

Brenztraubensäure-*p*-toluidid.

2 g Pyridinkörper werden auf dem Wasserbade in eine Lösung von 2 g *p*-Toluidin in 5 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, fügt man zu der Lösung des Toluidoacrylsäuretoluidids 10 ccm 5-*n*. Salzsäure zu. Dann erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Das Toluidid scheidet sich schon in der Wärme als weiße Krystallmasse ab. Man läßt erkalten, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisiert aus sehr viel Wasser um. Das Brenztraubensäuretoluidid schmilzt bei 109°.

0.1799 g Sbst.: 12 ccm N (15.5°, 769.5 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$ . Ber. N 7.90. Gef. N 7.89.

**313. A. Wohl und P. Claussner: Messungen an der Oxymalein- und Oxymumarsäure.**

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingang. am 15. April 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei Darstellung der Oxalessigsäuren nach der von Wohl und Österlin<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift zeigte sich der Nachteil, daß die wäßrigen Lösungen sehr oft ausgeäthert werden müssen, um einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu liefern. Es wurde nun beobachtet, daß Oxymumarsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure beständig und in etwas verdünnterer Säure nur wenig löslich ist, und dieser Umstand gestattet die direkte Gewinnung der hochschmelzenden Säure aus dem Pyridinsalz des Anhydrids in vorzüglicher Ausbeute auf folgendem Wege:

1. Die Pyridinverbindung wird unter Kühlung in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure, worin sie sehr leicht löslich ist, eingetragen. Dann läßt man kurze Zeit stehen und gibt unter starker Kühlung vorsichtig Wasser zu, bis die Säure auszufallen beginnt, reibt etwas mit dem Glasstabe und läßt das Ganze am besten über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Die fast vollkommen auskrystallisierte Säure wird über Asbest abgesaugt und auf Ton aufgetragen. Das Filtrat verdünnt man etwas mit Wasser und äthert die ziemlich geringe Flüssigkeitsmenge des öfteren mit Äther aus. In diesen Äther trägt man nun die auf Ton abgepreßte Hauptmasse ein, fügt eventuell

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1139 [1901].

bis zur vollständigen Lösung noch etwas Äther zu und schüttelt nun das Ganze kräftig mit etwas Barytwasser, um die beigemengte Schwefelsäure vollkommen zu entfernen. Nach dem Abgießen, Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Abfiltrieren der ätherischen Lösung wird der Äther im Vakuum bei 20° verdampft. Die Säure bleibt dann, manchmal etwas gelblich gefärbt, zurück, wird aus heißem Aceton unter Zusatz von Benzol umkrystallisiert, im Vakuum getrocknet und bildet so ein rein weißes Krystallpulver vom Schmp. 184°. Die durch das Ausäthern beigemengte Schwefelsäure kann durch Umkrystallisieren allein nicht entfernt werden.

2. Man löst die Pyridinverbindung in möglichst wenig Wasser, gibt unter kräftiger Kühlung langsam soviel konzentrierte Schwefelsäure zu, daß die Säure anfängt, auszukrystallisieren und verfährt weiter wie oben.

Die niedrigschmelzende Säure wurde genau nach dem Verfahren von Wohl und Österlin dargestellt. Dabei ergab sich, daß der Unterschied des Schmelzpunktes, nach Wohl und Österlin 146°, nach Michael 152°, darin seine Aufklärung findet, daß die bei 146° schmelzende Säure noch durch anhaftende Spuren von Schwefelsäure verunreinigt war. Es wurde deshalb die ätherische Lösung mit etwas Barytwasser kräftig geschüttelt und nach dem Umkrystallisieren aus kaltem Aceton und Benzol eine Säure erhalten, deren Schmp. 152° mit dem von Michael<sup>1)</sup> angegebenen übereinstimmt. Allerdings hängt die beobachtete Temperatur, wie bei Zersetzungspunkten überhaupt, sehr von der Art des Erhitzens ab und wird bei laugsamem Anwärmen stark erniedrigt. Die Werte 152° und 184° werden nur mit frisch dargestellten Säuren bei raschem Erhitzen erreicht.

#### Verbrennungswärmen.

Die Ausführung<sup>2)</sup> der Bestimmungen geschieht in der Berthelot'schen Bombe mit Platinfutter in auf 25 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff. Die Substanz wird in Pastillenform gepreßt und durch einen dünnen Eisendraht mittelst elektrischer Zündung die Verbrennung eingeleitet. Die Wasserfüllung beträgt 2000 g, der Wasserwert von Bombe und Calorimeter wurde durch Verbrennen von je 1 g Benzoesäure zu 440.70 Cal., 439.90 Cal., 442.20 Cal., im Mittel zu 441 Cal. ermittelt. Die ersten Versuche mit je 1 g Oxyfumarsäure gaben wenig untereinander übereinstimmende Werte, weil bei der niedrigeren Verbrennungswärme der sauerstoffreichen Säure die insgesamt entwickelte Wärme so gering war, daß wechselnde, wenn auch geringe Mengen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 203 [1906].

<sup>2)</sup> Ztschr. für angew. Chem. **1900**, 1259.

Kohle unverbrannt zurückblieben. Die für jeden Versuch angewandte Substanz wurde dann auf ca. 2 g erhöht und so diese Fehlerquelle beseitigt.

Oxy-fumarsäure.

1. Sbst.	1.9655 g, korr.	Temp.-Diff. 1.6854°	Verbrenn.-Wärme pro 1 g	2093.15 Cal.
2. »	2.0118 »	»	1.7203°	» 1 » 2087.50 »
3. »	1.9975 »	»	1.7084°	» 1 » 2087.70 »
4. »	2.0040 »	»	1.7146°	» 1 » 2088.50 »
Mittelwert				2089.21 Cal.

Oxy-maleinsäure.

1. Sbst.	1.5381 g, korr.	Temp.-Diff. 1.3638°	Verbrenn.-Wärme pro 1 g	2169.75 Cal.
2. »	1.9996 »	»	1.7785°	» 1 » 2171.20 »
3. »	2.0200 »	»	1.7971°	» 1 » 2171.65 »
Mittelwert				2170.92 Cal.

Demgemäß beträgt die molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen für Oxymaleinsäure 286.58 Cal., für Oxyfumarsäure 275.78 Cal. und die Differenz der Verbrennungs- bzw. Bildungswärmen 10.8 Cal. gegen 8.2 Cal. für Fumarsäure-Maleinsäure.

Die Korrektur für konstanten Druck berechnet sich für  $C_4H_4O_5$  und 17° zu  $-1.67$  Cal.; daraus ergibt sich für Oxymaleinsäure  $Q_{Tp} = 284.9$  Cal. und die Bildungswärme zu 230.3 Cal., für Oxyfumarsäure  $Q_{Tp} = 274.10$  Cal. und die Bildungswärme zu 241.1 Cal.<sup>1)</sup>

Leitfähigkeit.

Die Messungen wurden im physikal.-chem. Laboratorium der hiesigen Hochschule ausgeführt und auf Anraten von Prof. Bose, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken, das sehr bequeme Meßgefäß (Dreikugelapparat) von M. Cantor<sup>2)</sup> benutzt. Für jede Form sind zwei Versuchsreihen angestellt worden.

Oxy-fumarsäure, Leitfähigkeit bei 17°.

	v	10	20	40	80	160	320	640
I.	$\mu_v$	= 51.83	69.97	93.95	124.14	161.89	201.0	242.44
II.	$\mu_v$	= 52.18	70.80	94.15	124.50	161.70	201.2	—

Mittels des theoretischen Grenzwertes  $\mu_\infty = 337.12$  berechnen sich die Mittelwerte aus I zu  $k_I = 0.002765$ , aus II zu  $k_{II} = 0.02762$ , im Mittel also  $K = 0.276$ .

<sup>1)</sup> Formeln vergl. Chem.-Kal. 1905, S. 148.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 9, 922.

Oxy-maleinsäure, Leitfähigkeit bei 17°.

v	10	20	40	80	160	320	640
I. $\mu_v =$	49.62	67.74	92.10	121.10	153.4	192.9	234.9
II. $\mu_v =$	49.30	68.92	92.06	121.00	155.0	193.7	233.7

Daraus  $k_I = 0.002505$ ,  $k_{II} = 0.002504$  und  $K = 0.2505$ .

H. O. Jones und O. W. Richardson <sup>1)</sup> haben für »Oxalessigsäure« ohne weitere Unterscheidung beider Formen  $K = 1.33$  gefunden, also wohl eine bereits Essigsäure und Oxalsäure enthaltende Lösung gemessen; dafür spricht auch, daß diese Lösung nach ihren Angaben beim Kochen die Leitfähigkeit nicht mehr veränderte.

### Molekularrefraktion <sup>2)</sup>.

Die Messungen erfolgten am Refraktometer nach Pulfrich bei 20° unter Benutzung der D-, C- und F-Linie und mit 5.5-prozentigen propylalkoholischen und 10-prozentigen wäßrigen Lösungen.

Es wurde für das molekulare Brechungsvermögen R gefunden:

1. In propylalkoholischer Lösung: spez. Gewicht des Lösungsmittels 0.8060 bei 20°, Brechungsvermögen  $N_D = 0.2913$ ,  $N_C = 0.2977$ ,  $N_F = 0.27454$ .

Oxy-maleinsäure	Oxy-fumarsäure
spez. Gew. d. Lös. 0.8307 bei 20°	0.8307 bei 20°
D-Linie $i = 56^\circ 38'$ , $R = 24.90$	$i = 56^\circ 35'$ , $R = 25.32$
C-Linie $i = 56^\circ 00'$ , $R = 24.90$	$i = 55^\circ 56.5'$ , $R = 25.21$
F-Linie $i = 58^\circ 17'$ , $R = 25.35$	$i = 58^\circ 16'$ , $R = 25.35$

2. In wäßriger Lösung: spez. Gewicht des Lösungsmittels 0.99825 bei 20°; Brechungsvermögen desselben:  $N_D = 0.20634$ ,  $N_C = 0.21170$ .

Oxy-maleinsäure	Oxy-fumarsäure
D-Linie $i = 64^\circ 39'$ , $R = 23.90$	$i = 64^\circ 38.5'$ , $R = 23.94$
C-Linie $i = 64^\circ 53.5'$ , $R = 24.28$	$i = 63^\circ 52.5'$ , $R = 24.35$

Berechnet <sup>3)</sup> man die theoretischen Werte für  $C_4H_4O_5$  einmal mit 3 Hydroxylen, 2 Carbonylen und einer Äthylenverbindung (Enolform), ein zweites Mal mit Hydroxylen und 3 Carbonylen ohne Äthylenbindung (Ketoform), so ergibt sich folgende

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **81**, 1158.

<sup>2)</sup> Brühl, Ztschr. f. physikal. Chem. **1**, 317; **2**<sup>1</sup>, 393.

<sup>3)</sup> Konstanten: vergl. Nernst, Theoret. Chem., S. 311.

Zusammenstellung:

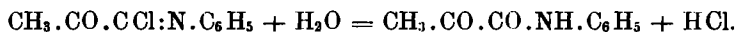
	Linie	Oxymalein-		Theoretische Werte	
		säure	säure	Enolform	Ketoform
In	D	24.90	25.32	25.05	25.99
Propyl- alkohol	C	24.90	25.21	24.68	25.69
	F	25.35	25.35	25.43	26.40
In Wasser	D <sup>1)</sup>	23.90	23.94	25.05	25.99
	C	24.28	24.35	24.68	25.69

Die beiden Säuren zeigen also in den Molekularrefraktionen nur geringe Unterschiede; unverkennbar tritt der etwas höhere Wert für die höher schmelzende Oxyfumarsäure und die bessere Anlehnung an den theoretischen Wert der Enolform hervor.

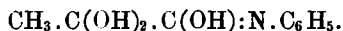
### 314. A. Wöhl und L. H. Lips: Über Amide der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 15. April 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Das Brenztraubensäureanilid hat zuerst Nef<sup>2)</sup> durch Zersetzung des entsprechenden Imidchlorids mit Wasser dargestellt:



Er beobachtete, daß die Verbindung, die in Sodalösung unlöslich ist, von Alkalien aufgenommen wird. Beim Ansäuern erhielt er aber nicht die ursprüngliche Substanz zurück, sondern eine bei 196° schmelzende Verbindung, welche er für ein polymeres Brenztraubensäureanilid erklärt, und er vermutet eine Wasseraddition an die Ketongruppe und Wiederabspaltung von Wasser unter Polymerisation unter Annahme des folgenden Zwischenproduktes:



Bischoff und Walden<sup>3)</sup>, die Brenztraubensäureanilid aus Milchsäureanilid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und darauf folgende Spaltung des so entstandenen chlorhaltigen Zwischenproduktes durch Wasser erhielten, haben auch die polymere Verbindung dargestellt und dieselbe durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Eisessig und Aceton als bimolekular charakterisiert. Durch Sublimation erhielten sie die monomolekulare Verbindung zurück.

<sup>1)</sup> Ähnliche größere Abweichungen vom theoretischen Wert sind auch des öfteren schon von Brühl beobachtet worden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **270**, 300.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **279**, 79.