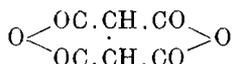


**146. Ernst Philippi und Julie Hanusch:  
Ringschlüsse bei Polycarbonsäuren, I. Mitteilung:  
Über das Dianhydrid der Äthan-tetracarbonsäure.**

(Eingegangen am 2. Juni 1920.)

[Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

Während die Ester der Äthan-tetracarbonsäure zu den wohlbe-  
kannten und leicht erhältlichen Körperklassen zählen und auch die  
freie Äthan-tetracarbonsäure trotz ihrer relativ geringeren Be-  
ständigkeit in der Literatur wiederholt beschrieben wurde, war es  
nicht gelungen, das Dianhydrid derselben von der Formel



zu erhalten. Die bisherigen Versuche scheiterten daran, daß die freie  
Säure beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln Kohlensäure ab-  
spaltete und in Bernsteinsäure überging. Wohl wurde aber in den  
letzten Jahren sowohl von Roeder<sup>1)</sup> als auch von Curtius<sup>2)</sup> ein  
Diimid von analoger Struktur beschrieben. Sonst konnten wir in  
der Literatur keinerlei Angaben über die Existenz von Ringsystemen,  
die sich aus zwei Fünferingen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoff-  
atomen aufbauen, finden.

In der wasserentziehenden Einwirkung des Essigsäure-anhy-  
drids, schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, fanden wir ein  
Mittel, das in unserem Falle zum Ziele führte. Die freie Äthan-  
tetracarbonsäure wurde aus dem Äthylester nach dem von Buchner<sup>3)</sup>  
für den Methylester angegebenen Verfahren dargestellt und zeigte auch  
den angegebenen Schmelzpunkt von 168—169° unter Gasentwicklung  
und neuerlichen Schmelzen der erkalteten Masse bei 181°, dem  
Schmelzpunkt der Bernsteinsäure. Die Ausbeute betrug wiederholt  
stets etwa 1 g freie Säure aus 3 g Ester, beim Arbeiten mit größeren  
Mengen wurde die Ausbeute wesentlich schlechter.

Je  $\frac{1}{2}$  g Äthan-tetracarbonsäure wurde mit der 6-fachen Menge  
Essigsäure-anhydrid 1—2 Stdn. auf 70—75° erwärmt, wobei Lösung  
eintrat. Beim Abdunsten im Exsiccator krystallisierte das Dianhydrid  
der Äthan-tetracarbonsäure in schönen Krystallen aus. Dieselben  
lösen sich leicht in Aceton und Essigester, wenig in Chloroform; aus  
einem Gemisch von Aceton und Chloroform erhält man schöne, farb-  
lose Nadeln. Beim Erhitzen verfärbt sich die Substanz bei etwa 150°  
und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

<sup>1)</sup> Roeder, B. 46, 2561 [1913]; C. 1913, II 1468.

<sup>2)</sup> Curtius, J. pr. [2] 94, 378 [1916]; C. 1917, II 9.

<sup>3)</sup> Buchner, B. 25, 1158 [1892].

7.595 mg Sbst.: 11.765 mg CO<sub>2</sub>, 0.855 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl).

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 42.35, H 1.19.

Gef. » 42.26, » 1.26.

Eine Probe des Dianhydrids wurde in Wasser gelöst und eindunsten gelassen, wobei wieder freie Äthan-tetracarbonsäure auskristallisierte, die durch den charakteristischen Schmelzpunkt bei gleichzeitigem Übergang in Bernsteinsäure und durch Elementaranalyse identifiziert wurde.

7.085 mg Sbst.: 9.105 mg CO<sub>2</sub>, 1.78 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 34.95, H 2.91.

Gef. » 35.06, » 2.81.

Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung auch auf andere Polycarbonsäuren, z. B. die Äthylen-tetracarbonsäure und Äthanhexacarbonsäure, bzw. ihre Anhydride und Imide auszudehnen.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam für die aus dem van't Hoff-Fond gewährte Unterstützung zur Fortsetzung unserer Arbeit auch an dieser Stelle unseren innigsten Dank auszusprechen.

#### 147. Ad. Grün und Th. Wirth: Über den Ursprung des Erdöls. Bildung aus freien Fettsäuren oder Seifen; Bildung aus animalischen Kohlenwasserstoffen.

[Mitteilung der Firma Georg Schicht A.-G. in Außig a./E.]

(Eingegangen am 31. Mai 1920.)

##### 1. Zur Frage der Erdölbildung aus freien Fettsäuren oder aus Seifen.

Vor einiger Zeit haben Pictet und Potok eine Ergänzung bzw. Abänderung der Englerschen Theorie über die Bildung des Erdöls aus Fetten veröffentlicht, durch welche insbesondere das Vorkommen fester Paraffine in vielen Erdölen ungezwungener als bisher erklärt werden soll<sup>1)</sup>. Die wesentliche Stütze der ziemlich allgemein anerkannten Englerschen Theorie ist bekanntlich das klassische Experiment der Destillation von Fetten bzw. freien Fettsäuren unter Druck, wobei Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe mit den Haupteigenschaften natürlicher Erdöle entstehen. Nachdem aber diese künstlichen Erdöle, im Gegensatz zu vielen natürlichen, weder feste, d. h.

<sup>1)</sup> Amé Pictet und J. Potok, Helvetica Chim. Acta 2. 501 [1919]; vgl. a. C. 1920, I 457.