensäure mit Salpetersäurehydrat behandelt, wird selbst bei Zusatz von Eisessig beim gelinden Erwärmen zerstört; eine gleiche Zersetzung erleidet dieselbe beim Einleiten von salpetriger Säure in absoluten Aether, welcher die Komensäure suspendirt enthält.

<sup>1)</sup> Ost, dies. Journ. [2] 19, 177.



Uebergiesst man 1 Thl. Komensäureäther mit  $1\frac{1}{2}$  — 2 Thln. Salpetersäurehydrat von 1,5 spec. Gew. — am besten eignen sich die aus Wasser krystallisirt erhaltenen grossen Nadeln des Aethers — und kühlt gut ab, so lösen sich die Krystalle in der Salpetersäure auf und nach kurzer Zeit erfolgt, unter Entwicklung von salpetriger Säure, eine sehr heftige Reaction.

Die als gelber Brei ausgeschiedene Nitroverbindung wird abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. In der salpetersäurehaltigen Lösung findet sich Oxalsäure. Man erhält ungefähr 20 % des angewandten Aethers als Nitroverbindung.

Zweckmässiger stellt man die Nitroverbindung mit salpetriger Säure dar. Suspendirt man den höchst fein gepulverten Komensäureäther in wasserfreiem Aether und leitet unter Abkühlung langsam salpetrige Säure ein, so geht derselbe nach kurzer Zeit in Lösung. Man fügt nach und nach noch so viel Komensäureäther hinzu, als sich noch auflöst; ist der Aether gesättigt, und beginnt der gelbe Nitroäther sich auszuschcheiden, so filtrirt man ab und lässt verdunsten.

Die zurückbleibende Nitroverbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt. Nach dieser Methode erhält man ungefähr 35—40 % des angewandten Aethers als Nitroverbindung.

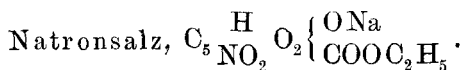
1) 0,3349 Grm. gaben 0,0955 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,5176 Grm.  $\text{CO}_2$ .

2) 0,2879 Grm. gaben 15,5 Cem. N, Temp.  $14^\circ$ , Bar. 749 Mm.

Berechnet.				Gefunden.	
$\text{C}_8$	=	96	=	41,92	C = 42,16
$\text{H}_7$	=	7	=	3,05	H = 3,16
$\text{O}_7$	=	102	=	48,91	O = —
N	=	14	=	6,12	N = 6,27
				229	100,00

Der Nitroäther krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, die sich in Aether und heissem Wasser ziemlich leicht lösen; von siedendem Wasser wird er nicht zer-  
setzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $147^\circ$ ; die wässrige Lösung desselben giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

## Salze des Nitrokomensäureäthers.



Nitrokomensäureäther löst sich beim Erwärmen in wässrigem kohlsauren Natron unter Kohlensäureentwicklung auf, beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in Aggregaten von gelben Nadelchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Salz ist wasserfrei und explodirt beim Erhitzen sehr heftig.

1) 0,583 Grm., mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, gaben 0,1605 Grm.  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

2) 0,2387 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten Salzes gaben, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, 0,066 Grm.  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

Berechnet.	Gefunden.	
	1.	2.
Na = 9,16 %	8,91	8,96

Das Kalisalz ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich; es entsteht wie das Natronsalz und krystallisirt in goldgelben Nadelchen.

Das Barytsalz erhält man als krystallinischen, gelben Niederschlag mit Chlorbarium aus den Alkalisalzen; es ist in Wasser unlöslich; beim Erhitzen explodirt es heftig.

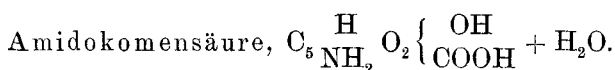
0,1865 Grm. gaben 0,0725 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 23,10 %	22,85 %

Das Kalksalz, ebenfalls in Wasser schwer löslich, entsteht auf dieselbe Weise.

Das Silbersalz bildet sich schon durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässrigen Lösung von Nitrokomensäureäther, es krystallisirt in feinen, orangegelben Nadelchen, welche sich schon in der Kälte unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzen.

Zusatz von Ammoniak bewirkt sofort eine Abscheidung von metallischem Silber. Beim Erhitzen für sich explodirt es.



Behandelt man den in Wasser suspendirten Nitrokomensäureäther mit Zinn und verdünnter Salzsäure, so geht er nach kurzer Zeit in Lösung. Nach wiederholtem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff gewinnt man ein Gemenge von Amidokomensäure und eine Verbindung derselben mit Salzsäure, letztere zersetzt sich vollständig beim Eindampfen der Flüssigkeit unter Abgabe von Salzsäure. Aus der schwarz gefärbten Lösung erhält man durch Behandeln mit eisenfreier Thierkohle die reine Amidoverbindung, welche aus der noch etwas gefärbten Lösung längere Zeit zum Auskrystallisiren braucht. Bei der Reduction tritt demnach das Aethyl des Nitrokomensäureäthers aus.

Die Analyse der über Schwefelsäure, bis zum constanten Gewicht, getrockneten Substanz ergab:

- 1) 0,415 Grm. gaben 0,5815 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1411 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,3213 Grm. gaben 0,4479 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1068 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3) 0,4228 Grm. gaben 29 Ccm. N, Temp. = 21, Bar. 749 Mm.

Berechnet.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
$\text{C}_5$	= 72 = 38,09	38,22	38,02	—
$\text{H}_7$	= 7 = 3,70	3,75	3,69	—
$\text{N}$	= 14 = 7,41	—	—	7,39
$\text{O}_2$	= 96 = 50,80	—	—	—
	189 100,00			

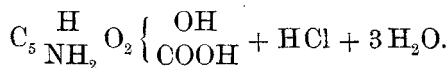
Die Amidokomensäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weissen, seideglänzenden Nadelchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei  $110^\circ$  fortgeht.

0,7079 Grm. verloren bei  $110^\circ$  0,0685 Grm. an Gewicht.

Berechnet.	Gefunden.
9,52 %	9,65 %

Die Amidoverbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in starkem Alkohol; mit wenig Eisenchlorid giebt ihre wässrige Lösung eine indigblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Roth übergeht und zuletzt verschwindet. In Aether ist die Amidoverbindung fast unlöslich.

Salzsaure Amidokomensäure,



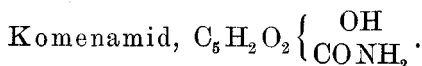
Die Amidokomensäure löst sich beim Erwärmen in starker Salzsäure auf, beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Verbindung in weissen, glimmerartigen Schuppen aus. In Berührung mit kaltem Wasser zersetzten sich die Krystalle in Salzsäure und freie Amidokomensäure. Die salzsaure Amidokomensäure enthält 3 Mol. Wasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk theilweise fortgehen, vollständig erst, zugleich mit der Salzsäure, beim Erhitzen auf 110°.

1) 0,9258 Grm. der lufttrocknen Subst. verloren bei 110° 0,3195 Grm. an Gewicht = 34,51 %. Berechn. für 1 Mol. HCl + 3 Mol. H<sub>2</sub>O 34,60 %.

2) 0,4736 Grm. gaben 22 Ccm. N, Temp. = 20°, Bar. = 756 Mm.

3) 0,5565 Grm. gaben 0,2991 Grm. ClAg.

Berechnet.			Gefunden.
C <sub>5</sub>	=	72	
N	=	14 = 5,37 %	N = 5,29 %
Cl	=	35,5 = 13,57 „	Cl = 13,31 „
H <sub>6</sub>	=	6	
O <sub>5</sub>	=	80	
3 H <sub>2</sub> O	=	54	
261,5			



Leitet man in eine ätherische Lösung von Komensäure-äther Ammoniak, so entsteht zunächst ein gelber, krystallinischer Niederschlag von dem Ammonsalz des Aethers, welcher sich aber bei längerem Einleiten in das Ammonsalz des Amids verwandelt, dasselbe ist ebenfalls in Aether unlöslich. Filtrirt man den Niederschlag ab und zersetzt ihn mit Salzsäure, so fällt das Amid als schwerer krystallinischer Niederschlag zu Boden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Amid in weissen Blättchen; siedendes Wasser bewirkt keine Zersetzung desselben, dagegen wird beim Erwärmen mit Natronlauge, unter Ammoniak-

entwicklung, Komensäure regenerirt. Das Amid ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in starkem Alkohol; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

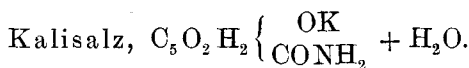
- 1) 0,4877 Grm. gaben 0,8277 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1455 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0,3289 Grm. gaben 24,8 Ccm. N, Temp. =  $8^\circ$ , Bar. = 762 Mm.

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_5$	= 72 = 46,45 %	46,29 %
$\text{H}_5$	= 5 = 3,22 „	3,32 „
$\text{O}_4$	= 64 = 41,29 „	— „
$\text{N}$	= 14 = 9,04 „	9,13 „
	<hr/> 155 100,00	

Das Komenamid ist mit der Komenaminsäure isomer.

### Salze des Komenamids.

Das Ammonsalz des Amids ist in kaltem Wasser schwer löslich; beim Stehen über Schwefelsäure zersetzt es sich unter Abgabe von Ammoniak.

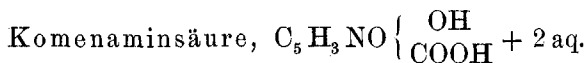


Das Kalisalz erhält man sehr schön in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Lösung des Komenamids; bei längerem Stehen scheiden sich die 1 Mol. Wasser enthaltenden Nadeln aus, welche in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol unlöslich sind.

0,426 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0,1735 Grm.  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
K	= 18,48 %	18,26 %

Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser erst beim Erhitzen über  $100^\circ$ , wobei zugleich eine Zerstörung des Salzes erfolgt.



Schon How<sup>1)</sup> glaubte beim Kochen von Komensäure mit Ammoniak einen Körper bekommen zu haben, welcher

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 80, 65.



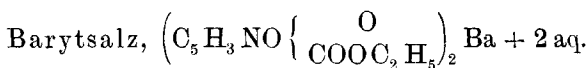
das Hydroxyl eines Carboxyls durch Amid ersetzt enthalte. Da man früher die Komensäure für zweibasisch hielt und demzufolge zwei Carboxyle darin annahm, so hielt How den Körper, welcher nach seiner Anschauung noch ein Carboxyl enthielt, für eine Aminsäure, obgleich er in den Salzen der Komenaminsäure die Fähigkeit derselben, basische Salze zu bilden, erkannt hatte. Später gelang es ihm, auf dem Wege der gewöhnlichen Aetherbildung den Aethyläther der Komenaminsäure darzustellen; er bemerkte aber nicht die Eigenschaft, dass derselbe sich mit Basen zu Salzen vereinige.

### Komenaminsäureäther.

Nach How<sup>1)</sup> stellt man den Aethyläther durch Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol, welcher die Komenaminsäure suspendirt enthält, dar. Die klare Lösung wird eingedampft und aus der zurückbleibenden salzsauren Verbindung des Aethers der Aether mit Ammoniak abgeschieden. Aus Wasser erhält man den Aether in feinen weissen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; seinen Schmelzpunkt beobachtete ich bei 205°.

0,2445 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,4248 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1215 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>8</sub>	= 96 = 47,76	47,39
H <sub>11</sub>	= 11 = 5,47	5,52
O <sub>5</sub>	= 40	—
N	= 14	—
	<hr/> 201	



Der Komenaminsäureäther löst sich mit Leichtigkeit in kaltem, wässrigem Ammoniak auf; fügt man dieser Lösung Chlorbarium zu und lässt längere Zeit stehen, so scheiden sich kleine gelbe Nadelchen des Barytsalzes mit 2 Mol. Kry-

<sup>1)</sup> Edinburgh New Philos. Journ. (New series) 1, 221. — Chemisch-pharmac. Centralbl. 1855, S. 370.

stallwasser aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem; bei 130° verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Bei längerer Berührung mit heissem Wasser wird dieses Salz unter Abspaltung von Aethyl zersetzt; in Lösung bleibt ein Barytsalz der Komenaminsäure. Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure, so scheidet sich die Komenaminsäure in weissen Blättchen aus.

1) 0,184 Grm. des über Schwefelsäure, bis zum constanten Gewicht, getrockneten Salzes gaben 0,079 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba} = 25,24\%$  Ba. Obige Formel verlangt 25,51% Ba.

2) 0,3433 Grm. verloren bei 130° 0,0235 Grm. an Gewicht = 6,84%  $\text{H}_2\text{O}$ , berechnet: 6,7%.

3) 0,1875 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,087 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba} = 27,28\%$  Ba, berechnet: 27,34% Ba.

### Einwirkung von Ammoniak auf Bromkomsensäure.

Höchst merkwürdig ist die Bildung der Komenaminsäure aus der Bromkomsensäure, welche Entstehungsweise bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Erhitzt man reine Bromkomsensäure mit starkem Ammoniak längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre bis auf 150°, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, welche das Ammoniaksalz der Komenaminsäure gelöst enthält. Beim vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure fällt die in Wasser schwer lösliche Komenaminsäure in schwarzen Krystallen aus, welche durch Behandeln mit eisenfreier Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

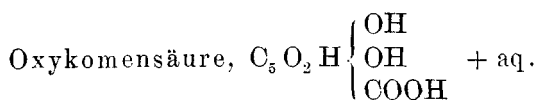
1) 0,331 Grm. gaben 0,4593 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1446 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

2) 1,3932 Grm. verloren bei 100° 0,2603 Grm. an Gewicht.

3) 0,3072 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 24 Ccm.

N, Temp. = 10°, Bar. = 754 Mm.

Berechnet.				Gefunden.		
				1.	2.	3.
$\text{C}_6$	=	72	=	37,70	37,84	—
$\text{H}_5$	=	5	=	4,71	4,85	—
N	=	14	=	9,04	—	—
$\text{O}_4$	=	64	=	—	—	9,28
2 $\text{H}_2\text{O}$	=	36	=	18,84	—	—
					18,68	—



Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Bromkomensäure Barytwasser, so erhält man einen gelben, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag von bromkomensaurem Baryt. Wird derselbe längere Zeit mit einem Ueberschuss von Barytwasser gekocht, so verwandelt er sich in das ebenfalls schwer lösliche Barytsalz der Oxykomensäure. Die Reaction verläuft wegen der Unlöslichkeit des bromkomensauren Baryts sehr langsam und erfordert tagelanges Kochen.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit Salzsäure gewinnt man nach dem Eindampfen dieser Lösung und durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol die in Alkohol leicht lösliche Oxykomensäure. Dieselbe lässt sich durch Behandeln mit Thierkohle oder durch Ueberführung in das schwer lösliche Ammonsalz leicht rein erhalten.

0,2928 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4471 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0677 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>5</sub> = 72 =	41,86	41,65
O <sub>6</sub> = 96 =	55,82	—
H <sub>4</sub> = 4 =	2,32	2,56
	<hr/> 172	

Viel einfacher stellt man sich die Oxykomensäure aus der Bromkomensäure durch Kochen mit Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure oder durch wiederholtes Eindampfen mit diesen Säuren dar.<sup>1)</sup>

Die Oxykomensäure krystallisirt aus Wasser in langen weissen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser oder in kleinen kurzen Prismen mit 1 Mol. Wasser.

#### Nadeln:

2,445 Grm. der lufttrocknen, nicht verwitterten Substanz verloren bei 110°—120° getrocknet 0,588 Grm. an Gewicht = 24,06 %; berechn. für 3 Mol. H<sub>2</sub>O 23,89 %.

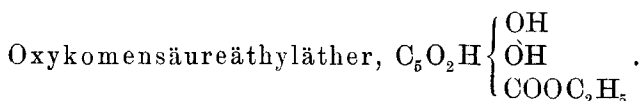
An der Luft verwittern die Nadeln sehr schnell und verlieren 2 Mol. Krystallwasser.

<sup>1)</sup> Vergl. dies. Journ. [2] 23, 439.

### Prismen:

0,6455 Grm. verloren bei 120° 0,062 Grm. an Gewicht = 9,6 %; berechnet für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 9,47 %.

Die Oxykomensäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether; ihre wässrige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung.



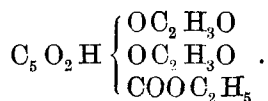
Den Oxykomensäureäther gewinnt man durch längeres Einleiten von Salzsäure in eine absolut alkoholische Lösung von Oxykomensäure. Man verdampft alsdann zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, woraus man ihn in kleinen, gut ausgebildeten Prismen erhält, die bei 204° schmelzen.

0,5408 Grm. der über Schwefelsäure, bis zum constanten Gewicht, getrockneten Substanz gaben 0,9563 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1991 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>5</sub>	= 96 = 48,00	48,22
O <sub>5</sub>	= 96 = 48,00	—
H <sub>5</sub>	= 8 = 4,00	4,09
	<hr/> 200	

Der Oxykomensäureäther löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem Wasser; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

### Diacetyloxykomensäureäthyläther,



Die Acetylverbindung des Oxykomensäureäthers lässt sich leicht durch Erhitzen des letzteren mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bis auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Man erhält eine klare Lösung, aus welcher die Acetylverbindung nach dem Verdampfen des Essigsäureanhydrids zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren

aus absolutem Alkohol erhält man den Acetyläther in kleinen weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen.

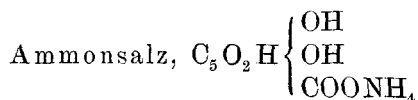
0,478 Grm. gaben 0,8854 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1847 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet.				Gefunden.
Mono-		Di-		
acetyloxykomensäureäther.				
C <sub>10</sub> = 49,59	C <sub>12</sub> = 144	= 50,70		50,52
O <sub>7</sub> = 46,28	O <sub>8</sub> = 128	= 45,07		—
H <sub>10</sub> = 4,13	H <sub>12</sub> = 12	= 4,23		4,29

Der Diacetyloxykomensäureäther ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in heissem; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei längerer Berührung mit kaltem Wasser zersetzt er sich in Essigsäure und Oxykomensäureäther.

#### Salze der Oxykomensäure.

Die Oxykomensäure ist eine einbasische Dioxysäure; sie besitzt aber drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome; ihre basischen Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind gelb gefärbt. Das Silbersalz schwärzt und zersetzt sich schon in der Kälte.

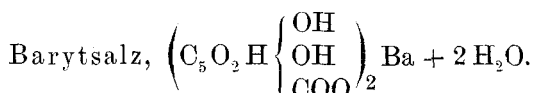


Das Ammonsalz erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Oxykomensäure, wobei man einen Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden hat, in Gestalt kleiner weisser, nadelförmiger Krystalle, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

- 1) 0,4201 Grm. gaben 0,5865 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1425 Grm. H<sub>2</sub>O.
- 2) 0,4942 Grm. gaben 29,8 Ccm. N. Temp. = 8°, Bar. = 762 Mm.

Berechnet.				Gefunden.	
				1.	2.
C <sub>6</sub>	= 72	= 38,09		38,03	—
O <sub>6</sub>	= 96	= 50,79		—	—
H <sub>7</sub>	= 7	= 3,71		3,79	—
N	= 14	= 7,41		—	7,30
	189	100,00			

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes reagirt sauer; mit Eisenchlorid giebt dieselbe eine blaue Färbung. Die Schwerlöslichkeit des Ammonsalzes in kaltem Wasser macht es zur Reinigung der Oxykomensäure sehr geeignet. In Ammoniak ist das Salz leicht löslich.



Dieses, dem sauren Ammonsalz correspondirende Barytsalz erhält man auf Zusatz von Chlorbarium zu einer wässrigen Lösung von Oxykomensäure. Bei längerem Stehen scheiden sich dicke, kurze Prismen aus, welche in Wasser ganz unlöslich sind.

1) 0,479 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2165 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

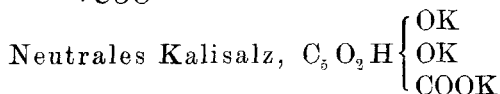
2) 0,6705 Grm. gaben 0,3025 Grm.  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
Ba =	26,51 %	26,55	26,53

Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 170° weggeht, wobei das Salz vollständig zerstört wird.

Setzt man zu einer stark ammoniakalischen, wässrigen Lösung von Oxykomensäure Chlorbarium, so erhält man das neutrale Barytsalz der Oxykomensäure als gelben, amorphen Niederschlag, welcher schwierig ganz rein zu bekommen ist. Die Analysen von verschiedenen Fällungen gaben folgende Resultate: 51,17 % Ba; 52,23 % Ba; 50,6 % Ba; die Verbin-

dung  $\left( \text{C}_5\text{O}_2\text{H} \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{COO} \end{Bmatrix} \right)_2 \text{Ba}_3$  enthält 54,87 % Ba.

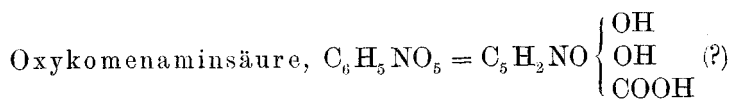


Mit weniger Schwierigkeiten ist die Darstellung des neutralen Kalisalzes verbunden. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Oxykomensäure alkoholisches Kali, so erhält man zunächst einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus kleinen Würfeln besteht. Derselbe ver-

wandelt sich auf Zusatz von mehr Kali (bis zur alkalischen Reaction) in einen schweren gelben Niederschlag; in demselben sind sämmtliche drei Wasserstoffatome der Oxykomsäure durch Kalium ersetzt.

0,255 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,231 Grm.  $\text{SO}_4\text{K}_2 = 40,59\%$  K; obige Formel verlangt  $40,63\%$  K.

Dieses Kalisalz ist in Alkohol ganz unlöslich, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.



Das merkwürdige Verhalten der Komensäure zu Ammoniak veranlasste mich, auch das Verhalten der Oxykomsäure zu Ammoniak zu untersuchen.

Beim Kochen mit Ammoniak erleidet die Oxykomsäure keine Veränderung; erhitzt man aber Oxykomsäure mit starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf  $150^0$ — $160^0$ , so erhält man eine schwach gefärbte Lösung, welche das Ammonsalz der Komaminsäure entsprechenden Oxykomenaminsäure enthält. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die in kaltem Wasser schwer lösliche Oxykomenaminsäure in braunen Krystallen aus, aus denen durch Behandeln mit Thierkohle kleine weisse Nadeln erhalten werden, die aber durch den beim Umkrystallisiren auftretenden rothen Farbstoff immer etwas röthlich gefärbt sind. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches bei  $110^0$  fortgeht.

1) 0,2875 Grm. der bei  $110^0$  getrockneten Substanz gaben 0,444 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0795 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

2) 0,528 Grm. gaben 38 Ccm. N, Temp.  $21^0$ , Bar. = 754 Mm.

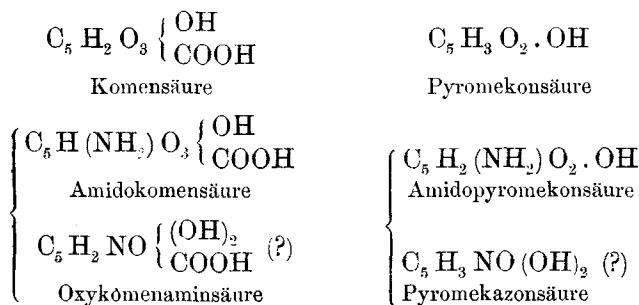
3) 1,036 Grm. verloren 0,0965 Grm. an Gewicht.

Berechnet.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
$\text{C}_6$	= 72 = 42,10	42,12	—	—
$\text{O}_5$	= 80 = —	—	—	—
$\text{H}_5$	= 5 = 2,92	3,08	—	—
N	= 14 = 8,18	—	8,13	—
	171			
$\text{H}_2\text{O}$	= 9,52	—	—	9,31

Die Oxykamenaminsäure ist mit der Amidokomensäure isomer, besitzt aber ganz andere Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen, gut ausgebildeten Nadeln, die von den feinen, seideglänzenden Nadeln der Amidokomensäure wesentlich verschieden sind. In der wässrigen Lösung derselben erzeugen Chlorbarium und Ammoniak kornblumenblaue Fällungen; in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali versetzt, scheidet sie blaue Flocken aus, die sich in Wasser unter Entfärbung lösen. Die Oxykamenaminsäure löst sich leicht in Säuren, vermag aber mit denselben keine krystallisirbaren Salze zu bilden; aus Salzsäure krystallisirt die reine Oxykamenaminsäure wieder aus. Durch diese Eigenschaft und durch die blauen Metallfällungen unterscheidet sie sich wesentlich von der isomeren Amidokomensäure.

Alkohol löst sie nur wenig, Aether fast gar nicht. Mit salpetersaurem Silber giebt sie einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit schwärzt. Mit Eisenchlorid erzeugt sie dieselbe indigblaue Färbung, wie die Amidokomensäure.

Die Oxykamenaminsäure steht ohne Zweifel zur Amidokomensäure in derselben Beziehung, wie die Pyromekazonsäure<sup>1)</sup> zur Amidopyromekonsäure.



Dass die Oxykamenaminsäure und ebenso die Kamenaminsäure Analoga der Pyromekazonsäure sind, kann wohl keinem Zweifel unterliegen; ihre Beziehungen zur Komen-

<sup>1)</sup> Ost, dies. Journ. [2] 19, 177.



säure und Pyromekonsäure, insbesondere die Function des Stickstoffatoms, sind indessen noch zu ermitteln. Die Annahme von zwei Hydroxylen in der Pyromekazonsäure würde ihre Beziehungen zum chinonartigen Pyromekazon,  $C_5H_3NO_3$ , am einfachsten erklären.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Komensäure.

In Anbetracht des merkwürdigen Charakters des Hydroxyls der Komensäure schien es höchst interessant, das Verhalten desselben gegen Reductionsmittel zu untersuchen. Fein gepulverte Komensäure wurde mit der zur Reduction nöthigen Menge Jodwasserstoffsäure, deren Siedepunkt bei  $127^\circ$  lag, längere Zeit am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit begann an den kälteren Theilen innerhalb des Kühlers eine geringe Jodausscheidung, 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 überzudestilliren, wobei nur sehr geringe Mengen Jod übergingen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde abgedampft, und der schwarze, schmierige Rückstand untersucht; derselbe enthielt den grössten Theil der angewandten Komensäure. Bei einem zweiten Versuche wurde doppelt so viel Jodwasserstoffsäure, als zur Reduction nöthig, angewandt und in ganz derselben Weise verfahren. Nachdem die Jodwasserstoffsäure und das in grossen Mengen ausgeschiedene Jod entfernt war, blieb ein schwarzer, schmieriger Rückstand zurück, welcher mit Eisenchlorid keine Färbung gab; derselbe enthielt Oxalsäure.

Ueber die Constitution der Komensäure ist durch diese Arbeit nur so viel ermittelt, dass sie zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, dass ferner der saure Charakter derselben durch ein Carboxyl und ein Hydroxyl bedingt wird, da ich durch Aetherificiren nur ein Alkoholradical und mittelst Essigsäureanhydrid nur ein Acetylradical einführen konnte. — Nur ein Wasserstoffatom liess sich durch Nitryl ersetzen.

Hoffentlich ist es mir gelungen, durch die dargestellten Verbindungen Einiges zur Ermittlung des chemischen Charakters der Komensäure beigetragen zu haben, was für spätere Untersuchungen dieses merkwürdigen Körpers nicht ganz ohne Interesse sein wird.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im Juli 1881.

---

## Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie;<sup>1)</sup>

von

Otto Pettersson.

### VI. Thermische und volumetrische Untersuchung des Ameisensäure- und Essigsäurehydrates.

(Tafel I u. II.)

Die neuen experimentellen Methoden, um die Wärmetönung und die Volumveränderung der Körper bei ihrem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand zu bestimmen (siehe Abschnitt IV und V, S. 151 ff.), geben uns ein Mittel, das Verhalten vieler Körper aus der organischen und anorganischen Chemie beim Schmelzen und Erstarren zu untersuchen.

In den ersten Gliedern der Fettsäurereihe, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, glaubten wir den sichersten Ausgangspunkt für unsere Untersuchung zu finden, weil diese Säuren — nach unserer Vorstellung — wohl zu den gründlichst untersuchten Körpern der organischen Chemie gehören. Da die physikalische Untersuchung dieser Körper so oft wiederholt worden ist, dürfte man erwarten, dass die physikalischen Constanten der Säurehydrate, wie z. B. Schmelz- und Siedepunkte, spec. Gewichte, Ausdehnung u. s. w. längst endgültig festgestellt wären. Das ist aber nicht der Fall. In der Literatur, besonders in den Lehr-

---

<sup>1)</sup> Vergl. diesen Band, S. 129 ff.