

Die Säure ist in den gebräuchlichen Solvenzien sehr leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin, das sie in der Kälte nicht merklich aufnimmt. Durch Behandeln mit siedendem Wasser wird sie schnell zersetzt, was sich durch die Färbungsreaktion mit Eisenchlorid feststellen läßt.

Everninsäure, $\text{H}_3\text{C.O(4).C}_6\text{H}_2\text{(OH)(2).(CH}_3\text{)(6).COOH(1)}$.

4.8 g Carbomethoxy-everninaldehyd werden mit 60 ccm (3 Mol.) *n*-Natronlauge übergossen und $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Alsdann säuert man die schwach gefärbte Lösung mit Salzsäure an und krystallisiert den entstandenen voluminösen Niederschlag aus verdünntem Aceton zu schönen, glänzenden Nadeln um. Die Ausbeute beträgt 3.3 g an reinem Produkt, was ungefähr 90% der Theorie entspricht. Die Substanz deckt sich in ihren Eigenschaften vollständig mit der von E. Fischer und K. Hoesch¹⁾ dargestellten α -Methyläther-orsellinsäure, für welche die Identität mit der natürlich vorkommenden Everninsäure als erwiesen angesehen werden kann.

0.1340 g Sbst.: 0.2923 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 59.31, H 5.54.

Gef. » 59.49, » 5.71.

106. Emil Fischer und Fritz Brauns: Über Furoyl-ameisensäure und Furyl-glykolsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. März 1913.)

Die Brenzschleimsäure ist der Benzoesäure nicht allein in den äußeren Eigenschaften, sondern auch in den Verwandlungen des Carboxyls sehr ähnlich. Man durfte deshalb erwarten, daß sie sich wie jene über Chlorid und Cyanid in die zugehörige Ketosäure, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O.CO.COOH}$ verwandeln lassen würde. Da wir diese für andere Zwecke nötig hatten, so haben wir sie nach der allgemeinen Methode von L. Claisen dargestellt. Das längst bekannte Chlorid der Brenzschleimsäure wird nämlich durch Behandeln mit Blausäure und Pyridin in das Furoyl-cyanid, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O.CO.CN}$, übergeführt, und dieses läßt sich leicht durch konzentrierte Salzsäure in die zugehörige Säure, die Furoyl-ameisensäure, verwandeln. Letztere zeigt auch

¹⁾ a. a. O.

in ihren äußeren Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit der von Claisen entdeckten Benzoyl-ameisensäure¹⁾. Sie liefert ein charakteristisches Phenylhydrazon und wird durch Natriumamalgam zur Furyl-glykolsäure, $C_4H_5O \cdot CH(OH) \cdot COOH$, reduziert.

Cyanid der Brenzschleimsäure. (Furoyl-cyanid.)

38 g Brenzschleimsäure-chlorid (aus Brenzschleimsäure und Thionylchlorid bereitet) werden in 200 ccm reinem trockenem Äther gelöst, mit 10 g wasserfreier Blausäure versetzt und zu der durch Eis gekühlten Lösung 30 g Pyridin tropfenweise zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich beim Zutritt des Pyridins, färbt sich gelb und scheidet bald Krystalle von salzsaurem Pyridin ab. Nach beendigtem Zusatz des Pyridins läßt man noch eine halbe Stunde stehen, gießt dann die ätherische Lösung vom Niederschlag ab, schüttelt sie zur Entfernung von überschüssigem Pyridin zweimal mit stark verdünnter Salzsäure, zum Schluß noch einmal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther unter vermindertem Druck. Das zurückbleibende gelbbraune Öl, welches bei niedriger Temperatur erstarrt, wird sofort bei geringem Druck destilliert. Bei 0.15 mm ging gegen 32° eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallisierte. Diese kleinkrystallinische Masse verwandelte sich nach kurzer Zeit in schöne, große, wasserhelle, meist sechseckige Tafeln, die stark lichtbrechend waren. Ausbeute 21 g = 60% der Theorie. Im Destillationskolben blieb eine schwerer flüchtige, dunkle, in der Kälte krystallinisch erstarrende Substanz. Durch Auskochen mit Ligroin ließ sich daraus in ziemlich großer Menge (6 g) reines Brenzschleimsäure-anhydrid isolieren, das durch den Schmelzpunkt und die Verwandlung in Brenzschleimsäure identifiziert wurde. Zu seiner Entstehung aus dem Brenzschleimsäure-chlorid oder Cyanid ist Wasser nötig, das wahrscheinlich aus den verwandten Materialien herstammte. Die oben erwähnten großen Krystalle des Brenzschleimsäure-cyanids wurden von geringer Menge anhaftender Flüssigkeit durch Abtupfen mit Fließpapier befreit und für die Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet:

0.1404 g Sbst : 0.3053 g CO_2 , 0.0312 g H_2O . — 0.1237 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 764 mm).

$C_6H_5O_2N$ (121.03). Ber. C 59.49, H 2.50, N 11.58.

Gef. » 59.31, » 2.49, » 11.57.

Das Cyanid schmilzt bei 25° zu einem stark lichtbrechenden Öl. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform

¹⁾ B. 10, 430 [1877].

und Benzol. In warmem Ligroin löst es sich in reichlicher Menge, krystallisiert aber bei guter Abkühlung rasch wieder aus, in warmem Wasser ist es recht schwer löslich. Von verdünnter Natronlauge wird es rasch mit gelber Farbe gelöst und größtentheils in Brenzschleimsäure verwandelt. Beim wochen- oder monatelangen Aufbewahren, auch in zugeschmolzenen Glasgefäßen, färbt es sich dunkel. Viel rascher geht diese Veränderung beim unreinen Präparat vor sich. Beim Stehen einer feuchten ätherischen Lösung im offenen Gefäß war das Cyanid nach 14 Tagen verschwunden und die gebildeten schwarzgrünen Krystalle bestanden zum größten Teil aus Brenzschleimsäure.

Furoyl-ameisensäure, $C_4H_3O.CO.CO.OH$.

15 g Furoylcyanid werden in 100 g Salzsäure (spez. Gew. 1.19) durch Schütteln gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Lösung färbt sich dabei rotbraun und scheidet viel Ammoniumchlorid ab. Man verdünnt mit 100 ccm Wasser und extrahiert wiederholt mit Äther. Beim Verdampfen bleibt die Säure als schwach gelbbraunes Pulver zurück. Da sie wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nur langsam ausgeäthert wird, so kann man, um den Rest noch zu gewinnen, die salzsaure Lösung unter 15–20 mm Druck zur Trockne verdampfen und den braunen Rückstand nochmals ausäthern. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 13 g oder 75 % der Theorie. Zur Reinigung wurde die Säure in Essigäther mit Tierkohle gekocht, das Filtrat mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt. Sie fiel dabei in farblosen, sehr feinen, mikroskopischen Nadelchen aus. Beim langsamen Verdunsten erhielt man ziemlich große, vielfach warzenförmig verwachsene Nadeln. Für die Analyse war im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1387 g Sbst.: 0.2620 g CO_2 , 0.0343 g H_2O .

$C_5H_4O_4$ (140.03). Ber. C 51.42, H 2.88.

Gef. » 51.52, » 2.77.

Die Furoyl-ameisensäure beginnt gegen 89° zu sintern und schmilzt bei 94 – 95° . Sie ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagiert und schmeckt stark sauer. Auch in Äther ist sie ziemlich leicht löslich. In warmem Benzol und Toluol löst sie sich leicht und krystallisiert daraus beim Erkalten. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich zum größeren Teil. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung gibt mit Silbernitrat einen farblosen Niederschlag (nicht krystallinisch), der sich in der Wärme leicht löst. Beim Erwärmen tritt rasch Schwärzung und Bildung eines Silberspiegels ein.

Furoyl-ameisensäure-phenylhydrazon.

Es entsteht unter denselben Bedingungen wie das Hydrazon der Benzoylameisensäure und hat auch ganz ähnliche Eigenschaften. Man bringt eine etwa 3-prozentige wäßrige Lösung der Furoyl-ameisensäure mit einem kleinen Überschuß von salzsaurem Phenylhydrazin ebenfalls gelöst in kaltem Wasser zusammen. Das Gemisch färbt sich gelb und nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazon in gelben Flocken aus. Nach einer Stunde wird abfiltriert und aus warmem Benzol umkrystallisiert, wobei es gelbe, meist büschelförmig angeordnete Nadeln bildet. Ausbeute 90 % der Theorie.

0.1320 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₂H₁₀O₃N₂ (230.1). Ber. C 62.58, H 4.38, N 12.18.

Gef. » 62.44, » 4.41, » 12.13.

Das Hydrazon hat keinen scharfen Schmelzpunkt, es fängt bei 140° an, sich dunkel zu färben und schmilzt unter Gasentwicklung und Braunfärbung gegen 154° (korr. 155°). Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Aceton, ebenso in warmem Benzol und Chloroform, aus diesem scheidet es sich in mikroskopisch dünnen Prismen ab, die vielfach verwachsen sind. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, dagegen wird es von Wasser selbst beim Kochen nur sehr wenig gelöst.

Furyl-glykolsäure, C₄H₃O.CH(OH).COOH.

Eine Lösung von 2 g Furoyl-ameisensäure in 30 ccm Wasser wurde unter guter Kühlung durch Eis mit 10 g 2½-prozentigem reinem Natriumamalgam geschüttelt, welches rasch und ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung verbraucht wird. Man neutralisiert dann mit verdünnter Schwefelsäure, fügt wieder 10 g Amalgam hinzu und wiederholt die Operation unter steter Kühlung, bis 100 g Amalgam verbraucht sind. Gegen Ende der Operation entwickelt sich viel Wasserstoff. Schließlich wird vom Quecksilber abgegossen, mit einer genügenden Menge Salzsäure angesäuert und häufig mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt die Furyl-glykolsäure als schwach gelbgefärbte, meist büschelförmig vereinigte Nadeln zurück. Sie wird in Essigäther gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und das Filtrat mit Petroläther versetzt. Dabei scheidet sich die Säure in farblosen, vielfach büschelförmig vereinigten Prismen ab. Die Ausbeute betrug 1.2 g oder 59 % der Theorie. Zur Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1454 g Sbst.: 0.2703 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₆H₆O₄ (142.05). Ber. C 50.69, H 4.26.

Gef. » 50.70, » 4.32.

Die Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie nach vorherigem Sintern bei 114° (korr.) unter

Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther leicht löslich, dagegen schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert und schmeckt stark sauer.

Bei mäßiger Verdünnung gibt sie mit Silbernitrat keinen Niederschlag: fügt man aber vorsichtig Ammoniak zu, so erfolgt bald die Abscheidung eines farblosen krystallinen Pulvers, das sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt. Die mäßig konzentrierte Lösung wird nicht durch neutrales Bleiacetat, wohl aber durch zweifach basisches Salz gefällt. Das Calciumsalz, durch Neutralisierung der Säure mit Calciumcarbonat hergestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in äußerst feinen Nadelchen; es löst sich auch in heißem Alkohol.

107. W. A. Roth und H. Wallasch: Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente. Diamant und Graphit. I.

(Eingegangen am 27. Februar 1913.)

Die Verbrennungswärmen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen sind aus mehreren Gründen von höchstem Interesse. Die Größen spielen in die meisten organischen thermochemischen Bestimmungen hinein, nämlich soweit es sich darum handelt, aus der Wärmetönung der Verbrennung (als der einzigen bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig verlaufenden Reaktion) die Bildungswärme des betreffenden Körpers abzuleiten. Ferner gibt es in der ganzen anorganischen und organischen Welt keine zweite so auffällige Allotropie wie diejenige des Kohlenstoffs; denn in keinem anderen Fall sind die Modifikationen in Bezug auf ihre mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften so verschieden! Die einzige Methode, die Umwandlungswärme zweier Kohlenstoffmodifikationen zu bestimmen, ist die Messung der Verbrennungswärme. Denn wie bei organischen Körpern gibt es keine andere glatt und schnell verlaufende gemeinsame Reaktion der Kohlenstoffmodifikationen; selbst bei der Verbrennung muß man noch nachhelfen.

Schließlich ist allbekannt, wie eng spezifische Wärme, Gleichgewicht, Affinität und Wärmetönung zusammenhängen. Nernsts Untersuchungen bei den höchsten und den tiefsten erreichbaren Temperaturen haben uns den letzten Aufschluß gegeben. Bekanntlich nehmen die krystallisierten Kohlenstoffmodifikationen auch in Bezug auf die Temperaturempfindlichkeit der spezifischen Wärme eine ganz besondere Stellung ein. Es ist also auch aus diesem Grunde von höchstem