

führen und trocknete schliesslich den auf's Filter gebrachten, mit ausgekochtem Wasser und absolutem Alkohol nachgewaschenen Niederschlag bei 105°.

Resultate.

I. Angew. Subst. 1.7612	Bleinitrat = 1.1009	Blei = 62.51 pCt.
Gefunden	1. 1.0977	» = 62.33 »
	2. 1.0981	» = 62.35 »
	3. 1.0966	» = 62.26 »
II. Angew. Subst. 1.68313	» = 1.0521	» = 62.51 »
Gefunden	1. 1.0539	» = 62.62 »
	2. 1.0553	» = 62.70 »

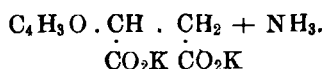
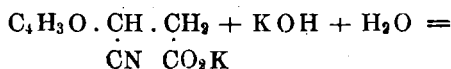
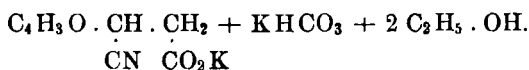
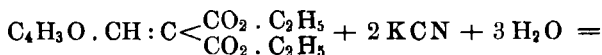
188. S. S. Sandelin: Ueber Furberneinsteinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Auf Anregung von Professor Dr. E. Hjelt mit der Darstellung und Untersuchung der Furberneinsteinsäure seit einiger Zeit beschäftigt, erlaube ich mir schon jetzt, die bisher erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen.

Die Synthese der Furberneinsteinsäure wurde nach der von Bredt und Kallen ¹⁾ zur Darstellung der Phenylberneinsteinsäure angewandten Methode ausgeführt. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Furalmalonsäureester wurde eine Nitrilsäure, die β -Fur- β -cyanpropionsäure, gebildet, aus welcher durch Verseifen mit Kalilauge die Furberneinsteinsäure erhalten wurde.



Darstellung des Furalmalonsäureesters.

Der Furalmalonsäureester wurde, nach der Vorschrift von Marckwald ²⁾, durch Erhitzen von Furfurol mit Malonsäureester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid dargestellt. Er bildete eine krystallinische

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 343. ²⁾ Diese Berichte 21, 1080.

Masse, welche bei 42° zu einer lichtgelben, öligen Flüssigkeit schmilzt und bei 29 mm Druck bei $196-197^{\circ}$ siedet. Eine Verbrennung bestätigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_5$.

Synthese der Furbernsteinsäure.

50 g (1 Mol.) Furalmalonsäureester wurden in 300 ccm Alkohol gelöst und dann 28 g (2 Mol.) 98-procentiges Cyankalium, in 120 ccm Wasser gelöst, zugefügt. Die Mischung wurde dann 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden des Alkohols erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand direct durch Erhitzen mit Kalilauge verseift. Die Reingewinnung der intermediär gebildeten Furcyanpropionsäure ist mir nämlich noch nicht gelungen, weil dieselbe sehr leicht verseifbar zu sein scheint. Schon beim Abdestilliren des Alkohols konnte ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrgenommen werden. Versuche, dieselbe zu gewinnen, sollen noch angestellt werden. Wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelte, wurde die Säure mittels verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Säure als feste, grauweiße Masse erhalten. Die Ausbeuten waren etwas wechselnd (ca. 30 g). Die Säure wurde dann aus heissem Wasser unter Verwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten als eine aus kugeligen Gebilden bestehende, harte Kruste aus. Sie ist sowohl in Wasser, als in Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 154° unter Aufbrausen. Schon beim Erhitzen auf 100° im Luftbade nimmt dieselbe eine braune Farbe an, und beim Kochen der wässrigen Lösung färbt sich diese immer stärker braun. Die Säure scheint somit recht leicht zersetzlich zu sein.

I. 0.0809 g der Säure verbrauchten beim Titiren 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge. Ber. 8.8 ccm.

II. 0.2388 g Sbst.: 0.4572 g CO_2 , 0.0968 g H_2O .

$C_8H_8O_5$. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.21, » 4.50.

Von den Salzen der Säure ist bisher keines in krystallinischer Form erhalten worden; das Baryumsalz, z. B., wurde durch Lösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol als flockige Fällung erhalten, die zu wenig Baryum gab.

Ester der Furbernsteinsäure.

Aethylester. Derselbe wurde durch mehrstündiges Kochen von 4.3 g Säure mit 10 g absolutem Alkohol und 1 g concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Der Ester wurde dann mit Wasser ausgefällt, in

Aether aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Nach zweimaligem Destilliren siedete der Ester bei 79 mm Druck bei 199.5—200° und stellte dann eine gelbe, dicke Flüssigkeit dar.

0.1882 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.1067 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 60.00, H 6.7.

Gef. » 60.14, » 6.3.

Methylester. Dieser wurde ebenso wie der vorstehende Ester bereitet. Derselbe stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, die bei 30 mm Druck bei 162—163° siedet.

0.2597 g Sbst.: 0.5390 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.66.

Gef. » 56.60, » 6.07.

Anil der Furbernsteinsäure.

8.6 g der rohen Säure wurden mit 15 g Anilin 3 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde mit Aether versetzt, wobei ein weisser Körper abgeschieden wurde. Dieser wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Er wurde dann mehrmals mit grösseren Mengen siedenden Wassers ausgezogen, wobei das in heissem Wasser schwer, in kaltem beinahe unlösliche Anil in Lösung ging und beim Erkalten wieder auskrystallisirte. Dasselbe wurde in heissem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, gelöst. Beim Erkalten schied es sich in sternförmig gruppirten Nadelchen aus, die bei 152.5° schmolzen. — Der in Wasser unlösliche Theil, welcher wahrscheinlich aus dem Dianilid besteht, ist noch nicht näher untersucht worden.

I. 0.1182 g Sbst.: 0.3020 g CO₂, 0.0547 g H₂O.

II. 0.4188 g Sbst.: 20.8 ccm N (18.5°, 767.8 mm).

C₁₄H₁₁NO₃. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.80.

Gef. » 69.68, » 5.14, » 5.81.

Verhalten der Furbernsteinsäure beim Erhitzen.

Behufs Darstellung des Anhydrids wurde die Furbernsteinsäure langsam im Paraffinbade im Vacuum (67 mm) unter Durchleitung eines trocknen Luftstromes erhitzt. Bei 145° fand Aufbrausen statt; dann destillirte bei 196—210° ein sogleich in der Vorlage erstarrender Körper über. Dieser wurde in Sodalösung gebracht, wobei er sogleich unter Kohlensäureentwicklung gelöst wurde. Die Lösung wurde dann mit Aether extrahirt, wobei eine sehr kleine Menge eines gelben Oeles in Lösung ging, welche nicht weiter untersucht wurde. Die Sodalösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des Aethers wurde ein gelbes Oel erhalten, welches beim Erkalten zu einer krystallini-

schen Masse erstarrte. Diese wurde aus Chloroform und trockenem Lignoïn umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 58.5°. Der Körper erwies sich als β -Furpropionsäure ¹⁾.

I. 0.0802 g Sbst. verbrauchten beim Titiren 5.8 cem $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge. Ber. 5.73 cem.

II. 0.3358 g Sbst.: 0.7403 g CO₂, 0.1751 g H₂O.

C₇H₈O₃. Ber. C 60.0, H 5.71.

Gef. » 60.12, » 5.79.

Die Furbernsteinsäure spaltet also beim Destilliren Kohlensäure ab und verhält sich somit anders als die Phenylbernsteinsäure ²⁾.

Die vollständige Mittheilung über diese Untersuchungen soll später als Dissertation erscheinen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

189. L. Darmstaedter und J. Lifschütz:

Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfetts.

[VI. (vorläufige) Mittheilung.]

Die Cholesterine des Wollfetts.

(Eingegangen am 1. April.)

Am Schluss unserer letzten Mittheilung erwähnten wir bereits einige hervorragende Eigenschaften der bei der Trennung mit Methylalkohol erhaltenen Fraction 2 der Alkohole des Weichfetts. Zur ferneren Untersuchung haben wir diese Fraction 2 folgendermaassen behandelt:

Die halbflüssige Substanz wurde im 2—3-fachen Volumen Aether gelöst und während einiger Stunden auf Eis gestellt. Es scheidet sich dabei ein bei 76—77° schmelzender, bei 70—72° erstarrender Körper in kleinen, weissen Nadeln aus, der die charakteristischen Reactionen der Cholesterine nicht zeigt. Wir bezeichnen diesen Körper vorläufig als »Alkohol 2a«.

Das ätherische Filtrat wurde eingedampft, mit Petroläther aufgenommen und stark verdünnt. Es scheiden sich hierbei Flocken aus, die sich zu einer dichten, zähen Masse zusammenballen und nach dem Trocknen eine colophoniumähnliche, spröde Substanz darstellen, die wir mit »Alkohol 2b« bezeichnen.

Nach Verjagen des Petroläthers erhält man die Hauptmenge der Fraction 2 als völlig neutrale, aschefreie, hellgelbe, dickflüssige und

¹⁾ Vergl. Baeyer, diese Berichte 10, 357.

²⁾ Bredt und Kallen, Ann. d. Chem. 293, 349.