

wozu bisher mehrtägiges Arbeiten erforderlich war. Immerhin kann die Methode, da sie kleine Ausbeuten liefert, vorläufig nur für das Phenylsulfhydrat resp. für solche Mercaptane empfohlen sein, deren Kostbarkeit nicht durch den Werth des Alkoholradikals, sondern durch die grosse Mühe, die die Bereitung erfordert, bedingt war.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

480. Edgar Odernheimer: Verhalten der Mekonsäure, Komensäure und Pyromekonsäure gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 15. August.)

Die nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen, konnte aber nicht in dessen Laboratorium ausgeführt werden, da ich sogleich nach Beginn derselben von Zürich nach Wiesbaden überzusiedeln genöthigt war.

Nachdem die Hydroxylaminreaktion schon in vielen Fällen erfolgreich zur Entscheidung von Constitutionsfragen angewandt worden war, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer, auch die Mekonsäure in dieser Beziehung einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, um zu sehen, ob dieselbe als Ketonsäure aufzufassen sei oder nicht.

Die Pyromekonsäure insbesondere bot ein erhöhtes Interesse, da ich die mit derselben isomere Säure, die Brenzschleimsäure, schon früher hinsichtlich ihres Verhaltens gegen dieses Reagens untersucht hatte ¹⁾

Es zeigte sich nun, dass die Mekonsäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf Hydroxylamin einwirkt, was schon kurz mitgetheilt ²⁾ wurde, während die Komensäure und Pyromekonsäure vollständig intact blieben.

Isonitrosoderivat der Mekonsäure, $C_7H_4O_6::=NOH$.

5 g reine Mekonsäure ³⁾ wurden in alkoholischer Lösung mit einer für 2 Moleküle berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in wässriger Auflösung zusammengebracht, wobei, falls die Lösung nicht zu

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2991.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061.

³⁾ Dieselbe war von Kahlbaum bezogen und wurde, da sie einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigte, nochmals durch Umkrystallisiren gereinigt.

verdünnt ist, sogleich eine Trübung der Flüssigkeit eintritt; nach kurzer Zeit scheidet sich ein flockiger, weisser, manchmal auch schwach rosa gefärbter Niederschlag aus, der sich bald so vermehrt, dass der ganze Inhalt des Kölbchens zu einem körnigen Krystallbrei erstarrt. Um sicher zu sein, dass die Reaktion vollendet war, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde am Rückflusskühler erwärmt, der Niederschlag dann nach dem Erkalten mit der Saugpumpe abfiltrirt, und, da sich die Verbindung in Wasser leicht löst, mit Alkohol ausgewaschen, um jede Spur von Hydroxylamin zu entfernen. Schliesslich wurde der Niederschlag auf einer Thonplatte abgepresst und getrocknet.

Da der Körper in grösseren Massen immer noch einen geringen röthlichen Schimmer zeigte, wurde er nochmals aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, wobei man jedoch längeres und zu starkes Erwärmen vermeiden muss, da sich die Flüssigkeit hierdurch bräunt und die Krystalle nicht weiss erhalten werden. Auch schon bei längerem Liegen an der Luft in feuchtem Zustande fangen die Krystalle an sich zu färben, während dieselben trocken ganz unverändert bleiben.

Aus wässriger Lösung krystallisirt, stellt die Verbindung farblose, rosettenförmig gruppirte, kleine Nadelchen dar, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform dagegen nur schwer und in Ligroïn unlöslich sind.

Da die Mekonsäure 2 Sauerstoffatome enthält, über deren Bindung nichts bekannt ist, und die möglicherweise Carbonylsauerstoffe hätten sein können, so war die für diese erforderliche Menge salzsaures Hydroxylamin in geringem Ueberschusse angewendet worden.

Die Stickstoffbestimmung zeigte indessen, dass nur ein Sauerstoff in Reaktion getreten war und der neue Körper daher eine Monoisnitroverbindung darstellte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2027 g Substanz gaben 0.2670 g Kohlensäure, entsprechend 0.0728 g Kohlenstoff, und 0.0666 g Wasser, entsprechend 0.0074 g Wasserstoff.

II. Stickstoffbestimmung:

0.2100 g Substanz lieferten 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 730.5 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_7H_5O_7N + H_2O$	Gefunden
C	36.05	35.91 pCt.
H	3.00	3.65 »
N	6.01	6.45 »

Die Reaktion verläuft demnach nach der Gleichung:



Die Mekonsäure ist daher vielleicht in die Reihe der Ketonsäuren aufzunehmen:



Die Verbindung enthält wie die Mekonsäure ein Molekül Krystallwasser, dessen Bestimmung indessen nur mit der grössten Sorgfalt ausführbar ist, da sich die Säure schon bei ziemlich niedriger Temperatur zu zersetzen anfängt. Die chlorcalciumtrockene Substanz wurde bei 100° C. bis zum constanten Gewichte erhitzt, wobei der Körper noch vollständig unverändert weiss bleibt. Ueberschreitet man jedoch diese Temperatur, so findet unter zunehmender Bräunung eine fortwährende Gewichtsabnahme statt.

Wasserbestimmung:

- I. 0.7151 g Substanz gaben bei 100° C. 0.0540 g Wasser ab.
 II. 0.2511 g Substanz gaben bei 100° C. 0.0201 g Wasser ab.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	7.72	7.55	8.00 pCt.

Die Säure hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt und ist nicht destillirbar. Beim Erhitzen zersetzt sie sich plötzlich ohne vorheriges Schmelzen unter zischendem Geräusche und heftiger Gasentwicklung vollständig. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 190°.

In Ammoniak ist sie schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe löslich, in Natronlauge dagegen nur schwer, und wird durch Säuren aus dieser Lösung nicht wieder ausgefällt.

Die freie Säure sowohl wie ihre Salze geben auch noch in sehr verdünnter Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid dieselbe charakteristische Rothfärbung wie die Mekonsäure. Lässt man eine nicht zu verdünnte, mit wenig Eisenchlorid versetzte Lösung der Säure einige Zeit stehen, so scheiden sich dunkelroth gefärbte Kryställchen aus, die sich in Ammoniak leicht auflösen.

Die wässrige Lösung der Säure, welche stark sauer reagirt, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch Fehling'sche Lösung. Mit rauchender Salzsäure, worin sich der Körper leicht löst, gekocht, spaltet er mit Leichtigkeit Hydroxylamin ab.

Durch Salpetersäure wird die Isonitrososäure noch leichter wie die Mekonsäure unter Entwicklung von Kohlensäure vollständig zerstört.

Nachdem diese Arbeit soweit beendigt war, erhielt ich Kenntniss von der Untersuchung Ost's über die »Einwirkung von Hydroxylamin und von Aethylamin auf Komansäure«¹⁾, worin dieser Forscher durch

¹⁾ Journ. für pr. Chemie.

die leichte Reducirbarkeit des Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf Komansäure zu β -Oxypicolinsäure und durch die Thatsache, dass diese scheinbare Oximidoverbindung, mit Salzsäure gekocht, kein Hydroxylamin abspaltet, zur Ueberzeugung gelangt, dass dieser Körper keine Isonitrosokomansäure, sondern vielmehr eine Dioxypyridincarbonsäure sei und das Hydroxylamin sich hier ähnlich wie Ammoniak verhalten habe.

Ein gleiches abweichendes Verhalten dieses Reagenses demnach auch bei der Einwirkung auf die Mekonsäure anzunehmen und das Reaktionsprodukt als eine Pyridinverbindung von gleicher empirischer Zusammensetzung aufzufassen, scheint indessen bei diesem Körper nicht am Platze zu sein, da derselbe, wie schon erwähnt, so überaus leicht Hydroxylamin abspaltet.

Einen Versuch zur Reduktion der neuen Säure habe ich indessen noch nicht unternommen und will auch in dieser Beziehung nicht weiter vorgehen, da ich Hrn. Prof. Dr. Ost in dessen seit langem und mit so ausserordentlichem Erfolge bearbeitetes Gebiet nicht eingreifen möchte.

Zur näheren Charakterisirung der Verbindung wurden verschiedene Salze dargestellt und analysirt. Dieselben zeigen in ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Salzen der Mekonsäure.

Gelbes Silbersalz.

Neutralisirt man die Säure genau mit Ammoniak und setzt neutrales salpetersaures Silberoxyd hinzu, so fällt ein schön citronengelber Niederschlag aus, wobei die Flüssigkeit eine schwach saure Reaktion annimmt. Schon nach kurzer Zeit jedoch wird das auf diese Weise gewonnene Silbersalz schmutziggrün und beginnt sich unter schwacher Gasentwicklung zu zersetzen. Hierin weicht es von dem entsprechenden Salze der Mekonsäure ab ¹⁾. Nimmt man einen Ueberschuss von Ammoniak, so färbt sich der Niederschlag momentan dunkel und es scheidet sich Silber aus, das sich an der Gefässwandung als Spiegel ansetzt. Da sich diese Salze zu rasch zersetzen, wurde das

weisse Silbersalz

dargestellt und analysirt, welches man erhält, indem man die kalte, wässrige Lösung der Säure direkt mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Der erste Tropfen des Fällungsmittels bewirkt in der Regel anfangs einen gelben Niederschlag, der sich aber bei weiterem Zusatz

¹⁾ Liebig's Ann. B. 26, 114.

rasch in einen weissen verwandelt. Dasselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.0896 g Substanz lieferten 0.0573 g Chlorsilber, entsprechend 0.0431 g Silber.

Ber. für $C_7H_3O_7NaAg_2 + 1H_2O$	Gefunden
Ag 48.32	48.10 pCt.
H ₂ O 4.02	3.57 »

Die Substanz verlor das Wasser bei 120—130° C.

Das Salz ist in kaltem und warmem Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich. Gegen Licht ist dasselbe, namentlich in trockenem Zustande, ziemlich unempfindlich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es unter heftigem Funkensprühen.

Fällt man die heisse Lösung der Isonitrososäure mit Silbernitrat, so erhält man dagegen ebenfalls einen gelben Niederschlag, welcher wahrscheinlich mit dem aus neutraler Lösung erhaltenen identisch ist.

Calciumsalze:

1. Calciumsalz aus neutraler Lösung, $C_7H_3O_7NCa + 4H_2O$.

Dieses Salz erhält man, indem man zu der mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure Chlorcalcium zusetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Lässt man diesen schwach gelblich gefärbten, flockigen Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, so wird er krystallinisch und es bilden sich kreuzweis verwachsene, dünne, durchsichtige Krystallblättchen.

0.0692 g Substanz gaben 0.0213 g Calciumoxyd, entsprechend 0.0152 g Calcium.

0.0807 g Substanz gaben 0.01584 g Wasser.

Ber. für $C_7H_3O_7NCa + 4H_2O$	Gefunden
Ca 22.03	21.84 pCt.
H ₂ O 19.83	19.62 »

2. Calciumsalz aus saurer Lösung mit Chlorcalcium gefällt, $(C_7H_3O_7N)_2Ca + 2H_2O$.

Es entsteht direkt, wenn man zu der nicht zu verdünnten Lösung der Isonitrososäure einige Tropfen einer concentrirten Chlorcalciumlösung bringt und kurze Zeit stehen lässt. So dargestellt bildet dasselbe wohl ausgebildete Krystallnadelchen von blendend weisser Farbe und lebhaftem Glanze. Beide Salze, sowohl das neutrale als auch das saure, sind in Wasser schwer, in Alkohol dagegen ganz unlöslich. Salzsäure löst dieselben leicht. Beim Erhitzen werden sie erst citronengelb, erglühen dann plötzlich durch die ganze Masse und verbrennen lebhaft. Ein Schmelzen findet vorher nicht statt.

Analyse:

0.1068 g Substanz lieferten 0.0210 g Calciumoxyd, entsprechend 0.0150 g Calcium.

0.1307 g Substanz lieferten 0.0168 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_3O_7N)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden
Ca	13.84	14.04 pCt.
H ₂ O	12.45	12.85 »

Natriumsalz, $(C_7H_3O_7N)Na_2$, erhalten durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge, wird mit Alkohol, worin es unlöslich ist, gewaschen und darauf umkrystallisirt.

0.1681 g Substanz ergaben 0.0942 Natriumsulfat, entsprechend 0.0300 Natrium.

	Berechnet	Gefunden
Na	17.76	17.85 pCt.

Das Natriumsalz ist wasserfrei, denn es gab bis 130° erhitzt, kein Wasser ab. Bei höherem Erwärmen beginnt es sich zuersetzen, wobei Bräunung eintritt.

Ein grünes Natriumsalz

kann man erhalten dadurch, dass man zu der Lösung der Isonitrososäure einen Ueberschuss an Natronlauge zufügt. Setzt man dann zu dieser Mischung absoluten Alkohol, so verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in eine schön hellgrüne, zusammenhängende, glasartige Masse, welche das Gefäß so erfüllt, dass man es ohne etwas zu verschütten umkehren kann.

Dieses Natriumsalz wurde jedoch, da es sich nur schlecht auswaschen liess, nicht analysirt.

Beim Trocknen schrumpft es ausserordentlich zusammen zu einem nur schwach gefärbten Pulver.

Baryumsalz, $(C_7O_7H_3N)Ba + 10H_2O$.

Auf die übliche Weise durch Neutralisation der Säure mit kohlen-saurem Baryt erhält man ein Baryumsalz, welches sich beim langsamen Erkalten aus der Lösung in schwach gelblich gefärbten Krystallschüppchen absetzt, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und in warmem nur schwer löslich sind. Es wurde jedoch dieses Baryumsalz nicht analysirt, sondern das aus einer mit Ammoniak neutralisirten und mit Chlorbaryum gefällten Lösung erhaltene. Dieses ist ein Niederschlag von gelblich weisser Farbe.

Nach einigem Stehen wird auch dieses Salz wie das Calciumsalz krystallinisch, indem sich die voluminösen Flocken in federförmige, concentrisch gruppierte Krystallnadeln verwandeln. Manchmal fällt es

auch gleich in schweren Krystallkörnern aus. In kaltem Wasser ist das Baryumsalz zwar schwer, aber doch merklich löslich, weniger in Alkohol. Der Niederschlag wurde daher mit Alkohol ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Mit Chlorbaryum in saurer Lösung erhält man keine Fällung.

Das getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen:

I. 0.18368 g Substanz gaben 0.1283 g Baryumsulfat, gleich 0.07543 g Baryum.

II. 0.1652 g Substanz gaben 0.1172 g Baryumsulfat, gleich 0.06891 g Baryum.

III. 0.2436 g Substanz gaben bei 150° C. 0.06478 g Wasser ab.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_7O_7H_3N)Ba + 10H_2O$	I.	II.
Ba	41.20	41.06	41.71 pCt.
H ₂ O	27.06	26.59	»

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verhält es sich ähnlich wie die anderen Salze.

Mit essigsäurem Bleioxyd erhält man wie bei der Mekonsäure direkt eine Fällung eines Bleisalzes, das auch in seinem Ansehen und der Löslichkeit dem von Robiquet¹⁾ dargestellten meconsauren Bleioxyd gleicht.

Pyromekonsäure und Komensäure gegen Hydroxylamin.

Von diesen beiden Säuren gelang es mir nicht ein Einwirkungsprodukt mit Hydroxylamin zu erzielen. Bei 2 Tage lang fortgesetztem Erhitzen der beiden Säuren in wässriger Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins konnten dieselben unverändert wieder gewonnen werden. Auch das Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre hatte dasselbe negative Resultat. Die Komensäure hatte sich bei einer Temperatur von 110° fast vollständig zersetzt. Die Röhre zeigte einen sehr starken Druck und der Inhalt hatte sich dunkel gefärbt. Die Pyromekonsäure war nach den Angaben Ihlée's²⁾ dargestellt worden.

Schon vor längerer Zeit hatte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. v. Meyer auch die

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure studirt, aber die Veröffentlichung durch vorstehende Untersuchung in Anspruch genommen, hinausgeschoben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 51, 231.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 31.

Vor kurzer Zeit ist über dasselbe Thema eine Arbeit von W. H. Perkin (junior) und C. Bernhart¹⁾ erschienen, und kann ich nur die Resultate dieser Herren bestätigen.

Stickstoffbestimmung:

0.1001 g Substanz lieferten 10.02 ccm Stickstoff bei 21° C. und 753.6 mm Barometerstand.

Ber. für $C_7H_8O_3 : C : NOH$	Gefunden
N 7.65	7.89 pCt.

Das Produkt, welches ich erhalten hatte, war übrigens zunächst stark verunreinigt und es war sehr schwer daraus einen vollständig reinen Körper zu erhalten. Am besten gelang dies noch durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, worin die Säure schwer löslich ist. Kochen mit Thierkohle führte nicht zum Ziele. In unreinem Zustande schmilzt die Säure schon unter siedendem Wasser. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der alkoholischen Lösung der Säure einen weissen, sich aber bald bräunenden flockigen Niederschlag. Ein Baryumsalz erhielt ich durch Fällen der neutralen Lösung der Säure mit Chlorbaryum. Der entstehende weisse Niederschlag ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich, ebenso in Alkohol.

481. Willibald Gebhardt: Zur Geschichte der secundären Amine. I.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLX.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die zur Darstellung von Harnstoffen resp. Thioharnstoffen aus primären Aminen angewandten Methoden: Einwirkung von Kohlenoxychlorid, Cyansäure und Isocyansäureäthern einerseits, Schwefelkohlenstoff, Rhodanwasserstoffsäure und Senfölen andererseits, haben bei den secundären Aminen mit Ausnahme der ersteren nur vereinzelte Anwendung gefunden. Michler studirte in Gemeinschaft mit Zimmermann, Escherich u. A.²⁾ die Einwirkung des Phosgens auf secundäre Amine. Ferner hat Wurtz³⁾ den Triäthylharnstoff aus

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1522.

²⁾ Michler, diese Berichte VIII, 1664; IX, 396; IX, 710; Michler und Zimmermann diese Berichte XII, 1165; Michler und Escherich, diese Berichte XII, 1164; Kaufmann, diese Berichte XIV, 2185.

³⁾ Wurtz, Repert. chimie pure 1862, 4, 199.