

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 40.9, H 6.8, N 15.9.
 Gef. » » 39.7, 40.1, » 7.1, 7.0, » 16.3.

Auf Oxalhydroxamsäure selbst wirkte Jodäthyl bei 14tägigem Stehen mit derselben nicht ein.

Die Säure konnte ohne Veränderung stundenlang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt werden. — Auch Chlorbenzoyl wirkte auf die trockene Säure bei Siedehitze des Wassers trotz tagelangem Erhitzen nicht ein. — Beim Schütteln einer Lösung von Oxalhydroxamsäure (1 Mol.) in wässriger Kalilauge (2 Mol.) mit Chlorbenzoyl entstand Dibenzhydroxamsäure.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass Oxaläther in wechselnder Weise auf Hydroxylamin einwirken kann; je nach den Umständen entstehen verschiedene, den verschiedenen Amiden der Oxalsäure entsprechende Verbindungen.

Ich verkenne nicht, dass die Arbeit noch viele Lücken aufweist. Die einzelnen Verbindungen und die Umstände, unter welchen sich ganz bestimmte bilden, sind noch nicht scharf genug gekennzeichnet, gleich zusammengesetzte, auf verschiedenen Wegen erhaltene, noch nicht genau mit einander verglichen; von theoretischen Betrachtungen will ich ganz absehen. Es war meine Absicht, vor der Veröffentlichung das Mangelnde zu ergänzen. Da aber Hantzsch¹⁾ in dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte ebenfalls Mittheilungen über Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther macht, hielt ich es für angemessen, festzustellen, wie weit die Untersuchung des Gegenstandes im hiesigen Laboratorium gediehen ist und in welcher Richtung sie fortgesetzt wird.

Königsberg, 16. April 1894.

212. K. Auwers und A. Jacob: Ueber stereoisomere Butan-tetracarbonsäuren.

(Eingegangen am 9. April.)

Einleitung.

Lässt man Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung auf Akonitsäureester einwirken, und verseift das entstandene Condensationsproduct durch Kochen mit Salzsäure, so erhält man, wie seinerzeit berichtet²⁾, ein Gemisch von drei Säuren. Die als Hauptproduct auftretende Säure vom Schmelzpunkt 189° wurde als Ketopentame-

thylendicarbonsäure, $C_2O_2H \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CH_2 > CO$, erkannt; die bei 244°

¹⁾ Diese Berichte 27. 801.

²⁾ Diese Berichte 26, 364.

schmelzende Säure erwies sich als normale Butantetracarbonsäure, $\text{CH}_2\text{—CH—CH—CH}_2$; die Constitution der dritten Säure, $\text{CO}_2\text{H CO}_2\text{H CO}_2\text{H CO}_2\text{H}$; die Constitution der dritten Säure, welche bei 185° unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt, konnte damals noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Auch die Frage, ob sich die Pentamethylenverbindung direct bei der Condensation bilde, oder erst secundär bei der Verseifung des primären normalen Condensationsproductes entstehe, musste offen gelassen werden.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung hat zunächst einen Beitrag zur Lösung dieser letzteren Frage geliefert. Bringt man nämlich Natriummalonsäureester und Akonitsäureester anstatt in alkoholischer, in benzolischer Lösung zusammen, so entsteht ein Product, welches bei der Verseifung mit Salzsäure ausschliesslich die Säuren (244°) und (185°) liefert, dagegen keine Spur der Ketonsäure. Dies gilt, so lange man nicht mehr als ein Atom Natrium auf ein Molekül Malonsäureester anwendet. Steigert man dagegen die Menge des Natriums etwa auf $1\frac{1}{2}$ — 2 Atome, so tritt unter den Producten der Verseifung die Ketopentamethylensäure wieder auf. Die Bildung dieser Verbindung ist daher nicht auf einen abnormen Verlauf der Verseifung des ursprünglichen Condensationsproductes zurückzuführen, sondern die Säure wird sich bereits im Momente der Condensation unter dem Einfluss des Natriumalkoholats, bezw. des überschüssigen Natriums bilden¹⁾. Dieser Fall bietet einen weiteren Beleg für die neuerdings häufiger beobachtete Thatsache, dass Reactionen, bei denen Natriumverbindungen von Säureestern eine Rolle spielen, grade in alkoholischer Lösung leicht einen anormalen Verlauf nehmen.

Weiter ist es gelungen, die Natur der dritten, unter Aufschäumen schmelzenden Säure aufzuklären. Dieselbe stellt gleichfalls eine normale Butantetracarbonsäure dar, ist also stereoisomer mit der hochschmelzenden Säure. Die analytischen Daten hatten schon früher diese Auffassung nahe gelegt, doch konnten die Ergebnisse der Moleculargewichtsbestimmung nicht damit in Einklang gebracht werden. Untersucht man nämlich die Substanz nach der Raoult-Beckmannschen Methode in Eisessig, so beobachtet man Gefrierpunkterniedrigungen, aus denen sich das Moleculargewicht zu $150\text{—}155$ berechnet, während 234 der einer Butantetracarbonsäure entsprechende Werth ist. Nähere Kenntniss der Säure liess später vermuthen, dass sie in Eisessig vielleicht eine Wasserabspaltung erleide, die Moleculargewichtsbestimmung wurde daher in wässriger Lösung wiederholt und lieferte in der That Werthe, die auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ stimmten.

¹⁾ Vergl. die anscheinend analoge Ueberführung von Adipinsäureester durch Natrium und Alkohol bei 120° in Ketopentamethylenmonocarbonsäureester. (Dieckmann, diese Berichte 27, 103).

Titirung, sowie Analyse des Silbersalzes und des Tetramethyl-esters der Säure bewiesen weiter die Richtigkeit dieser Formel. Vor allem bestätigte das Verhalten der Säure gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, dass in ihr eine normale Butantetracarbonsäure vorliegt, da sie bei der Behandlung mit diesen Agentien ein zweifaches Anhydrid, $C_4H_6\left(\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O\right)_2$, liefert. Dieses Anhydrid ist isomer, nicht identisch mit dem früher beschriebenen, welches man aus der hochschmelzenden Tetracarbonsäure gewinnt.

Auch das elektrische Leitvermögen der Säure, für dessen Bestimmung wir Hrn. Dr. H. Wislicenus zu bestem Danke verpflichtet sind, stimmt mit dem der isomeren *h*-Säure nahezu überein, was gleichfalls für gleiche Constitution beider Säuren spricht.

Die Butantetracarbonsäure, die als eine symmetrische disubstituirte Bernsteinsäure aufgefasst werden kann und zwei asymmetrische

Kohlenstoffatome enthält: $CO_2H \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{CH} \cdot CO_2H$
 $CO_2H \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{CH} \cdot CO_2H$, tritt also analog den symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in zwei stereoisomeren Configurationen auf.

Versuche, durch Erhitzen im Rohr mit Wasser oder Salzsäure auf hohe Temperatur die eine Säure in die andere umzuwandeln, hatten keinen Erfolg; beide Säuren wurden bei dieser Behandlungsweise im Wesentlichen unverändert zurückgewonnen. Dagegen gelingt die gegenseitige Ueberführung auf indirectem Wege.

Früher, als die Constitution der niedrighschmelzenden Säure noch nicht erkannt war, ist angegeben worden, dass diese Säure beim Schmelzen unter Wasserabspaltung glatt in die hochschmelzende Butantetracarbonsäure übergehe. Man hatte dabei nämlich ein Product erhalten, dass ungereinigt nur etwa 4° niedriger schmolz als jene Säure, den Charakter einer Säure, nicht eines Anhydrids, zeigte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der Butantetracarbonsäure besass. Die geringe Schmelzpunktsdifferenz vor dem Umkrystallisiren wurde als unerheblich betrachtet, da geringe Verunreinigungen die Schmelzpunkte dieser Substanzen oft weit stärker beeinflussen, und dieselben ausserdem in hohem Maasse von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig sind. Um constante Zahlen für die Schmelzpunkte zu erhalten, ist es nöthig, die Erhitzung stets in genau der gleichen Weise vorzunehmen. Wir haben das Schwefelsäurebad bis 20° unter den Schmelzpunkt der Substanzen rasch, von diesem Punkt an aber so langsam erhitzt, dass die Temperatur in je 15 Secunden um 1° stieg. Unter diesen Bedingungen schmilzt die früher beschriebene Butantetracarbonsäure (*h*-Säure) nicht bei 244°, sondern constant und scharf bei 236°, die isomere *n*-Säure in ganz reinem Zustande nicht bei 185°, sondern bei 189°, also genau bei der-

selben Temperatur wie die Ketopentamethyldicarbonsäure, und die Säure, welche beim Erhitzen unter Wasserabspaltung aus ihr entsteht, bei 232°.

Quantitative Versuche ergaben, dass die *n*-Butantetracarbonsäure beim Schmelzen ein Molekül Wasser abgibt. Demnach musste der Schmelzrückstand das Monoanhydrid einer Tetracarbonsäure oder eine Anhydrodicarbonsäure sein $C_4H_6(CO_2H)_2 \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > O$, was durch die Analyse bestätigt wurde. Gleichzeitig mit der Wasserabspaltung findet aber eine Configurationsänderung statt, denn führt man der Anhydrosäure durch Kochen mit Wasser das abgespaltene Molekül Wasser zu, so wird nicht die *n*-Butantetracarbonsäure zurückgebildet, sondern es entsteht die stereoisomere Säure vom Schmelzpunkt 236°. Die Anhydrosäure ist also als das Monoanhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure aufzufassen. Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure erhitzt man die *n*-Butantetracarbonsäure zweckmässig mit Nitrobenzol auf 180°—190°.

Umgekehrt kann auch die hochschmelzende Säure in die *n*-Säure umgewandelt werden.

Erhitzt man die *h*-Säure andauernd mit Acetylchlorid im Rohr, so verwandelt sie sich, wie bereits früher mitgeteilt, allmählich in ihr zweifaches Anhydrid, das in der oben erwähnten Weise erhitzt constant bei 168°, nicht bei 173°, schmilzt. Bei der gleichen Behandlung liefert die *n*-Säure ein isomeres Dianhydrid vom Schmelzpunkt 248°. Jedes der beiden Anhydride liefert beim Kochen mit Wasser die Säure, aus der es entstanden ist, zurück.

Rascher verläuft die Anhydridbildung, wenn man die beiden Säuren mit Essigsäureanhydrid kocht. Nach wenigen Sekunden ist jede der beiden Säuren in das zugehörige zweifache Anhydrid umgewandelt.

Das Anhydrid (248°) der *n*-Säure ist ein sehr beständiger Körper, das isomere Anhydrid (168°) der *h*-Säure ist dagegen wenig stabil und lässt sich mit Leichtigkeit in das hochschmelzende Anhydrid überführen. Man braucht es zu diesem Zweck nur kurze Zeit mit Nitrobenzol, besser noch mit Essigsäureanhydrid zu kochen. Man erhält daher das Anhydrid (248°) auch, wenn man die *h*-Butantetracarbonsäure längere Zeit mit siedendem Essigsäureanhydrid behandelt. Man kann auf diese Weise beliebige Quantitäten der hochschmelzenden Säure nahezu quantitativ in die isomere Säure (189°) überführen. Auch durch kurzes Erhitzen über seinen Schmelzpunkt kann das Anhydrid (168°) in die hochschmelzende umgewandelt werden, doch anscheinend nur, wenn ihm bereits Spuren dieser Substanz beigemischt sind. Näheres darüber vergl. im experimentellen Theil.

Einen Ueberblick über die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Substanzen giebt die folgende kleine Tabelle.

Wie diese Uebersicht zeigt, hat man es in der Hand, ausgehend von einer beliebigen der fünf Verbindungen die anderen vier entweder direct oder auf Umwegen darzustellen, und zwar mit Hülfe von Reactionen, die sämmtlich sehr glatt verlaufen und annähernd quantitative Ausbeuten liefern. Dieser Umstand ist von grossem Werth für die Verarbeitung des ursprünglichen Reactionsproductes, welches ein Gemisch der verschiedenen Säuren darstellt. Während man früher die einzelnen Substanzen durch mühselige fractionirte Krystallisation aus Wasser trennen musste, verwandelt man jetzt durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid das Gemisch in das einheitliche Anhydrid vom Schmelzpunkt 248^o, und kann dann von diesem aus die übrigen Körper leicht im Zustande völliger Reinheit darstellen.

Zur Bestimmung der Configuration der beiden isomeren Tetracarbonsäuren bieten ihr verschiedenes Verhalten bei der Wasserabspaltung und die ungleiche Stabilität ihrer Anhydride einige Anhaltspunkte. Indessen soll von der Aufstellung und Discussion bestimmter Formeln Abstand genommen werden, da diese Speculationen in Anbetracht der complicirten Verhältnisse, zumal der verschiedenen Möglichkeiten der Anhydridbildung, sehr unsicherer Natur sein würden, und ja auch über die Configuration der bei weitem einfacher constituirten Dialkylbernsteinsäuren noch wesentliche Meinungsverschiedenheiten herrschen.

Die weitere Untersuchung der Butantetracarbonsäuren ist nach verschiedenen Richtungen hin in Angriff genommen, worüber später berichtet werden soll.

Experimenteller Theil.

Darstellung der isomeren Butantetracarbonsäuren.

Um die Butantetracarbonsäuren frei von Ketopentamethylendicarbonsäure zu erhalten, muss man die Condensation von Natriummalonsäureester und Akonitsäureester in benzolischer Lösung vornehmen und einen Ueberschuss von Natrium vermeiden. Zu einem Molekül Malonsäureester, mit etwa dem fünffachen Volumen trockenen Benzols verdünnt, fügt man ein Atom möglichst fein granulirtes Natrium und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis alles metallische Natrium verschwunden ist, oder höchstens noch Spuren davon vorhanden sind. Zu dem dünnen, gallertartigen Brei des Natriummalonsäureesters setzt man darauf ein Molekül Akonitester, wobei eine lebhaft Wärmeentwicklung stattfindet und eine klare, rothbraun gefärbte Lösung entsteht. Man digerirt noch kurze Zeit — etwa $\frac{1}{2}$ Stunde — auf dem Wasserbade und destillirt dann das Benzol möglichst vollständig ab. Das rückständige Oel wird in viel Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, abgetrennt und durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure (1 Vol. Ester,

$\frac{3}{4}$ Vol. concentrirte Salzsäure, $\frac{3}{4}$ Vol. Wasser) verseift. Aus der klaren Lösung scheidet sich, eventuell nach vorherigem Kochen mit Thierkohle, bei längerem Stehen ein Gemisch beider Butantetracarbonsäuren als dichte Krystallmasse ab. Man filtrirt, trocknet die Krystalle und rührt sie mit Essigsäureanhydrid zu einem dünnen Brei an. Erwärmt man dieses Gemisch in einem geräumigen Kolben auf einem Asbestteller über freier Flamme, so erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction, bei der ein lebhaftes Aufschäumen der Masse stattfindet; darauf tritt ruhiges Sieden ein, und das schwer lösliche Anhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure beginnt sich in derben Krystallen auszuscheiden. Um das in Lösung befindliche Anhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure in das isomere umzuwandeln, ist längeres Erhitzen nöthig; man kocht so lange, bis die Masse der ausgeschiedenen Krystalle sich nicht mehr vermehrt, oder bis eine filtrirte Probe bei weiterem Erhitzen keine Krystalle mehr abscheidet. Zum Schluss wird das Anhydrid abfiltrirt und erst mit Eisessig, dann mit Wasser oder Aether gewaschen. Aus dem Filtrat kann man durch Eindampfen oder durch Zusatz von Aether noch etwas Anhydrid gewinnen, doch ist die Menge so gering, dass es sich kaum lohnt, sie zu gewinnen.

Das so erhaltene Anhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure ist in der Regel mehr oder weniger dunkel gefärbt. Um völlig reine Präparate zu gewinnen, löst man das Anhydrid in siedendem Wasser und kocht mehrere Stunden mit Thierkohle. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt reine *n*-Butantetracarbonsäure vom Schmp. 189° , die durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in reines Anhydrid zurückverwandelt, oder durch Erhitzen mit Nitrobenzol auf Anhydrosäure verarbeitet werden kann. Die Ausbeute an reiner *n*-Säure beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

Wendet man bei der Condensation von Malonsäureester und Akonitsäureester mehr als ein Atom Natrium an, oder arbeitet man in alkoholischer Lösung, so erhält man, wie eingangs erwähnt, neben den beiden Butantetracarbonsäuren beträchtliche Mengen von Ketopentamethylendicarbonsäure. Aus dem Säuregemisch isolirt man zunächst durch Krystallisation aus heissem Wasser den grössten Theil der ziemlich schwer löslichen Ketonsäure. Sämmtliche dabei abfallenden Mutterlaugen dampft man zur Trockne und kocht den Rückstand mit Essigsäureanhydrid. Dabei bleibt die Ketonsäure unverändert, während die Tetracarbonsäuren in Anhydrid übergeführt werden. Behandelt man darauf das Reactionsproduct mit stark verdünnter Soda, so geht die Ketonsäure in Lösung, während das Anhydrid hinterbleibt, und man kann auf diese Weise eine ziemlich vollständige Trennung erzielen. Die Reinheit der Ketonsäure erkennt man daran, dass sie bei 189° ohne eine Spur von Gasentwicklung schmilzt. Die Tetracarbonsäure prüft man, indem man eine kleine

Probe mit einem Gemisch gleicher Volumina concentrirter Salpetersäure und Wasser einige Augenblicke zum Sieden erhitzt: war die Säure rein, so bleibt die Lösung farblos, enthielt sie Ketonsäure, so tritt starke Gelbfärbung, eventuell Entwicklung brauner Dämpfe ein, da die Ketonsäure von verdünnter Salpetersäure äusserst leicht oxydirt wird. Man kann auf diese Weise sehr geringe Beimengungen von Ketonsäure mit Sicherheit erkennen.

n-Butantetracarbonsäure. 189^o.

Diese Säure krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, verfilzten Nadeln; bei freiwilliger Verdunstung einer wässrigen Lösung erhält man meist Rosetten von spitzen, durchsichtigen Prismen.

100 Th. Wasser lösen bei 19^o 27.36 Th. Säure.

In warmem Alkohol ist die Substanz leicht löslich, mässig in Aceton, nur spurenweise in Benzol, Chloroform, Essigester, Aether und Ligroin.

Sie schmilzt bei 189^o unter stürmischer Gasentwicklung und erstarrt gleich darauf zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die bei 232^o schmilzt. Erhitzt man die Säure äusserst langsam, so entweicht das Wasser allmählich, man beobachtet dann keinen Schmelzpunkt bei 189^o, sondern erst bei 232^o.

Analyse: Ber. für C₈H₁₀O₈.

Procente: C 41.03, H 4.27.

Gef. » » 41.60*, 41.23*, 41.12*, 40.85, 40.99,

» » H 4.88*, 4.61*, 4.60*, 4.62, 4.44¹⁾.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig nach Raoult. T = 39.

g Eisessig	g Substanz	Erniedrigung	g Substanz auf 100 g Eisessig	Mol.-Gew.
15.43	0.1795	0.293	1.16	155
15.00	0.7280	1.252	4.85	151

Die gefundenen Zahlen weichen von dem theoretischen Werth 234 sehr erheblich ab. Worauf dieses abnorme Verhalten der Säure zurückzuführen ist, muss dahingestellt bleiben. Man könnte annehmen, dass die Säure in essigsaurer Lösung zum Theil in Wasser und Anhydrosäure dissociirt wird, doch krystallisirt beim Eindunsten der Lösung unveränderte *n*-Butantetracarbonsäure aus, und auch durch Kochen mit Eisessig wird die Säure nicht verändert. Dass aber lediglich das Lösungsmittel die Ursache der Abweichung ist, ergibt die Moleculargewichtsbestimmung der Säure in wässriger Lösung nach Raoult, bei der normale Werthe erhalten wurden. (T = 18.9.)

¹⁾ Die mit einem * versehenen Analysen sind gelegentlich einer früheren Untersuchung der Säure von Hrn. stud. A. Imhäuser ausgeführt.

g Wasser	g Substanz	Erniedrigung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew.
15.00	0.1895	0.110	1.26	217
15.00	0.3630	0.204	2.41	223

Nach Bestimmung des Moleculargewichts konnte der vierbasische Charakter der Säure durch Titrirungen mit $\frac{1}{10}$ *n*-Alkali und Phenolphthalein festgestellt werden.

0.1537 g Säure verbrauchten 26.1 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge; ber. 26.28.
0.0747 * » » 12.77 » $\frac{1}{10}$ *n*-Kalilauge; » 12.77.

Für das elektrische Leitvermögen ermittelte Hr. Dr. H. Wislicenus den Werth $K = 0.0400$, und für die isomere *h*-Butantetracarbonsäure $K = 0.0414$. Beide Säuren besitzen also nahezu dasselbe Leitvermögen, ganz ähnlich wie dies bei verschiedenen stereoisomeren Derivaten der Glutarsäure der Fall ist.

Ueber das Leitvermögen der Natriumsalze der beiden Butantetracarbonsäuren theilte uns Hr. Dr. H. Wislicenus Folgendes mit:

»Die empirische Regel für die Bestimmung der Basicität aus der Zunahme der Leitfähigkeit der Natriumsalze mit der Verdünnung versagt leider bei Ihren Säuren. Alle bisher hierauf geprüften Tetracarbonsäuren sind weit stärker als die Ihrigen; bei letzteren erreicht die Dissociation der Natriumsalze blos $\frac{3}{4}$ des erwarteten Werthes.

Natriumsalze der

Säure vom Schmp. 236°		Säure vom Schmp. 189°	
ν	μ	ν	μ
32	80.95	32	81.75
64	88.87	64	88.62
128	95.98	128	95.75
256	101.9	256	101.9
512	106.7	512	107.4
1024	110.0	1024	110.8
$\Delta = 29.05$		$\Delta = 29.35.$	

Die Säure kann viele Stunden lang mit Wasser oder verdünnter Salzsäure im Rohr auf 210°—230° erhitzt werden, ohne ausser einer geringen Zersetzung irgendwelche Veränderung zu erleiden.

Salze der *n*-Butantetracarbonsäure.

Das Silbersalz der Säure wird aus einer neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als amorpher, weisser Niederschlag gefällt, der bei 100° nicht an Gewicht verliert und am Lichte sich allmählich bräunt.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Ag_4O_8$.

Procenle: Ag 65.24.

Gef. » » 64.09, 64.24, 64.40, 64.66, 65.03.

Das Baryumsalz scheidet sich aus mässig concentrirten Lösungen des Ammoniumsalzes in der Kälte auf Zusatz von Chlor-

baryum als flockiger Niederschlag aus, der durch Kochen in ein Gemisch mikroskopisch feiner Nadeln und derberer Krystalle verwandelt wird. Sehr verdünnte Lösungen des Ammoniumsalzes geben in der Kälte mit Chlorbaryum keine Fällung, dieselbe tritt jedoch sofort beim Erwärmen ein.

Nickellösung giebt in der Kälte keinen, beim Aufkochen einen hellgrünen, mikrokrystallinischen Niederschlag.

Cobaltlösung fällt in der Hitze rosafarbene, mikroskopisch kleine, zugespitzte Prismen aus.

Zinklösung liefert beim Aufkochen ein öliges Salz, das rasch krystallinisch erstarrt und beim Abkühlen sich allmählich wieder löst.

Manganlösung giebt in der Hitze einen weissen, klumpigen Niederschlag, der beim Erkalten sehr rasch verschwindet.

Neutraler Tetramethylester.

Zur Darstellung des Methylesters löst man die *n*-Butantetracarbonsäure in möglichst wenig Methylalkohol, sättigt unter guter Kühlung mit Salzsäuregas, lässt die Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst sie dann auf ein Uhrglas. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der Ester in kleinen, derben, stark glänzenden Prismen ab. Aus heissem Wasser oder siedendem Ligroïn erhält man die Verbindung in flachen, schief abgeschnittenen Prismen und Tafeln, die constant bei 75°—76° schmelzen. In allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr leicht löslich.

Von concentrirter Sodalösung wird der Körper nicht angegriffen, er stellt also den neutralen Tetramethylester, $C_4H_6(CO_2CH_3)_4$, dar.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_8$.

Procente: C 49.66, H 6.21.

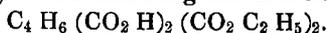
Gef. » » 49.37, » 6.36.

Bei der Verseifung mit wenig verdünnter Salzsäure wurde reine *n*-Butantetracarbonsäure (189°) zurückgewonnen; die Abwesenheit von Ketopentamethylensäure wurde durch die Salpetersäureprobe nachgewiesen.

Saurer Diäthylester.

Behandelt man eine Lösung von *n*-Butantetracarbonsäure in Aethylalkohol in der Kälte mit Salzsäuregas, so scheiden sich bereits während des Einleitens des Gases Krystalle ab, und die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einem dicken Krystallbrei. Man filtrirt, wäscht mit Alkohol und krystallisirt aus heissem Wasser um. Der Körper bildet rosettförmig verwachsene, derbe Nadeln vom Schmp. 168°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser, sehr leicht in Aceton, mässig in Aether und Essigester, schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

Aus Sodalösung treibt die Substanz Kohlensäure aus, ist also nicht der neutrale, sondern ein saurer Ester, und zwar nach den Ergebnissen von Analyse und Titrirung der Diäthylester,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{12} \text{H}_{18} \text{O}_8$.

Proc. C 49.66, H 6.21.

Gef. » » 49.49, » 6.45.

Titrirung: I. 0.1225 g Substanz verbrauchten 7.92 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge; ber. 8.45.

» II. 0.1745 g Substanz verbrauchten 12.10 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge; ber. 12.03.

Neutraler Tetraäthylester.

Löst man den Diäthylester in warmem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, oder behandelt man von vornherein die *n*-Butantetracarbonsäure in der Hitze mit Alkohol und Salzsäure, so findet beim Erkalten keine Abscheidung von Krystallen statt, sondern es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein schweres Oel, das in Soda unlöslich ist. Um Spuren des sauren Esters zu entfernen, nimmt man das Oel in Aether auf, schüttelt mit Soda und Wasser, trocknet die ätherische Lösung über Potasche und destillirt. Das Oel geht bei etwa 300° über; zu einer genaueren Siedepunktsbestimmung reichte die Menge nicht aus.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16} \text{H}_{26} \text{O}_8$.

Procente: C 55.49, H 7.52.

Gef. » » 55.20, » 7.63.

Saurer Dipropylester.

Eine in der Kälte mit Salzsäure gesättigte propylalkoholische Lösung der *n*-Butantetracarbonsäure bleibt zunächst klar, nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt jedoch die Abscheidung von Krystallen, die rasch zunimmt. Dieses Product ist bis auf wenige Oeltropfen in Soda löslich und wird durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt. Zur völligen Reinigung löst man den Ester in Chloroform und fällt durch Ligroin. Mikroskopische Prismen. Schmp. 129°.

Durch eine Titrirung wurde festgestellt, dass analog dem Verlauf der Reaction in äthylalkoholischer Lösung, der saure Dipropylester, $\text{C}_4 \text{H}_6 (\text{CO}_2 \text{H})_2 (\text{CO}_2 \text{C}_3 \text{H}_7)_2$, entstanden war.

0.1854 g Substanz verbrauchten 11.90 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge; ber. 11.66 ccm.

Dianhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure.

Das normale zweifache Anhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure wird erhalten, wenn man die Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt.

Acetylchlorid bewirkt die Umwandlung nur langsam; beispielsweise musste ein Gemisch von 1.5 g Säure und 15 ccm Acetylchlorid

zwei Tage im Rohr auf 100° erhitzt werden, um alle Säure zu anhydrisiren. Das Product, das man auf diese Weise erhält, stellt eine feinpulverige, weisse Masse dar, die nur mit Aether gewaschen zu werden braucht, um völlig rein zu sein. Ein Monoanhydrid entsteht bei dieser Behandlung nicht. Unterbricht man die Reaction früher, so findet man in dem Rohr ein Gemisch von unveränderter Säure und dem gleichen Dianhydrid.

Augenblicklich tritt die Anhydridbildung ein, wenn siedendes Essigsäureanhydrid auf die Säure einwirkt. Erhitzt man z. B. eine kleine Probe der Säure (0.5 g) mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (etwa 5 ccm) eben bis zum Sieden, so beginnt bereits in diesen wenigen Sekunden die Abscheidung des Anhydrids, ehe noch die gesammte Säuremenge in Lösung gegangen ist. Von der Bildung eines Monoanhydrids als Zwischenproduct ist also auch hier nicht die Rede. Auch wenn man feingepulverte *n*-Säure einige Tage mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, wird sie völlig in Anhydrid verwandelt.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung auch in der Hitze so gut wie unlöslich; von siedendem Aceton und Essigsäureanhydrid wird sie etwas aufgenommen; aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in kleinen, diamantglänzenden Krystallen von oktaëdrischem Habitus aus. Ziemlich leicht löslich ist sie in siedendem Nitrobenzol.

Ganz reine Proben erweichen bei 245° und schmelzen unter Bräunung und lebhafter Gasentwicklung bei 248°. Kleine Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt leicht auf 235°—240° herab.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_6$.

Procente: C 48.49, H 3.03.

Gef. » » 47.78, 48.34, » 3.26, 3.09.

Von siedendem Wasser wird das Anhydrid, zumal in ungepulvertem Zustand, verhältnissmässig schwer gelöst; dampft man die Lösung ein, so erhält man chemisch reine *n*-Butantetracarbonsäure. Auch beim Liegen an feuchter Luft verwandelt sich das Anhydrid allmählich in Säure. Die Schnelligkeit der Umwandlung ist sehr wechselnd, manchmal findet man schon nach 12—24 Stunden erhebliche Mengen Säure gebildet, manchmal erst nach Tagen Spuren.

Von concentrirter Sodalösung wird das Anhydrid auch als staubfeines Pulver nur bei längerem Stehen allmählich angegriffen, ein sichtbares Entweichen von Kohlensäure findet nie statt.

Das gleiche Anhydrid entsteht, wenn man die *h*-Butantetracarbonsäure, sowie ihr Mono- oder Dianhydrid längere Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die *n*-Butantetracarbonsäure bildet sich das beschriebene Anhydrid. Ver-

reibt man die Säure mit der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid und destillirt nach beendigter Reaction das Phosphoroxychlorid ab, so hinterbleibt ein dicker Brei weisser Krystalle, die sich nach dem Waschen mit Aether als reines Anhydrid erweisen. Das Anhydrid wird von Phosphorpentachlorid auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen.

h-Butantetracarbonsäure. 236°.

Diese Säure ist bereits früher¹⁾ beschrieben worden. Man gewinnt sie am besten durch Kochen der unten erwähnten Anhydrosäure mit Wasser. Zur Identificirung der so erhaltenen Präparate mit den früheren, durch fractionirte Krystallisation des ursprünglichen Verseifungsproductes gewonnenen, wurde die Säure nochmals analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_8$.

Procente: C 41.03, H 4.27.

Gef. » » 41.28, » 4.52.

Auch die früher in Eisessig ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung wurde in wässriger Lösung wiederholt.

g Wasser	g Substanz	Erniedrigung	g Substanz auf 100 Wasser	Mol.-Gew.	Theorie
15.0	0.1295	0.079	0.86	207	234
15.0	0.4044	0.231	2.70	221	234
15.0	0.6290	0.320	4.23	248	234

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei langsamem Erhitzen (15 Sec. auf 1°) constant und scharf bei 236°.

100 Th. Wasser von 19° lösen 11.77 Th. Säure; die Verbindung ist also erheblich schwerer löslich als die isomere Tetracarbonsäure.

Das elektrische Leitvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes wurde schon oben mitgetheilt.

Eine directe Umlagerung der Säure in die *n*-Butantetracarbonsäure konnte nicht beobachtet werden.

Neutraler Tetramethylester.

Der neutrale Tetramethylester der *h*-Säure wurde in derselben Weise erhalten, wie der der *n*-Säure. Kleine, derbe, nahezu rechtwinklige Platten aus heissem Wasser. Schmp. 63°–64°. Aus heissem Ligroin büschelförmig verwachsene, feine, flache Nadeln. Leicht löslich in den weiteren gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_8$.

Procente: C 49.66, H 6.21.

Gef. » » 50.06, » 6.74.

¹⁾ Diese Berichte 26, 372.

Monoanhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure.

Lässt man auf die *h*-Butantetracarbonsäure wasserentziehende Mittel einwirken, so verliert dieselbe, ganz wie die isomere *n*-Säure zwei Moleküle Wasser und geht direct in ein Dianhydrid über. Ein Monoanhydrid der Säure entsteht dagegen durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus *n*-Butantetracarbonsäure unter gleichzeitigem Eintritt einer molecularen Umlagerung. Diese Reaction findet statt, wenn man die *n*-Säure entweder für sich, oder mit einer hochsiedenden Flüssigkeit auf etwa 190° erhitzt.

Ein quantitativer Versuch der ersteren Art wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge Substanz wurde in einem kleinen Siedekölbchen, durch das ein schwacher Strom trockner und kohlenstofffreier Luft gesaugt wurde, im Schwefelsäurebad auf 190° erhitzt und die Destillationsproducte in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufgefangen. Nach halbstündigem Erhitzen war das Gewicht der einzelnen Apparate constant.

3.0858 g *n*-Säure verloren 0.2428 g an Gewicht, während das Chlorcalciumrohr um 0.2455 g zugenommen hatte. Kohlensäure wurde nicht entwickelt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_8 - H_2O$.	Procente: H_2O 7.63.
Gef. aus dem Gewichtsverlust der Substanz	» » 7.87.
» » der Gewichtszunahme des $CaCl_2$ -Rohrs	» » 7.96.

Bei der angegebenen Temperatur verliert also die *n*-Butantetracarbonsäure genau ein Molekül Wasser. Löst man die grau gefärbte Masse in wasserfreiem Aceton, kocht mit Thierkohle und fällt mit Chloroform, so erhält man das chemisch reine Monoanhydrid der *h*-Tetracarbonsäure.

Steigert man die Temperatur während des Versuches auf 200°, so färbt sich die Masse sehr dunkel, und der Gewichtsverlust beträgt mehr als der Abspaltung von einem Molekül Wasser entspricht.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Anhydrosäure eignet sich diese Methode nicht, da fast immer eine theilweise Verkohlung der äusseren Partien des Säurepulvers eintritt. Als zweckmässiges Verfahren hat sich das Erhitzen der *n*-Säure mit Nitrobenzol erwiesen.

30 g *n*-Butantetracarbonsäure werden in einem Becherglase oder einer Porzellanschale mit 100 ccm Nitrobenzol auf einer Asbestplatte über freier Flamme unter beständigem Umrühren erhitzt. Von etwa 120° an beginnt eine langsame Gasentwicklung. Die Säure löst sich zum Theil auf, der Rest schmilzt gegen 170° zu einem schweren Oel zusammen, das bei 180°—190° unter lebhaftem Aufkochen in Lösung geht. Man hält die Temperatur noch einige Augenblicke auf 190° bis nur vereinzelte Gasblasen aufsteigen und die Lösung sich zu

trüben beginnt. Unter fortgesetztem Kratzen mit einem Glasstabe lässt man erkalten und die schweren Krystalle der Anhydrosäure sich absetzen. Nach völliger Abkühlung filtrirt man und wäscht mit Aether. Das Product ist bis auf Spuren beigemengten Dianhydrids reine Anhydrosäure. Aus 30 g *n*-Säure bekommt man durchschnittlich 25 g Anhydrosäure; d. h. etwa 90 pCt. der Theorie. Man muss darauf achten, dass die Temperatur nicht über 190° steigt und längeres Erhitzen vermeiden, da sonst grössere Mengen des hochschmelzenden Anhydrids (248°) gebildet werden.

Will man diese Säure völlig rein haben, so löst man sie in siedendem Aceton, filtrirt von den Spuren ungelösten Anhydrids ab, dampft die Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und setzt in der Hitze Chloroform zu. Die Säure scheidet sich dann sofort in hübschen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei 228° erweichen und constant bei 232° unter Gasentwicklung schmelzen.

Ber. für $C_8H_8O_7$.

Procente: C 44.44, H 3.70.
Gef. » » 45.14, 44.28, » 3.88, 3.87.

In Aether, Benzol, Chloroform und Ligoïn ist die Säure unlöslich, löslich in Eisessig, Aceton und Nitrobenzol. Aus Nitrobenzol krystallisirt sie in mikroskopischen Tafeln, aus Eisessig in ovalen Blättchen. Sie ähnelt sehr der *h*-Butantetracarbonsäure (236°), wird jedoch von kaltem Wasser kaum aufgenommen, während die *h*-Säure darin leicht löslich ist.

Durch Kochen mit Wasser wird das Monoanhydrid in die *h*-Butantetracarbonsäure übergeführt. Dieselbe Umwandlung findet statt, wenn man die Säure in der Kälte vorsichtig mit Soda oder Ammoniak neutralisirt. Man erhält aus diesen Lösungen die Salze der *h*-Tetracarbonsäure.

Ebenso wird bei der Esterificirung in der Kälte in methylalkoholischer Lösung derselbe Ester gebildet, der aus der *h*-Butantetracarbonsäure entsteht. Das Präparat, dessen Analyse oben mitgetheilt ist, war aus Anhydrosäure gewonnen.

Dianhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure.

Die Darstellung dieses Körpers aus *h*-Tetracarbonsäure und Acetylchlorid ist gleichfalls schon früher kurz erwähnt worden, doch konnte der Körper damals aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden. Erhitzt man 1—2 g *h*-Tetracarbonsäure mit der zehnfachen Menge Acetylchlorid 2 Tage im Rohr auf 100°, so ist die ganze Masse in durchsichtige, flache, glänzende Nadeln und Prismen verwandelt, die nach dem Waschen mit Aether rein sind. Bei Anwendung von 5 g Säure musste zur völligen Umwandlung in Anhydrid 5 Tage erhitzt werden. Das Ende der Reaction ist

nicht ganz einfach zu erkennen, da das Dianhydrid auffallend leicht von Sodalösung angegriffen wird, man also mit Soda die Reinheit des Productes nicht sicher feststellen kann. Uebergiesst man derbe Krystalle des Anhydrids mit 10 proc. Sodalösung, so bemerkt man allerdings nur eine ganz schwache Gasentwicklung, in Pulverform entwickeln dagegen manche Präparate mit der gleichen Sodalösung ziemlich lebhaft Kohlensäure, während andere weniger stark angegriffen werden. Von gesättigter Sodalösung wird pulverförmiges Anhydrid sehr rasch unter starkem Aufbrausen bis auf kleine Reste gelöst, sodass man glauben könnte, eine Säure vor sich zu haben, und auch derbe Krystalle werden, wenn auch langsamer aufgelöst. Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen, von denen das eine nur mit Aether, das andere auch mit verdünnter Sodalösung gewaschen war, ergaben jedoch Werthe, die auf die Formel eines zweifachen Anhydrids der Butantetracarbonsäure gut stimmten.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_6$.

Procente: C 48.49, H 3.03,

Gef. » » 48.55, 48.26, » 3.18, 3.15.

Langsam erhitzt schmilzt dieses Anhydrid bei 168° , nicht 172° bis 173° wie früher angegeben wurde. Aus wasserfreiem, siedendem Essigester, der es ziemlich schwer aufnimmt, krystallisirt es in glänzenden, flachen Nadeln. Am leichtesten löst sich der Körper in Aceton.

Das gleiche Anhydrid erhält man durch andauerndes Erhitzen des oben beschriebenen Monoanhydrids mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° .

Auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *h*-Butantetracarbonsäure oder ihr Monoanhydrid lässt sich das Dianhydrid (168°) gewinnen, doch bedarf es dabei gewisser Vorsichtsmaassregeln. Zahlreiche Versuche haben im Wesentlichen Folgendes gelehrt: Kocht man 1 Gew.-Th. *h*-Butantetracarbonsäure mit 10 Gew.-Th. Essigsäureanhydrid, so beginnt nach etwa 2 Minuten die Abscheidung kleiner glänzender Krystalle, die das Anhydrid der isomeren *n*-Butantetracarbonsäure sind. Unterbricht man jetzt das Erhitzen und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten ein Gemisch derber Prismen und dünner, feiner Blättchen und Nadeln aus, d. h. ein Gemisch der beiden Anhydride. Filtrirt man abermals und setzt zum Filtrat Aether, so gewinnt man eine dritte Krystallisation, die nur aus Blättchen und Nadeln besteht und bei etwa 170° schmilzt, d. h. das Anhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure ist. Erhitzt man das Gemisch von *h*-Säure und Essigsäureanhydrid nur wenige Secunden zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten reichlich die lockeren Krystalle des niedrig schmelzenden Anhydrids aus, während die derben Prismen des Anhydrids (248°) in der Regel fehlen.

Kocht man endlich 1 Gew.-Th. *h*-Säure einige Augenblicke statt mit der 10-, mit der 15—20 fachen Menge Essigsäureanhydrid, so bleibt die Flüssigkeit beim Erkalten völlig klar, erst auf Aetherzusatz erfolgt die Abscheidung des Anhydrids (168°).

Die durch Aether gefällte und mit Aether gewaschene Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Dianhydrids, wie durch eine Analyse bewiesen wurde.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6$.

Procente: C 48.49, H 3.03,

Gef. » » 48.74, » 3.48.

Umlagerung des Dianhydrids (168°).

Die mit Acetylchlorid — durch z w e i t ä g i g e s Erhitzen — und mit Essigsäureanhydrid dargestellten Präparate des Dianhydrids (168°) zeigen gewisse Verschiedenheiten von einander, die anfangs an der Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Producte zweifeln liessen. Erstens ist das mit Essigsäureanhydrid dargestellte Anhydrid noch viel leichter angreifbar durch Soda als das andere, denn sämtliche untersuchten Proben — dünne Blättchen und Nadeln — wurden sofort von 10 proc. Soda unter Aufbrausen gelöst. Auffallender jedoch ist das ungleichartige Verhalten der Präparate beim Erhitzen. Kocht man zwei Proben verschiedener Darstellung mit Wasser und dampft die Lösung zur Trockne, so erhält man in beiden Fällen eine Säure, die bei 236° schmilzt, d. h. *h*-Butantetracarbonsäure. Beide Substanzen sind also Anhydride dieser Säure. Erhitzt man aber zwei Proben im Haarröhrchen neben einander, so schmelzen zwar beide bei 168°, wenige Grade höher erstarrt jedoch das mit Essigsäureanhydrid dargestellte Product wieder, und schmilzt erst bei 230°—240° zum zweiten Male, während das andere flüssig bleibt. Werden grössere Mengen neben einander in Reagensgläsern erwärmt, so ist der Unterschied noch auffallender, denn unter diesen Umständen schmilzt allein das mit Acetylchlorid bereitete Präparat, während das andere nur zusammensintert und erst über 230° schmilzt.

Bringt man das geschmolzene Acetylchlorid-Präparat durch Abkühlen und Kratzen zum Erstarren und erhitzt es abermals, so schmilzt die Substanz wieder bei 168°, ohne bei höherem Erhitzen fest zu werden. Kocht man endlich zwei verschiedene Proben, die kurze Zeit auf 175° erhitzt waren, mit Wasser, so liefert das Acetylchlorid-Präparat wie vor dem Erhitzen *h*-Butantetracarbonsäure (236°), das Essigsäureanhydrid-Präparat dagegen *n*-Butantetracarbonsäure (189°). Das auf dem einen Wege dargestellte Anhydrid (168°) bleibt also beim Schmelzen unverändert, das auf dem anderen Wege gewonnene lagert sich dagegen in das isomere Anhydrid (248°) um.

Trotz dieses verschiedenen Verhaltens sind jedoch die beiden Präparate nicht als verschiedene Individuen anzusehen, vielmehr rührt

der Unterschied sehr wahrscheinlich daher, dass demjenigen Anhydrid, welches sich beim Schmelzen in das isomere Anhydrid umlagert, von vornherein eine geringe Quantität dieser Verbindung beigemischt ist.

Wie früher erwähnt, beginnt beim Kochen von *h*-Tetracarbonsäure mit Essigsäureanhydrid bereits nach 2 Minuten die sichtbare Abscheidung des Anhydrids (248°) der isomeren Säure, seine spurenweise Bildung wird daher auch bei noch so kurzem Aufkochen nicht zu vermeiden sein. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen folgende Versuche. 3 Proben von je 0.5 g *h*-Tetracarbonsäure wurden mit je 10 ccm Essigsäureanhydrid 10—15 Secunden zum Sieden erhitzt. In allen drei Fällen blieben geringe Mengen der Säure ungelöst, von denen abfiltrirt wurde. Aus den Filtraten, die auch in der Kälte völlig klar blieben, wurde durch viel Aether das Anhydrid gefällt. Sämmtliche Producte schmolzen rasch erhitzt bei etwa 170° und erstarrten sogleich wieder; sie lieferten vor dem Schmelzen beim Kochen mit Wasser *h*-Säure, nachher *n*-Säure. Die drei Proben wurden vereinigt und ein Theil mit einer ungenügenden Menge siedenden Essigesters ausgekocht, der das Anhydrid (168°) erheblich leichter aufnimmt als das Anhydrid (248°). Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat flache, glänzende Nadeln aus, die bei 168° schmolzen, bei höherer Temperatur nicht erstarrten, sondern den Schmp. 168° beibehielten, und auch noch nach dem Schmelzen mit Wasser gekocht *h*-Tetracarbonsäure lieferten. Der vom Essigester nicht gelöste Rückstand verhielt sich dagegen wie vorher, d. h. schmolz bei etwa 170°, erstarrte wieder und gab vor dem Schmelzen *h*-Säure, nach dem Schmelzen *n*-Säure. Offenbar waren aus dem umkrystallisirten Producte die Beimengungen des Anhydrids (248°) verschwunden. Bemerket sei übrigens, dass es nicht regelmässig gelang, auf diese Weise das mit Essigsäureanhydrid dargestellte Product völlig zu reinigen, häufig änderte auch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigester nichts an dem Verhalten des Anhydrids.

Wie man auf diese Weise ein Essigsäure-Präparat in eine Substanz verwandeln kann, die die Eigenschaften der Acetylchlorid-Präparate zeigt, so gelingt andererseits, und zwar noch leichter, die umgekehrte Verwandlung. Erhitzt man ein ganz reines, mit Acetylchlorid dargestelltes Präparat des Anhydrids (168°) $\frac{1}{4}$ Minute mit Nitrobenzol zum Sieden, so erfüllt sich beim Erkalten die ganze Flüssigkeit mit einem dichten Gewebe concentrisch gruppirter, feiner Nadeln, die nach dem Waschen mit Nitrobenzol und Aether zwar noch bei 165° schmelzen, aber bei weiterem Erhitzen wieder erstarren und die Umlagerung erleiden, denn nach dem Schmelzen liefern sie mit Wasser die *n*-Säure (189°). In verdünnter Soda ist das Product unter Aufbrausen leicht löslich, es zeigt also alle Eigenschaften der mit Essigsäureanhydrid dargestellten Präparate. Kocht man statt $\frac{1}{4}$ Minute $1\frac{1}{2}$ Minuten,

dann scheiden sich beim Erkalten statt der Nadeln kleine Täfelchen und Octaëder aus; dieses Product entwickelt mit Soda nur noch wenig Kohlensäure, schmilzt bei 236° — 238° , und liefert beim Kochen mit Wasser direct ohne vorheriges Erhitzen *n*-Säure, besteht also bereits zum grössten Theil aus dem Anhydrid dieser Säure, während sich in dem vorhergehenden Präparat die Anwesenheit dieses Körpers nicht direct nachweisen lässt. Setzt man endlich das Kochen mit Nitrobenzol noch etwas länger fort, so erhält man ein Anhydrid, das gar nicht mehr mit Soda aufbraust, d. h. reines Anhydrid (248°) ist.

Wie sehr die Umwandlungsfähigkeit des Anhydrids (168°) in das hochschmelzende Anhydrid durch geringe Beimengungen der letzteren Substanz erhöht wird, zeigt auch folgender Versuch. Kocht man eine Probe mit Essigsäureanhydrid dargestellten Anhydrids, die bei 168° schmilzt und sich dabei umlagert, also bereits eine Spur Anhydrid (248°) enthält, $\frac{1}{4}$ Minute mit Nitrobenzol, dann scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, die mit Soda nicht aufbrausen und bei 238° schmelzen, also fast reines, hochschmelzendes Anhydrid sind. Kocht man aber eine gleich grosse Probe Anhydrid 168° , die mit Acetylchlorid dargestellt und frei von Anhydrid (248°) ist, gleichfalls $\frac{1}{4}$ Minute mit Nitrobenzol, dann ist, wie oben erwähnt, nur eine ganz geringe Umlagerung eingetreten.

Uebrigens wurde bei einem Präparate, das durch sehr langes Erhitzen — 5 Tage — mit Acetylchlorid hergestellt war, dasselbe Verhalten wie bei den mit Essigsäureanhydrid gewonnenen beobachtet. Ob in Folge des langen Erhitzens eine spurenweise Umlagerung eingetreten war, oder die angewandte *h*-Säure nicht ganz frei von *n*-Säure war, und deshalb etwas Anhydrid (248°) gebildet wurde, ist fraglich.

Versuche, ganz reines Anhydrid (168°) aus der *h*-Tetracarbon-säure und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, waren erfolglos, da die Säure im Gegensatz zu der isomeren *n*-Säure selbst bei wochenlangem Stehen in der Kälte von Essigsäureanhydrid nicht verändert wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.
