

### 335. Kurt Leschewski und Heinz Möller: Systematischer Abbau von Ultramarinblau.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. September 1934.)

Vor einiger Zeit haben wir über ein weißes Ultramarin-Abbauprodukt berichtet<sup>1)</sup>, das wir durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Ultramarinblau erhielten; dieser weiße Körper ist dadurch gekennzeichnet, daß ihm fast alles Alkali und die Krystallstruktur fehlen. Ultramarinblau: 36.9 % SiO<sub>2</sub>; 30.6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15.7 % Na; 7.8 % S. Weißer Äthylenchlorhydrin-Körper: 41.8 % SiO<sub>2</sub>; 35.1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1.5 % Na; 8.6 % S.

Diese Umsetzung läßt sich jedoch nicht zu einer übersichtlichen Abbaufolge ausgestalten, da die Alkali-Abspaltung, die hier in Abwesenheit von Wasser und unter Ausscheidung von festem Chlornatrium ohne Unterbrechung abläuft, nicht durch Gleichgewichts-Zustände begrenzt wird. Wir haben deshalb versucht, Ultramarinblau mit wäßrigen Lösungen schwach saurer, organischer Salze in Reaktion zu bringen, um so einen stufenweise verlaufenden Abbau des blauen Ultramarins durchzuführen; dieser Abbau sollte in erster Linie das Alkali, aber nach Möglichkeit auch den Schwefel-Anteil und das krystalline Gefüge erfassen. Es ist bekannt, daß Ultramarinblau in Berührung mit wäßriger Säure unter Entfärbung vollständig zersetzt wird; dies tritt schon ein, wenn Kohlensäure in wäßriger Lösung auf blaues Ultramarin einwirkt. Man könnte nun annehmen, daß auf diese Art am einfachsten ein systematischer Abbau zu erreichen wäre, wenn durch geeignete Verdünnung der Säure eine bestimmte [H]-Ionen-Konzentration eingehalten würde. Dies ist aber nicht möglich, weil die Säure-Zersetzung des blauen Ultramarins nicht einheitlich verläuft.

Läßt man aber eine Lösung von 10 g Anilin-Chlorhydrat in Wasser auf Ultramarinblau in der Siedehitze einwirken, so tritt zwar, wie bei freier Säure, Zersetzung ein, jedoch kann man den Verlauf dieser Zersetzung stufenweise unterteilen, wenn man die Anilin-Chlorhydrat-Lösung mit freiem Anilin gesättigt zur Anwendung bringt. Während mit Anilin gesättigtes Wasser ( $p_{\text{H}}^{20} = 7.0$ ) neutral und 10-proz. Anilin-Chlorhydrat-Lösung ( $p_{\text{H}}^{20} = 3.6$ ) sauer reagieren, hat die letztere Lösung, wenn sie mit Anilin gesättigt ist, nur schwach saure Reaktion ( $p_{\text{H}}^{20} = 4.7$ ); sie wirkt auf das Ultramarinblau nach Art einer Puffer-Lösung ein.

13 g durch ein feines Sieb<sup>2)</sup> gedrücktes Ultramarinblau werden in einem mit Uhrglas bedeckten Kolben, der eine Lösung von 20 g Anilin-Chlorhydrat in 200 ccm Wasser<sup>3)</sup> und etwas freies Anilin als Bodenkörper enthält, je 1½ Stdn. unter starkem Rühren im Sieden erhalten. Hierbei tritt zunächst eine Aufhellung der blauen Farbe ein, die im Verlauf der Versuchsreihe stufenweise wächst. Schließlich verschwindet die blaue Farbe ganz, und es bleibt am Ende ein grauweißes Produkt zurück. Nach etwa ½-stdg. Umsetzung ist jeweils das Gleichgewicht erreicht, und die Farbe ändert sich nicht mehr. Nach beendetem Sieden wird der Kolben-Inhalt rasch abgekühlt und zentrifugiert; hierbei scheidet sich das Ultramarin fest am Boden ab, und die überstehende Flüssigkeit wird abgossen. Ist das zentrifugierte

1) B. 65, 250 [1932]; Ztschr. anorgan. Chem. 209, 369 [1932].

2) 2500 Maschen pro 10 qcm.

3) Das fort dampfende Wasser wird zuweilen nachgefüllt.

Abbauprodukt nicht einheitlich, so ist dies äußerlich durch verschieden gefärbte Schichten leicht zu erkennen. Die vorher abgegossene Flüssigkeit und das Waschwasser vom Ultramarin werden vereinigt, Anilin und Anilin-Chlorhydrat durch Eindampfen und Abrauchen mit Säure entfernt; schließlich wird das abgespaltene Alkali hieraus bestimmt. Das ausgewaschene Ultramarin wird über Phosphorpentoxyd getrocknet; hiervon werden für die Bestimmungen des gesamten und des monosulfidischen Schwefels, sowie zur Farbmessung und Röntgen-Aufnahme Proben abgenommen. Der Rest wird wieder durch das Sieb gedrückt und zur nächsten Umsetzung eingewogen; diese geht mit der adäquaten Menge Anilin-Chlorhydrat in der eben beschriebenen Weise vor sich.

1. Versuchsreihe: 13 g Ultramarinblau und 20 g Anilin-Chlorhydrat in 200 ccm Wasser, Anilin als Bodenkörper; Siedezeit je 90 Min.

In 100 g Ultramarin-Substanz verbliebenes Natrium:					
	Farbe <sup>4)</sup>	%	g	mg-Atome	
Ausgangs-Ultramarin	13.5 ra, leuchtend indigo-ultramarinblau	100	15.7	683	einheitlich
Stufe I . . . .	14 ra, leuchtend ultramarinblau	70.4	11.06	481	„
„ II . . . .	14 na, stark ultramarinblau	50.4	7.91	344	„
„ III . . . .	14 ia, mittel ultramarinblau	34.5	5.42	236	„
„ IV . . . .	14 gc, stumpf hell-ultramarinblau	23.3	3.65	159	geringe Schichtung (oben rosa)
„ V . . . .	13.5 ea, hell-indigo-ultramarinblau	15.8	2.48	108	geringe Schichtung (blau-rot)

In 100 g Ultramarin-Substanz verbliebener Schwefel:						
	Gesamt-Schwefel			Monosulfidischer Schwefel		
	%	g	mg-Atome	%	g	mg-Atome
Ausgangs-Ultramarin .	100	7.8	249	100	1	31.2
Stufe I . . . . .	79.5	6.20	198	101	1.01	31.6
„ II . . . . .	78.8	6.15	196	96	0.96	30.0
„ III . . . . .	75.6	5.9	188	81	0.81	25.3
„ IV . . . . .	73.0	5.7	182	61	0.61	19.1
„ V . . . . .	69.2	5.4	173	40	0.40	12.5

Endprodukt (V): 35.5 % SiO<sub>2</sub><sup>5)</sup>; 33.6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2.6 % Na; 5.4 % S, davon 0.4 % monosulfidisch.

Das Krystallgitter des Ultramarins wird von Stufe zu Stufe abgebaut; schon von (III) ab verschwinden im Röntgen-Diagramm<sup>6)</sup> langsam die

<sup>4)</sup> Die Bezeichnung der Farben erfolgte nach dem Ostwaldschen Farbkreis unter Benutzung der Farbmeßdreiecke nach Prof. F. A. O. Krüger, Dresden.

<sup>5)</sup> Der geringe Verlust an Kieselsäure ist ohne Einfluß auf den Abbau.

<sup>6)</sup> Pulver-Aufnahme nach Debye-Scherrer.

äußeren Interferenzen. Aus den Kurvenbildern (Fig. 1), die nach den vorstehenden Tabellen gezeichnet sind, geht hervor, daß Schwefel- und Alkali-Abspaltung gleichzeitig beginnen, aber unabhängig voneinander verlaufen. Das Alkali wird zuerst schnell, aber immer in stetigem Verlauf, dem eine logarithmische Kurve entspricht, abgebaut. Auch der Schwefel nimmt zuerst rasch ab, wobei der monosulfidische Anteil unangegriffen bleibt; die weitere Schwefel-Abspaltung geht dann nur noch langsam und fast ausschließlich am monosulfidischen Anteil vor sich. Die blaue Farbe ist noch beim Endprodukt (Stufe V) vorhanden, aber stumpf und sehr hell geworden.

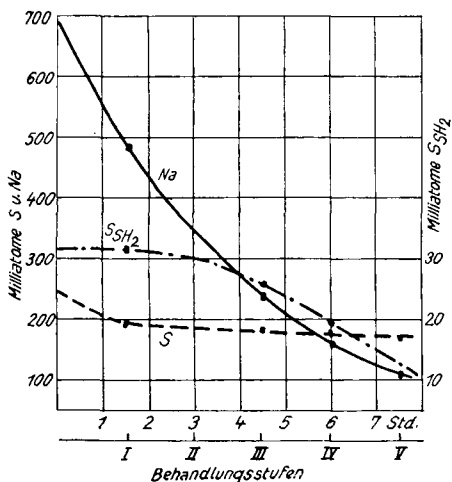


Fig. 1.

Um den Alkali-Abbau bis zum Verschwinden des Krystallgitters fortzuführen und gleichzeitig die erste Phase des Schwefel-Abbaus

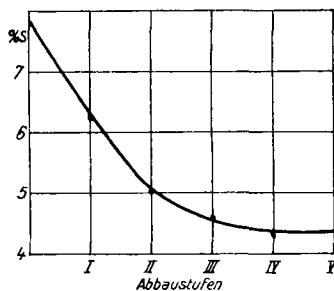


Fig. 2.

(Stufe I) genauer zu verfolgen, wurde eine neue Versuchsreihe angelegt, deren Ergebnisse folgende waren:

2. Versuchsreihe: 15 g Ultramarinblau und 23 g Anilin-Chlorhydrat in 230 ccm Wasser, Anilin als Bodenkörper. Siedezeit je 30 Min.

In 100 g Ultramarin-Substanz verbliebenes Natrium:					
	Farbe	%	g	mg-Atome	
Ausgangs-Ultramarin	13.5 ra, leuchtend indigo-ultramarinblau	100	15.7	683	einheitlich
Stufe a ...	13.5 ra, leuchtend indigo-ultramarinblau	71.9	11.3	491	„
„ b ...	14 pa, leuchtend stark-ultramarinblau	53.5	8.4	365	„
„ c ...	14 na, stark ultramarinblau	39.0	6.13	266	„
„ d ...	14 ia, mittel ultramarinblau	28.6	4.5	196	„
„ e ...	14 ga, mittel-hell ultramarinblau	21.4	3.37	147	geringe Schichtung

## 2. Versuchsreihe (Fortsetzung).

In 100 g Ultramarin-Substanz verbliebenes Natrium:					
	Farbe	%	g	mg-Atome	
Stufe f . . . .	14 ea, hellultramarinblau	16.1	2.52	110	Schichtung rot-weiß-blau
„ g . . .	14 ca, sehr hellultramarinblau	12.3	1.94	84.5	Schichtung deutlich
„ h . . .	bläulichgrau	9.6	1.52	66.1	nicht mehr einheitlich
„ i . . . .	grau	7.8	1.23	53.5	nicht einheitlich

In 100 g Ultramarin-Substanz verbliebener Schwefel:						
	Gesamt-Schwefel			Monosulfidischer Schwefel		
	%	g	mg-Atome	%	g	mg-Atome
Ausgangs-Ultramarin	100	7.9	247	100	1	31.2
Stufe a . . . . .	90.5	7.05	220	—	—	—
„ b . . . . .	86.4	6.73	210	104	1.04	32.6
„ c . . . . .	84.2	6.56	205	107	1.07	33.5
„ i <sup>7)</sup> . . . . .	76.6	5.98	187	32	0.32	10.0

Endprodukt (i): 35.9 % SiO<sub>2</sub>; 33.81 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1.37 % Na; 5.98 % S, davon 0.32 % monosulfidisch.

Das Krystallgitter ist beim Endprodukt (i) fast ganz zusammengebrochen; denn sein Röntgen-Diagramm zeigt nur noch innen einzelne, verwaschene Interferenzen. Bezüglich des Schwefel-Abbaus wird das Teilergebnis der ersten Versuchsreihe bestätigt. Die blaue Farbe ist schon bei Stufe h verschwunden. Die Alkali-Abspaltung geht bis zuletzt stetig vor sich.

Im Ultramarinblau werden Alkali- und Schwefel-Anteil durch Anilin-Chlorhydrat unabhängig voneinander abgebaut, und zwar in der Weise, daß praktisch alles Alkali, aber nur  $\frac{1}{4}$  des Schwefels entfernt wird. Das Endprodukt (i) ist grau gefärbt und besitzt kein krystallines Gefüge mehr. Es zeigt deutlich saure Eigenschaften; denn es färbt sich, z. B. beim Kochen mit Ammoniakwasser, gelb wie der eingangs erwähnte weiße Äthylenchlorhydrin-Körper. Auch beim Schmelzen mit Natriumnitrat nimmt das Endprodukt (i) Alkali auf und färbt sich grün; bei weiterem Erhitzen auf 700<sup>0</sup> (nach Auswaschen) geht diese Farbe in ein bläuliches Grün über.

Der Alkali-Abbau, dessen stetiger Verlauf durch seine logarithmische Kurve charakterisiert wird, verläuft ähnlich einem Auswaschprozeß<sup>8)</sup>, was bei der Bauart und Stabilität des Ultramarin-Gitters<sup>9)</sup> verständlich ist. Aus

<sup>7)</sup> Die Stufen d) bis h) sind hier nicht aufgeführt, da die zugehörigen Werte gegenüber der 1. Versuchsreihe nichts wesentlich Neues bringen.

<sup>8)</sup> In diesem Zusammenhang verweisen wir auf die von uns früher beschriebene Hydrolyse von Ultramarinblau (Ztschr. anorgan. Chem. **209**, 369 [1932]).

<sup>9)</sup> F. M. Jaeger, Transact. Faraday Soc. **25**, 320 [1929] und a. a. O.

diesem Grunde verschwindet die blaue Farbe kontinuierlich und ohne scharfen Umschlag. Bezüglich der Ultramarin-Struktur wird durch die Stetigkeit des Alkali-Abbaus gezeigt, daß das Alkali — besonders im Vergleich zum Schwefel — nur locker an das Silicat-Gerüst gebunden ist; der Unterschied zwischen „vagabundierenden“ und im Gitter fest gebundenen Natrium-Atomen, von dem F. M. Jaeger berichtet hat<sup>10)</sup>, kommt in dem Verlauf unseres Alkali-Abbaus nicht zum Ausdruck.

Der Schwefel-Anteil des blauen Ultramarins ist größtenteils fest an das Silicat-Gerüst gebunden und haftet an ihm auch nach dem Einsturz des Krystallgitters. Mit dem Gitter verschwindet auch die blaue Farbe. Diese bleibt erhalten, bzw. kann nur auftreten, wenn Schwefel-Anteil und Alkali in einem Krystallverband, dessen Bauart durch das Ultramarin-Gitter bestimmt ist, angeordnet sind. Eine blaue Ultramarin-Verbindung, der eine dieser 3 Komponenten — Schwefel-Anteil, Alkali, Krystallgitter — fehlt, ist bisher noch nicht bekannt.

Wir erwarten weitere Aufschlüsse über die Ultramarin-Struktur und gegebenenfalls stöchiometrische Verhältnisse seiner Bestandteile von ergänzenden röntgenographischen Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

#### Einwirkung von Natronlauge auf Ultramarinblau (gemeinsam mit Ernst Podschus).

Im Zusammenhang mit dem soeben beschriebenen Abbau, der in saurer Lösung vor sich ging, haben wir auch versucht, den Abbau nur des Schwefel-Anteils in Natronlauge zu untersuchen. Läßt man schmelzendes Ätznatron auf Ultramarinblau einwirken, so erhält man ein rotes Produkt<sup>11)</sup>, das gegen Wasser nicht beständig ist und dessen Farbe auf Polysulfid-Bildung beruht. Siedende 2.5-n. Natronlauge, die stundenlang unter starkem Rühren einwirkt, verändert Ultramarinblau nicht; zwar wird etwas Schwefel abgespalten, aber eine Änderung der Farbe ist nicht zu bemerken. Dagegen bewirkt 5-n. Natronlauge langsame Aufhellung; nach etwa 15 Stdn. erhält man einen fast farblosen Körper. Mit 7.5-n. Natronlauge erreicht man schon nach 5 Stdn. vollständige Entfärbung.

Der Abbau mit 5-n. Natronlauge wurde in 5 Stufen durchgeführt. In den ersten 3 Stufen wurde je 5 Stdn., in den letzten beiden je 3 Stdn. zum Sieden erhitzt; nach jeder Stufe wurde filtriert, ausgewaschen und wieder frische Lauge verwendet. Sehr wesentlich war die Feststellung, daß die Körper nach jeder Laugen-Behandlung einheitlich blieben. Dies ließ sich u. a. wieder daran erkennen, daß die zentrifugierten Substanzen keine verschieden gefärbten Schichtungen zeigten. Außerdem besaßen die einzelnen Körper typische Röntgen-Diagramme, die auf einheitliches, krystallines Gefüge schließen lassen. Verwendet man 7.5-n. Natronlauge statt 5-n. Natronlauge, so erhält man in einem Versuchsgang von 5 Stdn. gleiche Ergebnisse unter Verzicht auf einen unterteilten Schwefel-Abbau.

Aus den folgenden Zusammensetzungen der Körper, die aus den Abbau-stufen 1—5 hervorgingen, erkennt man, daß der Abbau des Schwefels nur

<sup>10)</sup> F. M. Jaeger, Bull. Soc. franç. Minéral. **53**, 183ff. [1930].

<sup>11)</sup> E. Keme, Chem.-Ztg. **47**, 513 [1923].

zur Hälfte erfolgt und einen bestimmten Grenzwert (4.3 % S) nicht unterschreitet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Reduktionsgrad <sup>12)</sup>	Na	Farbe
Stufe 1 .....	34.4 %	33.1 %	6.22 %	1.1	16.1 %	13 pa
2 .....	34.2 %	32.4 %	5.05 %	1.52	16.5 %	14 ia
3 .....	33.9 %	31.95 %	4.6 %	1.64	14.35 %	14 ea
4 .....	33.0 %	32.9 %	4.34 %	1.65	15.4 %	7 ca
5 .....	33.55 %	32.5 %	4.39 %	1.78	16.7 %	7 ca

Der Schwefel-Verlust ist in der ersten Stufe am größten; das beim Auswaschen des Körpers 1 erhaltene Filtrat ist gelb gefärbt und enthält Schwefel als Sulfid und Polysulfid. Die Filtrate der nächsten Stufen sind farblos und enthalten vorwiegend Sulfit, zuletzt nur noch in Spuren. Außer dem Schwefel-Gehalt, dessen Verminderung das Kurvenbild (s. Fig. 2, S. 1686) zeigt, ändert sich nur der Kieselsäure-Gehalt; in dem stark alkalischen Medium tritt ein mäßiger Kieselsäure-Verlust ein, so daß das Verhältnis von Kieselsäure: Tonerde, das vorher 1.2 betrug, auf 1.0 herabgesetzt wird. Dieser Veränderung des Alumosilicat-Anteils entspricht die Umwandlung des Gitters, dessen Röntgen-Diagramm sich von dem des Ultramarin-Gitters durch vermehrte Interferenzen deutlich unterscheidet. Der Reduktionsgrad<sup>12)</sup> steigt von Stufe zu Stufe. Schon in der 2. Stufe besteht das durch verd. Säure entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff größtenteils aus Schwefeldioxyd; in den folgenden 3 Stufen geben die Körper nur noch Schwefeldioxyd ab. Es ist zuletzt gar kein sulfidischer Schwefel mehr vorhanden; wohl aber werden — wie bei den Ultramarinen — von Stufe 1—5 laufend merkliche Mengen von elementarem Schwefel bei der Säure-Zersetzung ausgeschieden. Hiernach ist anzunehmen, daß in diesen Verbindungen der Schwefel-Anteil thionat-artig vorliegt.

Bei dieser Behandlung von Ultramarinblau mit starker Natronlauge entsteht also nicht ein Gemisch von Zersetzungsstoffen, sondern ein neues, farbloses Natrium-alumosilicat mit eingebautem Schwefel-Anteil, dessen Zusammensetzung der Bruttoformel  $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Na}_7\text{S}_1\text{O}_{30}$  nahekommt.

Dieses eigenartige Verhalten von Ultramarinblau gegen starke Natronlauge erklärt seine große Alkali-Beständigkeit; denn die Erhaltung der blauen Farbe ist, wie schon gesagt, in erster Linie von der Existenz des Ultramarin-Gitters abhängig. Dieses Gitter und die blaue Farbe bleiben noch in siedender 2.5-n. Natronlauge vollständig erhalten, und erst in 5-n. Natronlauge tritt langsam Aufhellung der Farbe ein, aber nicht auf Grund einer Zersetzung, sondern einer Gitter-Umwandlung. Demnach üben die Natrium-Ionen auch in stark alkalischer Lösung eine Schutzwirkung<sup>13)</sup> für einen Teil des Schwefels

<sup>12)</sup> Unter „Reduktionsgrad“ ist hier der Teilgehalt an Schwefelverbindungen zu verstehen, die beim Zersetzen mit verd. Säure gasförmig entweichen und in 0.1-n. Jodlösung absorbiert werden (Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd).

<sup>13)</sup> Von einer ähnlichen Schutzwirkung des Alkalis haben wir schon früher berichtet (Ztschr. anorgan. Chem. **209**, 379 [1932]).

und das krystalline Gefüge aus. Dies kann man sich so vorstellen: Nur eine Hälfte des Ultramarin-Schwefels und ein kleiner Teil der Kieselsäure werden von der Natronlauge in Lösung gebracht; mehr gibt das stabile Ultramarin-Gitter nicht her. Diese Verluste an Schwefel und Kieselsäure bewirken die erste Aufhellung der Farbe (Stufe 1 und 2). Der noch im Molekül verbliebene halbe Schwefel-Anteil wird zu einem thionat-ähnlichen Komplex hydrolysiert, wobei die blaue Farbe vollständig verschwindet (Stufe 3–5). Gleichzeitig hat sich ein anderes Krystallgitter gebildet; in diesem ist der Thionat-Komplex durch räumliche Anordnung und seine Sauerstoffatome vor weiterem Angriff der Natronlauge geschützt.

### 336. Friedrich Schenck: Über die *b*-Dinitro- $\alpha$ -truxillsäure und die Di- und Tetranitro- $\gamma$ -truxillsäuren.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Rostock.]  
(Eingegangen am 10. September 1934.)

Gelegentlich anderer Arbeiten wurde *o*-Nitro- $\gamma$ -truxillsäure benötigt. Da die  $\gamma$ -Truxillsäure selber nur schwer nitriert wird, wurde entsprechend dem Verfahren von Stoermer und Emmel<sup>1)</sup> das  $\gamma$ -Anhydrid verwendet, jedoch, um möglichst die Nitrogruppen in die *o*-Stellung zu lenken, die konz. Schwefelsäure durch Essigsäure-anhydrid<sup>2)</sup> ersetzt. Als Hauptprodukt entstand die bekannte, als Dinitro- $\gamma$ -truxillsäure<sup>3)</sup> bezeichnete Substanz. Der Zersetzungspunkt der reinen Säure liegt höher als 293°, wie Stoermer und Emmel angeben. Zwar läßt sich der Zersetzungspunkt durch Umkrystallisieren nur schwer über 290° bringen, auf dem Umwege über die Ester wird aber ein Zersetzungspunkt von 308–310° erreicht. Umlagerung tritt bei der Verseifung der Ester, die mit Schwefelsäure in starker Essigsäure vorgenommen wird, nicht ein, denn aus der durch Verseifung entstehenden Säure kann der ursprüngliche Ester wiedergewonnen werden. Die Nitrogruppen stehen in beiden Phenylen in *p*-Stellung, was durch Oxydation zur *p*-Nitro-benzoesäure erwiesen ist. (Ausbeute über 53% d. Th.)

Das durch Kochen der Säure mit Essigsäure-anhydrid gebildete *p, p'*-Dinitro- $\gamma$ -truxillsäure-anhydrid<sup>4)</sup> geht durch Methanol und Soda<sup>5)</sup> in die *p, p'*-Dinitro- $\gamma$ -truxill-methylester-säure über, die durch weiteres Verestern den auch direkt durch Veresterung der Säure erhaltenen Dimethylester liefert. Dadurch ist die *cis*-Stellung der beiden Carboxyle in der *p, p'*-Dinitro-truxillsäure vom Zers.-Pkt. 308–310° dargetan und die Zugehörigkeit zur  $\gamma$ -Truxillsäure-Reihe — es hätte ja bei der Nitrierung Umlagerung zur  $\alpha$ -Säure-Form eintreten können — wahrscheinlich gemacht. Der so mittels der Ester geführte Beweis ist, da er sich auf den Vergleich wirklicher Schmelzpunkte gründet, sicherer, als der frühere

1) B. 53, 504 [1920].

2) O. N. Witt, Utermann, B. 39, 3901 [1906].

3) Und zwar entsteht wie bei dem Verfahren von Stoermer und Emmel aus dem  $\gamma$ -Anhydrid direkt die Säure.

4) Stoermer, Emmel, B. 53, 506 [1920].

5) Schenck, B. 63, 2708 [1930].