

0.1810 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.2017 g₂Sbst.: 7.8 ccm N (18.5°, 762 mm).

C₁₈H₁₇O₄N. Ber. C 69.45, H 5.47, N 4.50.

Gef. » 69.40, » 5.64, » 4.47.

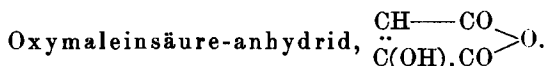
Aus diesen Zahlen, wie daraus, daß sich die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem Alkali und in Ammoniak leicht löst und durch Ansäuern unverändert gefällt wird, sowie aus ihrem Verhalten beim Schmelzpunkt kann man mit Sicherheit schließen, daß das Dibenzylhalbamid der Oxymaleinsäure vorliegt.

Die Entwicklung von Kohlensäure zu Beginn der Reaktion, die ein Derivat der Brenztraubensäure hätte erwarten lassen, beruht wohl auf teilweiser Zersetzung des Oxymaleinsäurederivates. Das Brenztraubensäurederivat konnte aber nicht isoliert werden. Wird das Dibenzylamid in wäßrigem Alkohol suspendiert und dieser bis zum Siedepunkt erhitzt, so tritt Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein.

312. A. Wohl und W. Freund:

Über das Anhydrid und Anil der Oxy-maleinsäure.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 15. April 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)



Das Pyridinsalz des Anhydrids, das Wohl und Österlin (l. c.) aus Diacetylweinsäureanhydrid gewonnen haben, läßt sich in das freie Anhydrid überführen, wenn die Zerlegung mittels Salzsäure unter peinlichsten Ausschluß von Wasser erfolgt.

Alle Gefäße sind vorher sorgfältig im Trockenschranke zu trocknen und Operationen, bei denen der Zutritt der feuchten Luft nicht zu vermeiden ist, möglichst rasch auszuführen. In einer mit Gummikappe versehenen Stöpselflasche von 500 ccm werden 20 g Pyridinkörper und einige Glasperlen mit etwa 80 ccm absolutem Äther durchgemischt, in einer Kältemischung abgekühlt und die theoretische Menge absolut-ätherischer Salzsäure (3.777 g HCl) auf einmal zugefügt; dabei klumpt die Pyridinverbindung zusammen. Es wird 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und die ätherische Lösung dann von der schmierigen Masse rasch in einen Scheidetrichter abgegossen, der oben mit einem Chlorealciumrohr zu verschließen ist. Mittels einer durchlochten Gummikappe ist das Ablaufrohr mit einem

Trichter und dieser durch einen Gummistopfen mit einem Destillierkolben verbunden, in dem sich einige Siedesteinchen befinden. Der Trichter enthält ein trocknes Faltenfilter; das seitliche Rohr des Siedekolbens wird mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Sobald die Lösung abgelaufen ist, wird der Kolben abgenommen und der Äther an der Wasserstrahlpumpe bei 250° abgedampft, unter Vorlegung eines Chlorcalciumrohrs zwischen Kolben und Wasserstrahlpumpe. Das Anhydrid bleibt als gelbliche Krystallmasse zurück. Der Rückstand in der Stöpselflasche wird mit einer frischen Menge Äther (etwa 150 ccm) versetzt, wieder 2 Stunden geschüttelt und der ätherische Extrakt in der eben beschriebenen Weise zu dem Anhydrid in den Kolben hineinfiltiert und der Äther abgedampft. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Die anfangs schmierige Masse in der Stöpselflasche ist dann zum Schluß ziemlich fest geworden. Das Anhydrid löst man in demselben Siedekolben in nicht zu viel Chloroform, unter gelindem Erwärmen und tüchtigem Schütteln, gießt die Lösung rasch durch ein Faltenfilter und fällt daraus durch überschüssigen Petroläther und durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab das Anhydrid in schwach gelblichen Nadeln aus. Dasselbe wird mit der Lösung in einen Scheidetrichter gespült und durch eine ähnliche Vorrichtung, wie sie oben beschrieben ist, unter Abschluß der Feuchtigkeit der Luft auf einem Saugtrichter gesammelt und mit Petroläther gewaschen. Das noch mit Petroläther durchtränkte Anhydrid ist dann zur Analyse möglichst rasch mit einem Spatel auf ein geglühtes Porzellanschiffchen zu bringen, das in einen mit Schwefelsäure und Paraffin beschickten Exsiccator kommt. Das Schiffchen ist vorher in einem durch einen Korkstopfen geschlossenem Präparatenröhrchen gewogen worden. Nach 24 Stunden wird das Schiffchen mit dem Anhydrid rasch in das gewogene Präparatenröhrchen geschoben, dieses verschlossen und so zur Wägung gebracht, ohne daß eine Spur von dem Anhydrid zerfließen wäre. Das Schiffchen wird dann ebenso rasch in das ausgeglühte Verbrennungsrohr übergeführt. Die angegebenen Vorsichtsmaßregeln und das schnelle Arbeiten sind wegen der außerordentlichen Zerfließlichkeit des Anhydrids nötig.

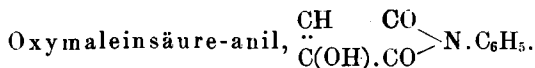
0.4872 g Sbst.: 0.7566 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₄H₂O₄. Ber. C 42.10, H 1.77.

Gef. » 42.35, » 1.95.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das trockne Anhydrid in ein dünnwandiges, einerseits zugeschmolzenes Röhrchen von etwa 2 mm innerem Durchmesser gebracht und das Röhrchen dann auch auf der anderen Seite zugeschmolzen. Zwischen 82—83° korr. trat bei langsamem Erhitzen Zersetzung des Anhydrids ein. Es ging

dabei, ohne klar flüssig zu werden, in einen anderen festen Körper über, der bei weiterem raschen Erhitzen etwa bei 120° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmolz, die beim Erkalten nicht mehr erstarrte. Eine andere Probe des Anhydrids wurde in Schwefelsäure von 85° getaucht. Es schmolz plötzlich zu einer klaren Flüssigkeit, die bald in den festen, bei 120° schmelzenden Körper überging. Es ist noch nicht untersucht worden, was bei dieser Umagerung oder Umsetzung entsteht.



5 g Oxymaleinanilsäure (vergl. S. 2296) werden in einem Kölbchen, das durch einen Schliff mit einem Rückflußkühler verbunden ist, mit 15 ccm Acetylchlorid übergossen und auf 40—43° erwärmt. Der Rückflußkühler ist mit einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure verbunden, damit man an der Entwicklung von Chlorwasserstoff den Gang der Reaktion verfolgen kann. Nach etwa 5—6 Stunden hört die Gasentwicklung auf. Man kühlt nun das Kölbchen ab, fügt einige Siedesteinchen zu und dampft das überschüssige Acetylchlorid vorsichtig an einer Wasserstrahlpumpe ab; durch Absorption des Acetylchlorids steigt das Wasser in der Pumpe leicht zurück. Die im Kölbchen zurückgebliebene Krystallmasse spült man mit Äther auf einen Saugtrichter und wäscht mit Äther aus. Die trockene Substanz wird fein zerrieben und mit sehr wenig Aceton, das man mit Kaliumcarbonat getrocknet hat, versetzt. Das farblose Oxymaleinsäureanil geht in Lösung, während sein rotes Anhydrid, das sich in geringer Menge daneben bildet, ungelöst bleibt. Aus der filtrierten gelblichen Acetonlösung fällt mit viel Schwefelkohlenstoff das Oxymaleinsäureanil aus, besonders durch Reiben. Man saugt ab und bringt es gleich in einen Exsiccator. Aus dem Filtrat scheidet sich das eventuell in Lösung gebliebene Anil beim Stehen als gelbes Anhydrid aus. Ist bei der eben beschriebenen Trennung nicht zu langsam gearbeitet worden, dann erhält man das Anil rein weiß, sonst hat es einen Stich ins Gelbe, da es sehr schnell, insbesondere beim Zutritt von Feuchtigkeit, in die gelbe Verbindung übergeht. Diese Umwandlung tritt auch beim Erhitzen des trockenen Anils ein, langsam schon bei 100°, rasch bei 120°. Das Anil ist leicht löslich in Aceton und Essigäther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; von kaltem, verdünnten Alkali wird es leicht aufgenommen.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Aceton bestimmt. Ber. 189, gef. 180.

0.2270 g Sbst.: 0.5254 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.2771 g Sbst.: 17.5 ccm N (18.5°, 772 mm.)

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. C 63.47, H 3.74, N 7.40.
Gef. » 63.12, » 3.79, » 7.39.

Durch Anilin wird das Anil in das bereits bekannte

Anilidomaleinsäure-anil¹⁾

übergeführt. Dazu wird es in der Kälte in möglichst wenig Anilin gelöst und die rote Lösung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man bemerkt die Ausscheidung des neugebildeten Körpers und an den kalten Stellen des Glases Tröpfchen des abgespaltenen Wassers. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Äther aus. Der fast reine Körper kann noch aus viel Alkohol umkrystallisiert werden; Schmp. 232—233°. Aus dem Filtrat scheidet sich nur, wenn man zu Anfang in zu viel Anilin gelöst hat, durch Hinzufügen von Äther etwas Anilidomaleinsäureanil aus.

0.1398 g Sbst.: 13.2 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 10.60. Gef. N 10 65.

Acetyl-oxymaleinsäure-anil.

5 g Oxymaleinanilsäure werden in einem Apparat, wie er bei der Darstellung des Oxymaleinsäureanils beschrieben ist, mit 15 ccm Acetylchlorid auf dem Wasserbade gelinde gekocht, solange Chlorwasserstoffentwicklung zu bemerken ist. Dann wird das überschüssige Acetylchlorid in derselben Weise abgedampft, wie bei der Darstellung des Oxymaleinsäureanils angegeben ist. Der mit Äther ausgewaschene Rückstand, der neben der Acetylverbindung etwas von dem weiter unten beschriebenen Xanthoxalanil enthält, wird in der Wärme mehrmals mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Acetylverbindung geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten aus. Man kann sie durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff reinigen.

Die Acetylverbindung gewinnt man in geringerer Ausbeute auch in folgender Weise: 7 g Oxymaleinanilsäure werden in ein Gemisch von 7 ccm Essigsäureanhydrid und 0.1 ccm konzentrierter Schwefelsäure, das auf einem nur wenig kochenden Wasserbade möglichst gelinde erwärmt wird, allmählich eingetragen: Schon beim Eintragen scheidet sich das Reaktionsprodukt aus der roten Lösung aus. Man läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Äther aus. Auch in diesem Falle bildet sich neben der Acetylverbindung Xanthoxalanil. Man trennt die beiden Körper, wie oben beschrieben wurde.

Die braune Acetylverbindung schmilzt bei 126°.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3350 [1889]; 24, 1246 [1891].

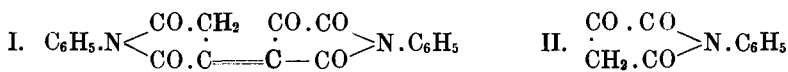
0.1063 g Sbst.: 0.2424 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.2370 g Sbst.: 12.28 ccm N (18°, 775 mm).

C₂₂H₉O₄N. Ber. C 62.31, H 3.93, N 6.05.

Gef. » 62.19, » 4.11, » 6.10.

Xanthoxalanil.

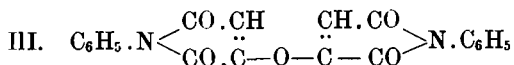
Das von W. Wislicenus¹⁾ in nicht ganz reinem Zustand erhaltene Produkt hat kürzlich Ruhemann²⁾ auf dem gleichen Wege, durch Einwirkung von Natrium und Essigester auf Acetanilid und Zersetzung der Natriumverbindung mit Säuren dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in analysenreiner Form gewonnen. Die Verbindung ist aus 2 Mol. Anil unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden zu denken, und Ruhemann gibt ihr die Formel I),



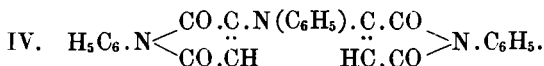
betrachtet sie also als ein Kondensationsprodukt der Ketoform des Anils (II).

Eine Bestätigung dieser Auffassung entnimmt er der Beobachtung, daß beim andauernden Kochen mit Alkali ein Aconitsäurederivat entsteht, das mit rauchender Salzsäure Aconitsäure, COOH.CH₂.C(COOH):CH.COOH, liefert.

Als die erste Arbeit von Ruhemann erschien³⁾, waren die nachstehend angeführten Versuche bereits seit längerer Zeit abgeschlossen und auch in der Dissertation von W. Freund⁴⁾ beschrieben. Wir hatten die Verbindung aus dem monomolekularen Anil wie aus der Anilidooxalessigsäure erhalten, waren aber auf Grund der Umsetzung derselben mit Anilin zu der Ansicht gelangt, daß dieselbe ein Anhydrid der Enolform, also des Oxymaleinsäureanils, darstellt und demgemäß der Formel III entspricht. Wenn man nämlich die Substanz



mit wenig Anilin auf dem Wasserbad erwärmt, entstehen in ungefähr gleichen Mengen das oben erwähnte Anilidomaleinsäureanil und ein weißer, hochschmelzender, unlöslicher Körper. Die Analysen dieser Verbindung, deren Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte, stimmen auf die Formel IV eines Anilido-di-maleinsäureanils.



¹⁾ Diese Berichte **24**, 1245 [1891].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 1236, 1847 [1906].

³⁾ August 1906.

⁴⁾ Berlin, März 1906.

Diese Reaktion ließe sich so erklären, daß das Anhydrid zuerst durch Anilin in Oxymaleinsäureanil und Anilidomaleinsäureanil aufgespalten wird. 2 Mol. Oxymaleinsäureanil vereinigen sich mit einem Molekül Anilin unter Wasseraustritt zu dem weißen Körper. Der letztere bezw. eine Verbindung dieser Zusammensetzung könnte allerdings auch aus dem von Ruhemann formulierten Xanthoxalanil durch Ersatz des Sauerstoffs der noch vorhandenen Ketogruppe durch $>N.C_6H_5$ entstehen. Aber es erscheint schwer verständlich, daß ein durch Kohlenstoffbindung entstandenes Kondensationsprodukt (I) durch Anilin bei Wasserbadtemperatur etwa zur Hälfte wieder zerlegt wird, wie die obenerwähnte Bildung des Anilidomaleinsäureanilids voraussetzen würde. Enolester werden dagegen nach Angabe von Claisen (Ann. d. Chem. **291**, 49) in diesem Sinne gespalten. Auch kann die Bildung von Aconitsäure aus Xanthoxalanil nicht als endgültiger Beweis für die Formel I dienen, da Aconitsäure nach Claisen¹⁾ in alkoholischer Lösung aus Oxalessigsäurederivaten sehr leicht entsteht und demnach das Anilid auch nachträglich durch Kondensation der Spaltungsprodukte des Xanthoxalanils gebildet sein könnte. Die Entscheidung zwischen den beiden unter I und III gegebenen Formeln kann also erst aus weiteren Versuchen folgen.

Hr. Ruhemann hat die Fortführung seiner Untersuchungen in Aussicht gestellt, die Frage wird deshalb diesseits nicht weiter bearbeitet, sondern es sind nur die schon früher erhaltenen wesentlichen Ergebnisse hier mitgeteilt worden.

Zur Gewinnung des Xanthoxalanils stellen wir aus der Oxymaleinanilsäure zuerst, wie früher ausgeführt wurde, das Oxymaleinsäureanil dar. Bevor dieses von dem daneben gebildeten Anhydrid getrennt wird, erwärmt man das vom überschüssigen Acetylchlorid befreite Reaktionsprodukt mit wenig Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade. Es bildet sich ein gelber, voluminöser Körper, der abgesaugt und getrocknet wird.

Das gelbe Xanthoxalanil zeigt die von Wislicenus und Ruhemann nicht erwähnte Eigenschaft, durch Reiben oder Erhitzen auf höhere Temperatur (Kochen einer konzentrierten Nitrobenzollösung) in eine rote Modifikation überzugehen. Die rote Modifikation verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig wieder in die gelbe. Die analoge *p*-Toluidinverbindung zeigt die gleiche Erscheinung. Der Farbenunterschied ist so bedeutend, daß wir uns durch eine Analyse von der Identität der beiden Körper überzeugten.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 120 [1891].

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunkterhöhung bestimmt.
Als Lösungsmittel wurde Nitrobenzol verwendet.

Ber. 360. Gef. 362.

Analyse der roten Modifikation:

0.1744 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1998 g Sbst.: 13.38 ccm N (17°, 758 mm).

C₂₀H₁₂O₅N₂. Ber. C 66.64, H 3.36, N 7.77.

Gef. » 66.83, » 3.47, » 7.70.

Analyse der gelben Modifikation:

0.1757 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₅N₂. Ber. C 66.64, H 3.36.

Gef. » 66.46, » 3.38.

Anilido-di-maleinsäureanil.

Das Xanthoxalanil wird in einer kleinen Stöpselflasche unter Schütteln in möglichst wenig Anilin in der Kälte gelöst. Man erwärmt die rote Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther aus. Das Reaktionsprodukt besteht aus dem gelben Anilidomaleinsäureanil und einem weißen Körper. Jenes wird durch Kochen mit viel Alkohol so lange extrahiert, bis der Rückstand rein weiß ist und eine frische Portion Alkohol beim Kochen sich nicht mehr gelb färbt. Der weiße Körper zersetzt sich über 260° und ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, darum konnte das Molekulargewicht nicht bestimmt werden.

0.1572 g Sbst.: 0.4119 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1864 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1819 g Sbst.: 15.45 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₂₆H₁₇O₄N₅. Ber. C 71.69, H 3.93, N 9.65.

Gef. » 71.46, 71.57, » 3.90, 4.07, » 9.78.

Oxymalein-*p*-tolilsäure.

10 g Pyridinkörper werden unter Rühren portionweise in eine auf —15° gekühlte Lösung von 10 g *p*-Toluidin in 50 ccm absolutem Alkohol eingetragen. (Zersetzung unter Gasentwicklung beginnt bei —10° und wird erst über 0° lebhafter). Die klare Flüssigkeit wird rasch in 80 ccm 5-n. Salzsäure gegossen und durch Umrühren für eine schnelle Vereinigung der Säure mit den Basen gesorgt. Der weiße voluminöse Körper wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat mit Silbernitrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden kann. Die möglichst abgepreßte Masse wird im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 75 % der Theorie. Die Oxymaleintolilsäure ist leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Bei sehr langsamem Erhitzen beginnt sie sich schon bei 99° zu zersetzen, bei raschem Erhitzen schmilzt sie erst bei 114° unter Zersetzung.

0.2113 g Sbst.: 0.4640 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₁ H₁₁ O₄ N. Ber. C 59.70, H 5.02.

Gef. » 59.88, » 5.04.

Oxymaleinsäure-*p*-tolil.

Es wird in analoger Weise wie das Anil dargestellt. Nur wird die Reaktion bei 34—38° ausgeführt, und aus der Acetonlösung wird das Tolil nicht durch Schwefelkohlenstoff, sondern durch Petroläther ausgefällt. Es geht schwieriger in sein bimolekulares Anhydrid über, ist darum an der feuchten Luft beständiger und zeigt die Umwandlung beim Erhitzen erst etwa 40° höher als das Anil.

0.1727 g Sbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₁₁ H₉ O₂ N. Ber. C 64.99, H 4.47.

Gef. » 64.96, » 4.56.

Das Xanthoxal-tolil entsteht daraus, wie oben angegeben und zwar ebenfalls in einer gelben Modifikation, die durch Reiben oder durch Umkrystallisieren aus wenig Nitrobenzol in eine rote Modifikation übergeht. Diese läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig in die gelbe Modifikation zurückverwandeln und zeigt dieselben Eigenschaften. Das Anhydrid des Oxymaleinsäure-*p*-tolils schmilzt bei 263—264° korr. unter Zersetzung.

0.1636 g Sbst.: 0.4086 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₂ H₁₆ O₅ N₂. Ber. C 68.01, H 4.16.

Gef. » 68.11, » 4.26.

p-Toluidoacrylsäure-*p*-toluid.

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, läßt man erkalten. Das Toluidoacrylsäuretoluidid scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in weißen Nadeln aus. Es wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der kalten alkoholischen Lösung kann man durch Zufügen von Wasser noch eine kleine Menge des Körpers abscheiden; leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton und in Wasser; Schmp. 150°.

0.1764 g Sbst.: 0.4948 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 14.7 ccm N (17.6°, 763 mm).

C₁₇ H₁₈ ON₂. Ber. C 76.63, H 6.82, N 10.51.

Gef. » 76.49, » 6.69, » 10.40.

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).

C₁₀H₁₁O₂N. 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 Österlin¹⁾ 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

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1139 [1901].