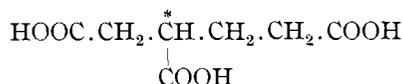


100. H. Kiliani: Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ -tricarbonsäure.

(Eingegangen am 5. Februar 1929.)

Bei der Jodwasserstoff-Reduktion des synthetischen Produktes aus *l*-manno-zuckersaurem Kalium und Cyankalium hatte ich erwartet<sup>1)</sup>, die von H. Leuchs und Möbis<sup>2)</sup>, sowie anderen, beschriebene Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ -tricarbonsäure zu gewinnen. Dies ist jedoch bisher nicht gelungen, wobei zwei Gründe mitspielen: 1. entstehen bei der bezeichneten Reduktion mindestens drei Substanzen (wovon zwei sicher als „ungesättigte“ Säuren erkannt wurden), deren Trennung an sich nicht leicht ist; 2. erscheint gerade die in der Überschrift genannte Säure in der Literatur sehr dürftig charakterisiert; außer dem Schmp. 122–123<sup>0</sup> finden sich nur flüchtige Angaben betreffend Löslichkeit und fast gar nichts Bestimmtes über ihre Salze; endlich fand ich keinerlei Hinweis auf die Tatsache, daß die Säure



ein *asymm.* C\*-Atom enthält und deshalb in zwei Formen existieren kann. Behufs Erleichterung meiner Hauptaufgabe war ich deshalb nebenbei bemüht, hier Abhilfe zu schaffen, wozu mir Hr. Kollege H. Leuchs (Berlin) rund 25 g seines  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dicyan-butan- $\delta$ -carbonsäure-esters freundlichst übermittelte.

Die von Leuchs und Möbis gegebene Vorschrift für die Verseifung dieses Esters wird besser ersetzt durch die folgende, bei welcher weniger Baryt, dagegen eine größere Verdünnung angewendet wird, während die Kohlensäure-Sättigung ganz wegfällt:

24.75 g Ester + 72 g Ba(OH)<sub>2</sub> + 8aq + 372 ccm Wasser im Kolben im kochenden Wasser 2½ Stdn. erhitzt unter zeitweisem Umrühren, dann fast zur Trockne verdampft (um alles NH<sub>3</sub> zu verjagen), der Rückstand mit Wasser angerührt und quantitativ durch Schwefelsäure zerlegt; das Filtrat lieferte nach Verdampfung zum dünnen Sirup beim Stehen an der Luft leicht schöne Warzen von derben Säulen oder Prismen.

Das Reinigungsverfahren von Leuchs und Möbis mittels Aceton-Benzols erfährt zweckmäßig auch eine kleine Abänderung: Nach Auflösung der Säure in 3 Tln. Aceton fügt man (statt 3) 4 Tle. Benzol hinzu und läßt im verschlossenen Kolben ruhig stehen; innerhalb 12–24 Stdn. derbe Kruste am Boden, so daß die Mutterlauge einfach abgossen werden kann.

Sehr schöne Krystalldrüsen entstehen, wenn man die luft-trockne Säure in Schälchen auf dem Wasserbade in 1.4 Tln. Wasser löst und dann, nur mit Papier bedeckt, der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Schmp. gefunden 123<sup>0</sup>; eine 2.86-proz. sowie eine 16-proz. wäßrige Lösung erwiesen sich im 2-dm-Rohr als optisch inaktiv, wonach die racemische Form der Säure vorliegen dürfte.

Für meinen besonderen Zweck wäre es nun namentlich wertvoll gewesen, mehrere gut krystallisierende oder schwer lösliche, zur Abscheidung

1) B. 61, 1159 [1929].

2) B. 42, 1232 [1909].

geeignete Salze aufzufinden; hiermit ist es aber sehr schlecht bestellt; sichere Krystallisations-Fähigkeit fand ich bei keinem der Metallsalze; in dieser Richtung könnten vielleicht nur Alkaloidsalze in Betracht kommen.

Als charakteristisch kann bezeichnet werden die Tatsache, daß das Barium- und das Calcium-Salz in heißem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem, und dadurch (nicht durch Bildung eines „Doppelsalzes“) erklärt sich auch, weshalb Leuchs und Möbis in ihrem heiß erzeugten Baryt-Niederschlag mehr von der Säure fanden als in der abfiltrierten Bariumsalz-Lösung: Eine Lösung 1 : 10 des neutralen Kaliumsalzes,  $C_7H_7O_6K_3$ , versetzt mit der ungefähr äquivalenten Chlorbarium-Lösung 1 : 4 gibt beim Erhitzen in kochendem Wasser eine schwache, körnige Ausscheidung, während bei Kaliumsalz 1 : 2.5 mit  $BaCl_2$  1 : 4 durch das Erhitzen sofort starke Trübung eintritt (nebst Bildung einer amorphen Haut an der Oberfläche); beim Erkalten geht der feinkörnige Niederschlag langsam wieder in Lösung. Bei Anwendung von  $CaCl_2$  (statt  $BaCl_2$ ) entsteht unter gleichen Bedingungen eine amorphe Trübung, ebenfalls beim Erkalten verschwindend.

Als eigenartig kann man allenfalls bezeichnen das Verhalten zu Cadmium-Nitrat: Letzteres erzeugt in der Lösung des neutralen Kaliumsalzes bei allmählichem Zusatz einen amorphen Niederschlag, der sich immer wieder löst, solange noch unverbrauchtes Kaliumsalz vorhanden ist; schließlich entsteht dann ein bleibender, aber jetzt harzig-klebriger Niederschlag.

Unter diesen Umständen schien mir eine krystallographische Untersuchung der Säure von wesentlicher Bedeutung zu sein für den Zweck der Identifizierung; diese Aufgabe übernahm Hr. Prof. Steinmetz (München), aber auch hier gab es wieder Schwierigkeiten: Nach freundlicher Mitteilung von Steinmetz finden sich in den makroskopisch prächtig erscheinenden Krystalldrusen (aus wäßriger Lösung) immer nur einige wenige, zur Messung geeignete Individuen mit nicht angeätzten Flächen und mit scharfen Winkeln.

#### Butan- $\alpha$ , $\beta$ , $\delta$ -tricarbonsäure.

„Triklin und anscheinend triklin pinakoidal, vermutlich ein Racemat, am häufigsten von beigefügter Form (s. Zeichnung): Nach der c-Achse verlängerte Prismen, vorwiegend von  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$  gebildet; am Ende herrscht  $\rho\{101\}$  vor, meistens mit  $w\{111\}$  kombiniert; auffälligerweise tritt die Fläche vollkommener Spaltbarkeit  $c\{001\}$  nicht oder nur sehr schmal als Begrenzungsfläche auf; die eine optische Achse steht auf  $\{100\}$  angenähert normal, weshalb diese Fläche zwischen gekreuzten Nikols keine Auslöschung zeigt; Dispersion deutlich asymmetrisch.“

Über genauere Winkelmessungen und Berechnung des Achsen-Verhältnisses wird Hr. Prof. Steinmetz (München) in der Ztschr. Krystallogr. berichten.

