

512. P. A. Yoder und B. Tollens:

Ueber Dehydroschleimsäure: eine neue Darstellungsmethode, sowie verschiedene Salze und Ester derselben<sup>1)</sup>.

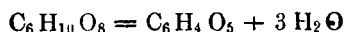
(Eingegangen am 4. October 1901.)

*I. Einleitung und Uebersicht.*

Obleich über die Dehydroschleimsäure oder Furfurandicarbonsäure seit der Zeit ihrer Entdeckung durch Fittig<sup>2)</sup> und Heinzelmann eine ganze Reihe von Untersuchungen existirt<sup>3)</sup>, schien es doch von Werth zu sein, diese Säure, sowie ihre Salze und Ester noch näher zu untersuchen, besonders auch, da die bisher bekannt gewesenen beiden Ester fest und krystallisirt sind, und man bei der Herstellung und Prüfung noch anderer homologer Ester neue Aufschlüsse über etwaige Regelmässigkeiten in den Schmelzpunkten dieser homologen Ester erwarten konnte.

Wünschenswerth war, zu diesem Zweck eine bessere Darstellungsweise der Säure aufzufinden, denn die früher bekannten verlangen längeres Erhitzen der Schleimsäure mit Brom- oder Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren, was bekanntlich weder bequem noch förderlich ist.

Es ist uns dies gelungen, und zwar entgegen früheren Beobachtungen durch kurzes Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelsäure in offenen Gefässen auf bestimmte Temperatur, indem sich dann aus circa  $\frac{1}{3}$  der Schleimsäure nach der Gleichung



regelmässig Wasser abspaltet, während freilich  $\frac{2}{3}$  der Säure anderen Zersetzungen anheimfällt, oder aber, indem  $\frac{2}{3}$  der entstandenen Dehydroschleimsäure durch die Schwefelsäure weiter zersetzt werden.

Aus der entstandenen schwarzen Masse kann man die Dehydroschleimsäure leicht und ohne Beimengung von Schleimsäure gewinnen, wenn man die von Fittig und Heinzelmann angegebene Methode der Ueberführung in das Baryumsalz benutzt.

Mit dieser Säure haben wir eine Anzahl neuer Salze hergestellt und untersucht und darauf die Ester der Dehydroschleimsäure mit Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Isoamyl dargestellt, welche alle krystallisiren, und welche eine vollständigere

<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Dr. P. A. Yoder, Göttingen 1901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1198 [1876]; Ann. d. Chem. 193, 184.

<sup>3)</sup> Die Citate der Arbeiten von Heinzelmann, Seelig, Klinkhardt, Tiemann und Haarmann, Sohst und Tollens, E. Fischer, Schrötter, Zenoni finden sich in der Dissertation.

Reihe solcher festen Esterarten bilden, als diejenigen sind, welche man bisher von festen, homologen Estern kennt.

Ferner haben wir Farbenreactionen und sonstige sich darbietende Reactionen und Beobachtungen angestellt, und u. A. bewiesen, dass die Angabe der Bildung von dehydroschleimsaurem Kalium aus schleimsaurem Kalium auf einem Irrthum beruht.

## II. Darstellung von Dehydroschleimsäure.

Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelsäure tritt, wie Malaguti<sup>1)</sup> fand und Klinkhardt<sup>2)</sup> bestätigte, bald Schwärzung auf, und bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich Gase, welche, wie uns verschiedene Versuche zeigten, ausser schwefliger Säure aus etwa  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  Kohlensäure und restlich einem mit blauer Flamme brennbaren Gase, also Kohlenoxyd, bestehen.

Aus der zurückbleibenden schwarzen Masse, welche neben Schwefelsäure und eventuell unzersetzter Schleimsäure viel schwarze huminartige Masse enthält, gelang es uns bald, Dehydroschleimsäure zu gewinnen, dagegen nicht, Brenzschleimsäure oder Diphenylenoxyd, welches Letzteres von Klinkhardt aus Schleimsäure mit Salzsäure, und auf dieselbe Weise von Sohst und Tollens<sup>3)</sup> aus Zuckersäure gewonnen worden war, abzuscheiden.

Da die Reaction, wie oben angegeben ist, nicht ausschliesslich in der gewünschten Weise vor sich geht, da bei zu niedriger Temperatur Schleimsäure unzersetzt bleibt und bei zu hoher Temperatur sich die Dehydroschleimsäure weiter zersetzt, haben wir durch zahlreiche, in der Dissertation näher beschriebene, quantitativ geleitete Versuche mit veränderten Bedingungen des Erhitzens und der angewandten Materialien die Verhältnisse ermittelt, welche die besten Ausbeuten liefern.

Schliesslich sind wir bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

50 g Schleimsäure werden mit 100 g concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben gemischt und unter Umrühren 40 Minuten lang in einem Glycerinbade erhitzt, welches auf der Temperatur von 133—137° gehalten wird. Nach dem Erkalten wird die schwarze Mischung mit 200 ccm Wasser verdünnt, 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, dann einige Stunden oder über Nacht bei Seite gestellt und nachher, da das Filtriren meist schwierig von Statten geht, auf einem Porzellanfiltrirtrichter nach Büchner abgeseigt. Der Rückstand wird zur Beseitigung des grössten Theiles der Schwefelsäure einige Male mit wenig

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [2] 63, 86.

<sup>2)</sup> Jour. für prakt. Chem. [2] 25, 43.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 245, 22.

kaltem Wasser gewaschen, darauf in einer Schale mit etwa 800 ccm kochendem Wasser aufgeschlämmt und kochend mit festem Baryumhydroxyd versetzt, bis die Reaction dauernd alkalisch ist. Nach einigem Kochen saugt man auf einer Nutsche ab und kocht den Rückstand mehrfach mit je 250 ccm Wasser und eventuell etwas Baryumhydroxyd, um die Flüssigkeiten alkalisch zu halten, aus, bis Proben der abgesogenen Flüssigkeiten mit Salzsäure keine oder fast keine Abscheidung von Dehydroschleimsäure mehr geben. Man kocht nun die gesammte Lösung mit Blutkohle, worauf man filtrirt, die schwach gelbliche Lösung mit Salzsäure ansäuert und sie 24 Stunden stehen lässt. Die dann abfiltrirte und einige Male mit Wasser gewaschene Säure ist fast rein und zur Herstellung von Präparaten anwendbar. Man gewinnt so aus 50 g Schleimsäure etwa 12 g Dehydroschleimsäure.

Es sind dies also 24 pCt. der Schleimsäure (Seelig<sup>1</sup>) giebt an, dass er »im günstigen Falle« durch Erhitzen der Schleimsäure mit Bromwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr 30—32 pCt. der Schleimsäure an Dehydroschleimsäure erhalten hat, was Klinkhardt nicht bestätigen konnte; Letzterer erhielt »bis 20 pCt. der angewandten Schleimsäure«. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man aus der rohen, nicht mit Kohle entfärbten Barytflüssigkeit mit Salzsäure noch unreine gelbe Dehydroschleimsäure ausfällt, diese abfiltrirt und etwas auswäscht, dann in Wasser und Ammoniak durch Erwärmen löst, die Lösung mit Blutkohle entfärbt und mit Salzsäure fällt.

Die so abgediehene und ausgewaschene Säure ist weiss und zu fast allen Zwecken zu verwenden, bei denen ein eventueller Gehalt von Spuren Ammoniak nicht schadet (s. Natriumsalz).

Auch aus Zuckersäure (krystallisirter Zuckerlactonsäure) gelang es, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine schwarze Masse und aus dieser Dehydroschleimsäure zu erhalten.

Andere Versuche zur vortheilhaften Darstellung der Dehydroschleimsäure haben nicht zum Ziele geführt:

a) Beim Erhitzen von Schleimsäure mit einer etwas verdünnteren Schwefelsäure (10 g Schleimsäure, 10 g concentrirte Schwefelsäure, 2 g Wasser) hat die Mischung so stark geschäumt, dass der Versuch aufgegeben werden musste.

b) Erhitzen von Schleimsäure mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 140—160°, 175°, 190° hat keine Dehydroschleimsäure geliefert.

c) Erhitzen von Schleimsäure mit Glycerin im siedenden Phenolbade (181°) hat keine nachweisbaren Mengen Dehydroschleimsäure geliefert, und ebenso wenig war Erhitzen von Schleimsäure in

<sup>1</sup>) Diese Berichte 12, 1082 [1879].

Naphtalindampf (218<sup>6</sup>), wobei wohl starkes Aufschäumen auftrat aber nur Spuren Dehydroschleimsäure aus dem Rückstande zu isoliren waren, von Erfolg.

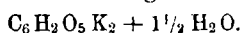
d) Aus schleimsaurem Kalium nach Schmidt und Cobenzl<sup>1)</sup> durch Erhitzen dehydroschleimsaures Kalium zu gewinnen, gelang nicht (s. u.).

### III. Salze der Dehydroschleimsäure.

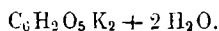
Wir haben die unten folgenden, bisher noch nicht beschriebenen Salze dargestellt und genau untersucht. Bezüglich der ausführlichen Analysenzahlen verweisen wir auf die Dissertation.

#### 1. Dehydroschleimsaures Kalium, $C_6H_2O_5K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ oder $2H_2O$ .

5 g Dehydroschleimsäure wurden mit etwa 20 ccm Wasser und kohlen-saurem Kalium zur genauen Sättigung erwärmt, wobei sich alles leicht löste. Nach langsamem Verdunsten an der Luft fing das Salz an, in langen, seidenglänzenden Nadeln, welche im äusseren Ansehen aufgeschlemmtem Asbest ähnlich waren, auszukrystallisiren. Die erste Krystallmasse wurde gesammelt und auf porösen Thon gebracht. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade und endlich bis auf etwa 1 ccm im Exsiccator verdunstet und dann auf porösem Thon an der Luft getrocknet. Im Gegensatz zu Schmidt und Cobenzl's Angaben ist das Salz in Wasser leicht löslich.



Ber. C 27.76, H 1.95, K 30.19, H<sub>2</sub>O 10.42



Ber. C 26.83, H 2.26, K 29.18, H<sub>2</sub>O 13.43.

Gef. (im Mittel) » 27.11, » 2.08, » 29.61, » 8.17 (bei 130—150°).

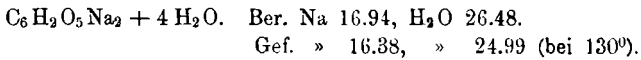
#### 2. Dehydroschleimsaures Natrium, $C_6H_2O_5Na_2 + 4H_2O$ .

5 g Dehydroschleimsäure, welche durch Lösen in Ammoniak, Entfärben und Wiederfällen mit Salzsäure gereinigt waren, wurden durch Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern Wasser und genügend kohlen-saurem Natrium zur Neutralisation gelöst. Ein Theil der Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei keine Krystalle, sondern eine gallertartige Masse erhalten wurde; wir erzielten erst dann gute Krystalle, als wir nach längeren Versuchen die Lösung mit noch einer kleinen Menge kohlen-saurem Natrium kochten, wobei etwas Ammoniakgeruch auftrat; so erhielt Yoder durch Eintrocknen das Salz in schönen Nadeln, welche sich zu Büscheln ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 599 [1884].

einigten. Sehr kleine Mengen Ammoniak scheinen also die Krystallisation zu stören.

Das einmal umkrystallisirte, auf Thon abgetrocknete Salz gab im Mittel:

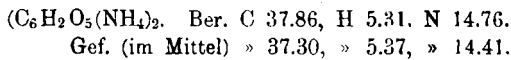


Es ist schwierig, das Salz rein zu gewinnen.

### 3. Dehydroschleimsaures Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5(\text{NH}_4)_2$ .

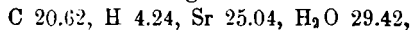
Als 5 g Dehydroschleimsäure in Wasser und Ammoniak gelöst waren und an der Luft verdunsteten, schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche augenscheinlich ein saures Salz waren und sich in Wasser nur theilweise wieder lösten.

Als die Lösung in ammoniakhaltigem Wasser in einem Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd verdunstete, wurden schön ausgebildete Rhombentafeln und längliche Sechsecke des reinen Salzes gewonnen. Die Rhombentafeln zeigten unter dem Mikroskope Winkel von  $122.3 - 122.5^\circ$  und  $56.9 - 58.6^\circ$ .

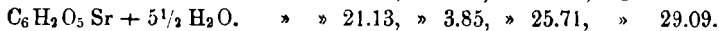
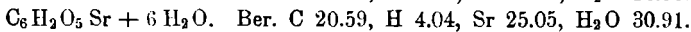
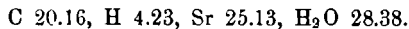


### 4. Dehydroschleimsaures Strontium, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{Sr} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

5 g Dehydroschleimsäure wurden mit ca. 400 ccm Wasser gekocht und mit Strontiumhydroxyd neutralisirt. Aus der gesättigten Lösung krystallisirte das Salz erst beim Stehen über Nacht und dann noch beträchtlich mehr nach einigen Tagen aus. Die Krystalle waren gross, schön ausgebildet und meist länglich octaëdrisch. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen auf Papier, worauf das Salz in ein Stöpselglas gebracht wurde, erhielt Yoder folgende Mittelzahlen:



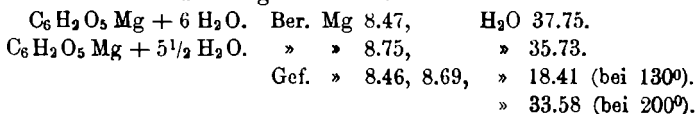
und nach 3-stündigem Trocknen an der Luft



### 5. Dehydroschleimsaures Magnesium, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{Mg} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

5 g Dehydroschleimsäure wurden mit ca. 100 ccm Wasser gekocht und mit Magnesiumoxyd gesättigt, wobei sich das entstandene Salz löste. Nach einigen Tagen hatten sich einige Krystalle ausgeschieden, welche nach schnellem Abspülen mit Wasser 6 Stdn lang an der Luft getrocknet wurden.

Im Mittel wurden folgende Zahlen erhalten:



Vom Wasser geht ein kleiner Theil sehr leicht, 3 Moleküle bei 130° und der Rest bei 200° fort.

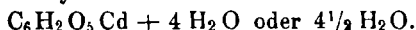
#### 6. Dehydroschleimsaures Blei, $C_6H_2O_5Pb$ .

Eine neutrale Lösung von dehydroschleimsaurem Ammonium wurde mit neutralem essigsäurem Blei ausgefällt. Die gefällte Substanz war krystallinisch oder wurde beim Stehen sehr bald krystallinisch. Die Kryställchen waren etwas kugelförmig und in Wasser unlöslich.

$C_6H_2O_5Pb$ . Ber. Pb 52.12,  $H_2O$  9.08.

Gef. (im Mittel) » 51.99, » 8.70 (bei 115–120°).

#### 7. Dehydroschleimsaures Cadmium,



1 g Dehydroschleimsäure wurde in 100 ccm heissem Wasser gelöst und mit kohlelsaurem Cadmium gesättigt. Hierbei entstand ein Niederschlag, der sich in mehr Säure nicht wieder auflöste, aber beim mehrmaligen Auskochen mit etwa 600 ccm Wasser in Lösung ging. Beim Abkühlen schied sich eine lockere, krystallinische, aus mikroskopischen, langen Rhombenblättchen bestehende Masse ab, welche nach dem Abfiltriren, guten Auswaschen und dem Trocknen an der Luft folgende Mittelzahlen bei der Analyse gab:

$C_6H_2O_5Cd + 4 H_2O$ . Ber. Cd 33.13,  $H_2O$  21.32.

$C_6H_2O_5Cd + 4\frac{1}{2} H_2O$ . » » 32.27, » 23.36.

Gef. » 31.87, » 19.67.

(Bei 120° war das Gewicht nach 3 Stdn. noch nicht constant geworden.)

Lösungen von dehydroschleimsaurem Natrium gaben mit Cadmiumchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher in viel heissem Wasser löslich war.

#### 8. Dehydroschleimsaures Kupfer.

1 g dehydroschleimsaures Natrium, welches in 20 ccm Wasser gelöst war, und 1.6 g in 10 ccm Wasser gelöster Kupfervitriol wurden schnell gemischt. Der krystallinische Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop schöne, in der Disseration abgebildete Einzelkrystalle (Sechsecke mit einer sie schräg durchsetzenden Fläche) zeigte, wurde ohne weiteres Auswaschen (s. unten) abfiltrirt und an der Luft getrocknet.

$C_6H_2O_5Cu + 3 H_2O$ . Ber. C 26.50, H 2.97, Cu 23.41,  $H_2O$  19.90.

$C_6H_2O_5Cu + 2\frac{1}{2} H_2O$ . » » 27.41, » 2.69, » 24.21, » 17.15.

Gef. (im Mittel) » 26.58, » 3.06, » 23.97, » 18.04.

Bei dem ersten Versuch der Darstellung des Kupfersalzes waren 1.5 g Dehydroschleimsäure und 2.5 g Kupfervitriol angewandt und war die Fällung in der Siedehitze ausgeführt worden, indem die

heisse Lösung der mit Natriumcarbonat neutralisirten Säure in die siedende Kupferlösung getropft wurde, wobei, nachdem ca. die Hälfte eingetropft war, ein weissbläulicher Niederschlag entstand.

Die heisse Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt und der Niederschlag zweimal mit je 200 cem Wasser nachgewaschen. Das Hauptfiltrat und das erste Waschwasser waren blau gefärbt und beim Stehen krystallisirte ein blaues Salz aus. Das letzte Waschwasser war farblos. Der Niederschlag war nicht merklich löslich in heissem Wasser. Die Krystalle bestanden meistens aus kurzen, ungefähr rechtwinkligen Säulen. Die ausgefällte Masse und die Krystalle wurden beide an der Luft getrocknet und jedes für sich analysirt.

Erhalten wurde im Mittel:

Unlösliches Salz. Cu 34.13, H<sub>2</sub>O 7.88.

Krystallisirtes » » 23.38, » 18.91.

Die Krystalle waren also das neutrale, der unlösliche Niederschlag ein basisches Salz (vielleicht nach dem Kupfergehalt  $C_6H_2O_3Cu + Cu(OH)_2 + 3H_2O$ ; ber. 34.44 pCt. Cu), welches durch Einwirkung des heissen Wassers entstanden ist.

Ein bei den Kupferbestimmungen, also beim Glühen des Salzes auftretender, rosenartiger, an Diphenyl oder Benzoësäure-Phenylester erinnernder Geruch veranlasste uns, auf die oben zuerst beschriebene Weise eine grössere Menge des neutralen Kupfersalzes herzustellen und 8 g desselben in einer Retorte im Metallbade trocken zu destilliren. Es ging etwas Flüssigkeit über, und bei 290–350° des Metallbades setzten sich einige Krystalle in dem Halse der Retorte an. Es wurde aus den vereinigten destillirten Substanzen eine kleine Menge von Krystallen erhalten, welche zuerst bei 112–115° und nach dem Reinigen bei 125–126° schmolzen und — nach dem Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen Isatin und concentrirte Schwefelsäure zu schliessen — fast reine Brenzschleimsäure waren.

9. Versuche, ein Quecksilbersalz rein zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben, denn Quecksilberoxyd — selbst frisch gefälltes — löst sich nicht in der Säure, und Versetzen des Natriumsalzes mit Quecksilberchlorid gab nur wenige Flocken.

#### IV. Ester der Dehydroschleimsäure,

*Siedepunkts- und Schmelzpunkts-Regelmässigkeiten derselben.*

Der Di-Methylester (Schmp. 112°) und der Di-Aethylester (Schmp. 47°) sind bereits beschrieben worden, der Erstere von Zenoni<sup>1)</sup>, der Letztere von Heinzelmann<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 20, 519.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1199 [1876]: Ann. d. Chem. 193, 190.

Beide Ester sind durch Einwirkung von Salzsäure auf Gemenge von Dehydroschleimsäure mit den betreffenden Alkoholen hergestellt worden, und auch wir haben uns bei der Darstellung dieser schon bekannten Ester und bei der Bereitung der von uns neu gewonnenen Ester anderer Alkohole derselben Methode bedient. Diese Methode liefert bei Anwendung eines Ueberschusses der Alkohole in relativ kurzer Zeit recht befriedigende Resultate; sie führt aber, wenn man wegen der Kostspieligkeit oder der Seltenheit der betreffenden Alkohole möglichst wenig der Letzteren anwendet, recht langsam zum Ziel und möchte in einigen Fällen besser durch die Methode des Zersetzens des Silbersalzes der Säure mit den betreffenden Alkyljodüren ersetzt werden (s. z. B. den Di-Isopropylester).

1) (Di-Methylester der Dehydroschleimsäure,  $C_6H_2O_5(CH_3)_2$ ).

Als in eine am Rückflusskühler gelinde erwärmte Mischung von 8 g Dehydroschleimsäure und 130 g Methylalkohol 3 Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet war, hatte sich alles gelöst, und am folgenden Morgen war ein grosser Theil des Esters auskrystallisirt. Dieser sowie der aus dem Methylalkohol noch gewonnene Antheil schmolzen nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei  $112^{\circ}$ , wie es auch von Zenoni angegeben ist. Den Siedepunkt fanden wir bei 15 mm Quecksilberdruck bei  $154-156^{\circ}$ .

2) Di-Aethylester der Dehydroschleimsäure,  $C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$ .

Aus 10 g Dehydroschleimsäure und zuerst 20 g, nachher noch 25 g absolutem Alkohol wurde dieser Ester auf analoge Weise hergestellt. Erst nach 4 Tage fortgesetztem Erwärmen am Rückflusskühler unter zeitweiligem Einleiten von Salzsäure war die Säure ganz gelöst. Der Ester krystallisirte bald aus und besass nach dem Reinigen den von Heinzelmann angegebenen Schmp.  $47^{\circ}$ .

Den Siedepunkt fanden wir unter 15 mm Quecksilberdruck bei  $167-168^{\circ}$ .

Wie Klinkhardt<sup>1)</sup> schon angiebt, wirkt Brom nicht auf diesen Ester ein, denn, als wir zu einer Lösung des Letzteren in Chloroform etwas Brom setzten, wurde sie weder sofort noch im Laufe einiger Wochen entfärbt, und es gelang, aus der Flüssigkeit den Ester mit dem Schmp.  $45-47^{\circ}$  wieder zu gewinnen.

3) Di-Normalpropylester der Dehydroschleimsäure,  
 $C_6H_2O_5(C_3H_7)_2$ .

15 g Dehydroschleimsäure wurden zuerst mit 15 g und nachher mit noch 15 g Normalpropylalkohol gemengt, während 5 Tage öfters mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und jedesmal nach einigem

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. [2] 25, 49.



Stehen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Trotzdem blieb ein grosser Theil der Säure ungelöst. Der gebildete Ester wurde mit Aether extrahirt, diese Lösung mit gelöstem kohlensaurem Natrium neutralisirt und mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation vom Aether befreit.

Unter 15 mm Quecksilberdruck ging der Ester bei 177—178° über.

Beim Stehen in der Winterkälte wurde der destillierte Ester fest, doch lag der Schmelzpunkt so niedrig, dass die folgenden Operationen im Freien in der damals gerade herrschenden starken Kälte ausgeführt werden mussten. Der Ester wurde auf porösem Thon abgetrocknet und auf den Schmelzpunkt geprüft, darauf aus ein wenig Propylalkohol umkrystallisirt und wieder auf Thon gebracht, worauf sich keine wesentliche Verschiedenheit im Schmelzpunkt des Esters zeigte. Der Schmelzpunkt war 21—21.5°.

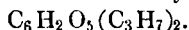
$C_6H_2O_5(C_3H_7)_2$ . Ber. C 59.96, H 6.73.

Gef. (im Mittel): vor dem Umkrystallisiren » 57.70, » 6.52.

nach » » » 58.25, » 6.44.

Wenn diese Zahlen auch nicht ganz befriedigend sind, so ist doch kein Zweifel daran möglich, dass die analysirten Krystalle aus Di-Normalpropyl-Dehydroschleimsäure-Ester bestehen.

#### 4) Di-Isopropylester der Dehydroschleimsäure,



Zur Bereitung dieses Esters wurden 5 g Dehydroschleimsäure und 50 g Isopropylalkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; am folgenden Tage wurde von der nicht gelösten Säure abfiltrirt, aus dem Filtrat der noch vorhandene Isopropylalkohol abdestillirt und der erhaltene Rückstand zurückgestellt. Der abdestillirte Alkohol wurde mit kohlensaurem Kalium behandelt, mit dem gebliebenen Reste der Dehydroschleimsäure wieder vereinigt und von Neuem mit Salzsäure gesättigt.

Am folgenden Tage wurde wieder abfiltrirt und durch Destillation einerseits Isopropylalkohol und andererseits ein den Ester enthaltender Rückstand gewonnen.

Dies ganze Verfahren wurde noch zweimal wiederholt.

Aus den Destillationsrückständen wurde eine nur sehr kleine Menge des Di-Isopropylesters gewonnen.

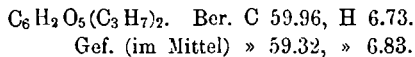
Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr lieferten etwas bessere Ausbeute, denn als 10 g Dehydroschleimsäure mit 30 g Isopropylalkohol im Rohr mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach dem Zerschmelzen im Wasserbade erhitzt waren, wurde, neben 11 g Isopropylchlorid, ca. 1 g des Esters gewonnen.

Das als Nebenproduct erhaltene Isopropylchlorür wurde nun mit dehydroschleimsaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr

2 Tage im Wasserbade erhitzt; aus dem Rückstande liess sich mit Aether der gewünschte Ester extrahiren und durch Verdunsten des Aethers, Absaugen der in starker Kälte krystallinisch erstarrten Masse, Lösen des Rückstandes in Aether und Verdunsten wurden Krystalle der reinen Substanz von 42—42.5° Schmelzpunkt gewonnen.

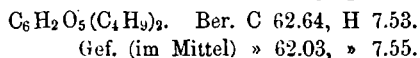
Die Mutterlaugen der Krystalle wurden bei 13 mm Quecksilberdruck destillirt, wobei die Hauptmenge bei 156—159° überging.

Die Analysen des Esters von verschiedenen Bereitungen gabeu:



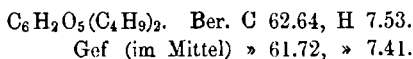
#### 5. Di-Normalbutylester der Dehydroschleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ .

Aus 20 g Normalbutylalkohol und zuerst 2.5 g und allmählich mehr zugesetzter Dehydroschleimsäure wurden auf die beim Isopropylester beschriebene Weise durch Sättigen mit Chlorwasserstoff, Absaugen der gebildeten Esterlösung, Wiedergewinnen des Butylalkohols, Wiedersetzen zu der unangegriffenen Dehydroschleimsäure und noch 3-malige Wiederholung dieser Operation ca. 6 g roher und 3 g reiner 3 Mal aus absolutem Alkohol krystallisirter Di-Normalbutylester gewonnen, welcher bei 37—38° schmolz. Die Mutterlaugen wurden bei 13 mm Quecksilberdruck im Vacuum destillirt, wobei die Hauptmenge bei 186—190° überging.



#### 6. Di-Isobutylester der Dehydroschleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ .

Eine Mischung von 10 g Dehydroschleimsäure und 125 g Isobutylalkohol wurde am Rückflusskühler während 4 Tage im Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes trocknen Chlorwasserstoffs erhitzt. Nach den vier Tagen war die Säure in Lösung gegangen. Der Alkohol wurde dann bis auf 40 ccm abdestillirt, worauf der Ester auskrystallisirte. Nach weiterem Eindampfen der Mutterlauge und Auskrystallisiren derselben wurde die gesammte Menge Ester in Aether gelöst und durch Neutralisiren, Waschen, Trocknen, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an reinem Product betrug 14 g und an weniger reinem Product 1.5 g. Der Schmp. war 88°. Der Sdp. war 172—174° bei 13 mm Druck.



7. Di-Isoamylester der Dehydroschleimsäure,  
 $C_6H_2O_5(C_5H_{11})_2$ .

Käuflicher Amylalkohol wurde zweimal fractionirt, und von dem zuletzt bei 129—130° überdestillirten Antheil wurden 150 g zur Esterbereitung angewandt. 10 g Dehydroschleimsäure wurden in zwei Portionen dazu gegeben. Während 3 Tage wurde die Mischung mehrmals mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt, erwärmt und umgeschüttelt, wobei die Säure vollständig in Lösung ging. Durch Eindampfen und Auskrystallisiren wurde der gebildete Ester gewonnen, dann in Aether gelöst, entsäuert und entwässert; hierauf wurde der nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Ester durch sechsmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei einmal Blutkohle in Anwendung kam, rein gewonnen. Bei dem letzten Umkrystallisiren ist der Schmelzpunkt nicht gestiegen. Der Schmp. war 37.5° und der Sdp. 207—211° bei 18 mm Druck.

$C_6H_2O_5(C_5H_{11})_2$ . Ber. C 64.81, H 8.18.  
 Gef. (im Mittel) » 63.74, » 8.13.

8) Allgemeines über die Ester der Dehydroschleimsäure.

Im Folgenden sind die von uns gefundenen Zahlen zusammengestellt:

	Siedepunkte	Druck	Schmelzpunkte
Di-Methylester . . .	154—156°	15 mm	112°
Di-Aethylester . . .	167—168°	16 »	47°
Di-Normalpropylester	177—178°	15 »	21—21.5°
Di-Isopropylester . .	156—159°	13 »	42—42.5°
Di-Normalbutylester .	186—190°	13 »	37—38°
Di-Isobutylester . . .	172—174°	13 »	88°
Di-Isoamylester. . .	207—211°	18 »	37.5°

Bei den Siedepunkten sieht man, wie zu erwarten, ein allmählich erfolgendes Ansteigen, bei den Schmelzpunkten vom Methylester zum Propylester ein Sinken und darauf neues Ansteigen. Es zeigen sich aber verschiedene Unregelmässigkeiten, und die eigentlichen Gesetzmässigkeiten treten erst hervor, wenn man nur die wirklich homologen Ester, d. h. diejenigen, welche sich von Alkoholen gleicher Constitution ableiten, zusammenstellt.

## a) Siedepunktregel­mässigkeiten.

Die untersuchten Ester der normalen Alkohole haben folgende Zahlen gegeben:

	mm Druck	Siedepunkte
Di-Methylester . . . .	15	154—166°
Di-Aethylester . . . .	16	167—168°
Di-Normalpropylester . .	15	177—178°
Di-Normalbutylester . .	13	186—190°

also regelmässige Differenzen von 9—12° zwischen den einzelnen Gliedern.

Erheblich niedriger als die Ester der normalen Alkohole sieden diejenigen der Alkohole anderer Constitution, seien Letztere primär oder secundär.

	mm Druck	Siedepunkte	Differenzen
{ Di-Normalpropylester .	15	177—178°	} —21—23°
{ Di-Isopropylester (sec.) .	13	156—159°	
{ Di-Normalbutylester . .	13	186—190°	} —14—16°
{ Di-Isobutylester (prim.) .	13	172—174°	

Es finden somit ganz ähnliche Verhältnisse wie in den Reihen der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole, der Alkyljodide u. s. w. statt, und es zeigt sich u. A., dass der Eintritt von CH<sub>3</sub> in eine Gruppe CH<sub>3</sub> (wie es bei den normalen Verbindungen der Fall ist) den Siedepunkt um 9—11° erhöht, der Eintritt von CH<sub>3</sub> in eine CH<sub>2</sub>-Gruppe [Di-Aethyl-Ester (167—168°) zu Di-Isopropyl-Ester (156—159°); Di-Normalpropyl-Ester (177—178°) zu Di-Isobutyl-Ester (172—174°)] eine Erniedrigung hervorgebracht hat.

Es erinnern diese Beziehungen an diejenigen, auf welche Tollens<sup>1)</sup> im Jahre 1869 aufmerksam gemacht hat. Eine compactere Lagerung der Einzelatome und besonders des Hydroxyls der Alkohole um den Mittelpunkt des Moleküles scheint das Verflüchtigen der Verbindungen zu erleichtern, d. h. den Siedepunkt zu erniedrigen.

## b) Schmelzpunktregel­mässigkeiten.

Die Schmelzpunkte der Ester bieten sehr interessante Beziehungen, und es ist die von uns hergestellte Reihe der krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 2, 84 [1869].

sirten Ester der Dehydroschleimsäure vollständiger als irgend eine andere, bisher bekannte Reihe von festen Estern.

Wie in der Tabelle auf S. 3456 angegeben ist, ist der Schmelzpunkt des Di-Aethylesters  $47^{\circ}$ , also  $65^{\circ}$  niedriger als derjenige des Di-Methylesters; der Di-Normalpropylester schmilzt bei  $21-21.5^{\circ}$ , also noch  $26^{\circ}$  niedriger, der Schmelzpunkt des Di-Normalbutylesters dagegen liegt nicht niedriger, sondern  $16^{\circ}$  höher als derjenige des Di-Normalpropylesters, nämlich bei  $37-38^{\circ}$ .

Es zeigt sich bei den Estern der Dehydroschleimsäure dasselbe, was an den Estern der Oxalsäure, der Terephtal-säure<sup>1)</sup> und anderer Säuren beobachtet ist, nämlich, dass der Methylester einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als der Aethyl-ester, und dass die Schmelzpunkte der homologen Glieder bis zu einem bestimmten Gliede sinken, dann aber wieder steigen können.

Die untersuchten Dehydroschleimsäure-Ester der Isoalkohole zeigen (im Gegensatze zu den bei den Siedepunkten angeführten Erscheinungen) höhere Schmelzpunkte als die Ester der normalen Alkohole.

	Schmelzp.	Differenzen
Di-Normalpropylester . .	21—21.5 <sup>o</sup>	} + 21 <sup>o</sup>
Di-Isopropylester (sec.) . .	42—42.5 <sup>o</sup>	
Di-Normalbutylester . .	37—38 <sup>o</sup>	} + 50 <sup>o</sup>
Di-Isobutylester (prim.) <sup>2)</sup>	88 <sup>o</sup>	

Bei den Schmelzpunkten findet also im Allgemeinen das Entgegengesetzte von dem statt, was wir bei den Siedepunkten beobachtet haben.

Leider war es uns noch nicht möglich, die Ester des secundären und des tertiären Butylalkohols, sowie einiger anderer Amylalkohole zu untersuchen, um die genannten Regelmässigkeiten weiter zu prüfen und u. a. zu beobachten, ob die von v. Baeyer<sup>3)</sup> gegebene Regel, dass in einigen Reihen die Schmelzpunkte beim Uebergange von einem Gliede mit paarer Atomzahl des Kohlenstoffs zu dem nächsthöheren Gliede mit unpaarer Atomzahl nicht steigen, son-

<sup>1)</sup> Schwanert, Ann. d. Chem. 132, 269; v. Baeyer, Ann. d. Chem. 145, 140.

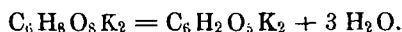
<sup>2)</sup> Der Di-Isoamylester schmilzt auffallend niedrig.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 1286 [1877].

dern fallen, oder verhältnissmässig nur wenig steigen<sup>1)</sup>, auch hier zutrifft. Es muss dies den Gegenstand einer neuen Untersuchung bilden, bei welcher vielleicht auch die Siedepunkte nicht nur unter circa 13 mm Quecksilberdruck, sondern auch einerseits im möglichst vollkommenen Vacuum und andererseits etwa bei 50 mm Quecksilberdruck bestimmt werden.

V. Versuche, dehydroschleimsaures Kalium durch Erhitzen von schleimsaurem Kalium zu gewinnen.

Schmidt und Cobenzl<sup>2)</sup> geben an, dass sich schleimsaures Kalium bei 195—205° nach folgender Gleichung unter Verlust von Wasser in dehydroschleimsaures Kalium verwandelt:



Um dies zu prüfen und eventuell eine Methode zur Gewinnung von Dehydroschleimsäure darauf zu gründen, haben wir genau nach Schmidt und Cobenzl's Vorschrift 7.81 g schleimsaures Kalium in einem Kölbchen im Oelbade erhitzt und gleichzeitig einen langsamen Strom von getrocknetem Wasserstoff durch den Kolben und darauf durch ein Chlorcalcium-Rohr und einen Kaliapparat geleitet. Nach 1, 1½ und 2 Stunden unterbrachen wir das Erhitzen, um das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat und zuletzt auch das Kölbchen zu wägen. Da bei dieser Temperatur nur minimale Mengen von Wasser abgegeben waren, haben wir dann die Temperatur im Oelbade zwei Mal je ½ Stunde lang auf 225—230° gehalten. Immer war die Veränderung nur sehr gering. Zuletzt liessen wir die Temperatur des Oelbades ½ Stunde lang auf 245—255° steigen.

Der Inhalt des Kölbchens war bei der Erhitzung auf 195—205° vollständig weiss geblieben. Bei 225—230° wurde er ein wenig grau, und dies hatte bei 245—255° zugenommen.

Die Wägungen des Chlorcalciumrohres, des Kaliapparates und des Kölbchens zeigten, dass die Gewichtsverminderung des Kölbchens nur 0.4113 g oder 5.27 pCt. betrug, und dass nur 0.2011 g oder 2.58 pCt. Wasser aufgefangen waren, während nach der obigen Gleichung 18.88 pCt. Wasser hätten abgegeben werden sollen. Ausserdem waren 0.1575 g oder 2.02 pCt. des Salzes an Kohlensäure im Kaliapparate aufgefangen worden.

Das erhitzt gewesene Salz haben wir systematisch mit Wasser ausgekocht und in den verschiedenen, aus den Lösungen erhaltenen,

<sup>1)</sup> S. besonders Marckwald, in Graham-Otto's Ausführlichem Lehrbuch d. Chemie, 1. B., 3 Abth. von Landolt, 518 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 599 [1884].

krystallisirten Salzen, welche dem schleimsauren Kalium völlig ähnlich waren, sowie auch in dem angewandten schleimsauren Kalium Bestimmungen des Kaliums ausgeführt.

Gefunden im Mittel, im ursprünglichen schleimsauren Kalium K 27.11  
 In den obigen Krystallisationen . . . . . » 27.05  
 Berechnet für schleimsaures Kalium,  $C_6H_8O_8K_2$  . . . . . » 27.34  
 » » dehydroschleimsaures Kalium,  $C_6H_7O_8K_2 + 2H_2O$  » 29.18

Die sämmtlichen Mutterlaugen der obigen Salze, in welchen das nach unseren Beobachtungen (s. o.) leicht in Wasser lösliche dehydroschleimsaure Kalium, falls es gebildet war, enthalten sein musste, dampften wir auf wenige Cubikcentimeter ab, säuerten mit Salzsäure an, und versuchten aus dem hierdurch gefällten krystallinischen Niederschlage auf die bei der Herstellungs-Methode der Dehydroschleimsäure oben beschriebene Weise, d. h. durch Auskochen mit Baryumhydroxyd und Wasser und Fällen mit Salzsäure, Dehydroschleimsäure zu gewinnen.

Wir erhielten jedoch nur eine geringe Menge braunen, flockigen Niederschlag, und hiermit ist bewiesen, dass überhaupt keine Dehydroschleimsäure gebildet worden ist, denn diese hätte sich, wenn vorhanden, an dieser Stelle abscheiden müssen.

Behufs Feststellung, ob Brenzschleimsäure sich gebildet hatte, wurde das Filtrat von der zuletzt mit Salzsäure erhaltenen Fällung mit Aether ausgeschüttelt. Dieser Aether hinterliess einen sehr geringen, z. Th. krystallinischen Rückstand. Mit Isatin oder Eisenchlorid gab er nichts, auf welches ein sicherer Schluss zu gründen wäre.

Die Angabe, dass schleimsaures Kalium durch Erhitzen in dehydroschleimsaures Kalium übergeht, ist somit zu streichen.

#### VI. Reactionen der Dehydroschleimsäure und der ihr nahe stehenden Substanzen mit Isatin und Schwefelsäure.

Es schien von Interesse zu sein, das von Baeyer<sup>1)</sup> und von V. Meyer<sup>2)</sup> eingeführte Reagens auf Thiophen- und Furfuran-Derivate, d. h. Isatin und Schwefelsäure, welches auch von Sohst und Tollens<sup>3)</sup> benutzt worden ist, in seiner Wirkung auf Dehydroschleimsäure und ihre Derivate, sowie auf Stoffe, welche vielleicht bei dieser Reaction Furfuran-Derivate liefern können, näher zu prüfen und genauer, als es bis jetzt geschehen ist, die Bedingungen dieser Reactionen fest zu stellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1310 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1477 [1883].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 245, 21.

Zu diesem Zwecke erhitzte Yoder in Probirgläsern stets etwa 2 ccm concentrirte reine Schwefelsäure mit je 1—5 mg der betreffenden Substanzen und einem Körnchen (ebensowenig oder noch etwas weniger als die zu prüfende Substanz) Isatin langsam über einem Flämmchen, wobei ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer die Temperatur anzeigte. Bei den nebenstehenden Temperaturen traten folgende Erscheinungen ein.

	Temperatur	Farbenercheinung
Brenzschleimsäure . . . . .	80—95 <sup>0</sup>	violettblau
Brenzschleimsäure-Aethylester . . . . .	125—140 <sup>0</sup>	»
Dehydroschleimsäure . . . . .	145—155 <sup>0</sup>	»
Gesammte Ester der Dehydroschleimsäure . . . . .	»	»
Schleimsäure . . . . .	130—140 <sup>0</sup> <sup>1)</sup>	grün
Zuckersäure . . . . .	140—150 <sup>0</sup>	»
Isozuckersäure . . . . .	130—140 <sup>0</sup>	»
Metazuckersäure-Doppellacton . . . . .	150—160 <sup>0</sup>	»
Arabonsaures Calcium . . . . .	150—160 <sup>0</sup>	violett
Rhamnohexonsäure-Lacton . . . . .	115—130 <sup>0</sup>	weinroth.
Stärke, Milchzucker, <i>d</i> -mannonsaures Calcium, Galactonsäure Lacton, gluconsaures Calcium, Rhamnonsäure . . . . .		gaben keine besondere Färbung; ebenso wie die oben genannten Substanzen zersetzten sie sich mit dem Säuregemisch bei 170—190 <sup>0</sup> unter Braun- und Schwarz-Färbung.

Um die Färbungen genauer zu präcisiren, hat Yoder die entstandenen gefärbten Flüssigkeiten vor dem Spectroskop beobachtet und Zeichnungen der Spectra entworfen, welche in der Dissertation wiedergegeben sind. Meistens findet eine Verkürzung des Spectrums statt. Wenn Grün auftritt, sieht man zwei Absorptionsstreifen ungefähr bei den Linien  $\alpha$  und  $\beta$  des Strontiums.

Sind die Flüssigkeiten zur spectroscopischen Beobachtung zu stark gefärbt, so verdünnt man dieselben mit concentrirter Schwefelsäure und nicht mit Wasser, da bei Zusatz des Letzteren sich die Farben ändern und z. B. die grünen Flüssigkeiten roth werden.

### VII. Sonstige Versuche und Reactionen.

Bei Gelegenheit der obigen Untersuchung haben wir noch einige Versuche angestellt, welche zu keinem Resultate geführt haben:

a) Ein Versuch, Brenzschleimsäure, ähnlich wie es Seelig und Schrötter mit der Dehydroschleimsäure gelungen ist,

<sup>1)</sup> Es stimmt diese Temperatur mit derjenigen, welche zur Umwandlung der Schleimsäure in Dehydroschleimsäure erforderlich ist, überein (s. o.).



durch Natriumamalgam zu hydrogenisiren, hat nur unveränderte Brenzschleimsäure zurückgeliefert<sup>1)</sup>.

b) Ein Versuch, in Brenzschleimsäure-Ester mittels Natrium und Kohlensäure die Carboxylgruppe einzuführen, ist negativ verlaufen, und ebenso

c) ein Versuch, der Brenzschleimsäure mittels Natron und Kohlensäure eine zweite Carboxylgruppe zuzuführen.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

<sup>1)</sup> Schmelz und Beilstein (Ann. d. Chem., Suppl. 3, 280) geben an, dass Natriumamalgam Brenzschleimsäure »nicht zu verändern scheint«, Stalman und Kolbe (Zeitschr. f. Chem. 1867, 47) dagegen theilen mit, dass Brenzschleimsäure (Furfurinsäure) durch Natriumamalgam zu Furfuralkohol reducirt wird.

In einer Reihe von vor Kurzem angestellten Versuchen habe ich nach dem Behandeln von je 5 g Brenzschleimsäure mit Aluminiumfeile, Zink, Zinn in theils alkalischer, theils salz- oder schwefel-saurer Lösung immer grössere Mengen Brenzschleimsäure zurückerhalten, ohne dass es mir möglich gewesen ist, ausser humin- oder harz-artigen Massen (in den Mischungen mit concentrirter Salzsäure) und Spuren von den Schmelzpunkt der Brenzschleimsäure herunterdrückenden Stoffen etwas Greifbares zu isoliren. Tollens.