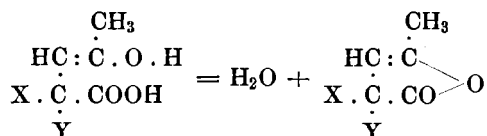


278. C. A. Bischoff und P. Walden: Die Anwendung der dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingeg. am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Der Anfang der »dynamischen Hypothese«, welche der eine von uns¹⁾ vor einigen Jahren entwickelt hat, berührte auch die sogen. γ -Ketonsäuren. Es war darauf hingewiesen worden, dass die Bildung von Lactonen nach der Gleichung:



zeitlich und quantitativ beeinflusst wird durch die Natur der Substituenten X und Y. Schon damals lagen in der Literatur²⁾ Anzeichen dafür vor, dass die Lävulinsäure (X und Y = H, H) sich nicht so leicht in das Lacton überführen lässt, als z. B. die α -Aethylävulinsäure (X = H; Y = C₂H₅). Unterdessen hat in neuerer Zeit Michaël³⁾ die Richtigkeit der von dem Einen von uns gezogenen Schlüsse bestritten und kommt unter Berufung auf dieselben Literaturcitate dazu, den Satz aufzustellen: »Man hätte wahrlich die umgekehrte Folgerung aus diesen Angaben ziehen können.« Den letzteren Satz würde Michaël wohl nicht geschrieben haben, wenn er seine Kenntniss der hier in Betracht kommenden Arbeit von Thorne (er nennt diesen Forscher »Thörner«) aus der Originalabhandlung⁴⁾ und nicht aus dem ungenauen Referate im Jahresbericht⁵⁾ geschöpft hätte. Da die folgenden Zahlen die Richtigkeit der von dem Einen von uns gegebenen Voraussicht ausser allen Zweifel stellen, so kann darauf verzichtet werden, diese Art von Polemik Michaël's näher zu charakterisiren.

Die folgenden vier Säuren wurden durch Hrn. Reebe der Anhydridisirung unterworfen:

- I. Lävulinsäure, CH₃ . CO . CH₂ . CH₂ . COOH,
- II. α -Methylävulinsäure, CH₃ . CO . CH₂ . CH(CH₃) . COOH,
- III. α -Dimethylävulinsäure, CH₃ . CO . CH . C(CH₃)₂ . COOH,
- IV. α -Aethylävulinsäure, CH₃ . CO . CH₂ . CH(C₂H₅) . COOH.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die im Vacuum rectificirten Säuren, deren Reinheit durch Titration ermittelt

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 621.

²⁾ Citate siehe diese Berichte 23, 621.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 416.

⁴⁾ Journ. of the chemical Society 39, 336. ⁵⁾ Jahresbericht 1881, 760.

wurde, zu gleicher Zeit in gleichen Proberöhren in demselben Oelbad an Rückflusskühlern erhitzt wurden. Die Temperatur des Bades betrug beim Einbringen der Proben und während der Versuchsdauer 275°. Nach Ablauf der unten angegebenen Zeiten wurden die Proben gekühlt, mit der gleichen Menge Aether in Maasscylinder gespült, mit der gleichen Menge titrirter Sodalösung geschüttelt und sodann durch Zurücktitriren ermittelt, wie viel unzersetzte Ketonsäure in die Sodalösung übergegangen war. Aus der Differenz von der in Arbeit genommenen Säuremenge berechnet sich die Menge, welche beim Erhitzen in Lacton verwandelt worden war. Zu jedem Versuch wurden 2 g Säure verwendet. Als Titerflüssigkeiten dienten Zehntelnormalösungen von Baryt, Weinsäure und Soda. Die Detailzahlen sollen an anderem Ort veröffentlicht werden. Es ergab sich folgendes Bild: Bei 275° gehen in Lacton über von Säure:

nach Minuten	I	II	III	IV
15	7.63 pCt.	20.48 pCt.	27.86 pCt.	37.24 pCt.
30	13.09 »	29.85 »	31.96 »	44.26 »
45	21.54 »	33.99 »	35.62 »	47.95 »
60	26.57 »	48.88 »	—	58.63 »

Hieraus ist ersichtlich, dass in der That Lävulinsäure (I) die geringste, Aethylävulinsäure (IV) die grösste Neigung zur Lactonbildung besitzt, während Mono- (II) und Dimethylävulinsäure (III) sich ziemlich nahe stehen, immerhin aber die letztere noch mehr zur Lactonbildung disponirt ist als die erstere.

Aehnliche Bestätigungen dieser Forderung der dynamischen Hypothese sind bekanntlich von Hjelt bei den gesättigten Lactonen und bei den Lactonsäuren aufgefunden worden.

Im weiteren Verlauf der Entwicklung der dynamischen Hypothese hat es sich herausgestellt, dass auf Grund derselben auch gewisse abnorme Processe eine befriedigende Erklärung finden, für welche die Structurchemie eine solche nicht zu liefern vermag. Hierher gehört einmal der mehrfach beobachtete »Platzwechsel bei Verkettungen«, indem z. B. der α -Bromisobuttersäureester bei der Combination mit gewissen Systemen (Natriummalonsäureester, Anilin) so reagirt, dass nicht die durch den Austritt des Broms frei werdende α -Stelle, sondern die β -Stelle



zur Verkettung gewählt wird. Schon vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹⁾ darauf hingewiesen, dass der Vergleich des Acetessigesters

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 24, 1084.

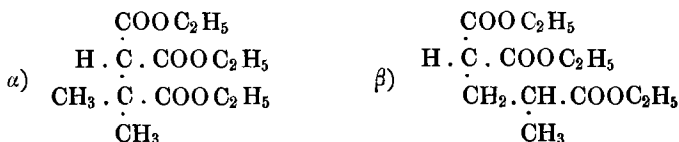
mit dem Malonsäureester einerseits und dem Cyanpropionsäureester andererseits zu interessanten Aufschlüssen über die dynamische Wirkung der Gruppen



führen dürfte. Nach der dynamischen Hypothese musste die »Collision« im Acetessigester noch grösser sein als im Malonsäureester, denn die Gruppe $\text{O}:\text{C}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ konnte bei Collisionen mit Hilfe des leichter ablenkbaren Sauerstoffatoms der Aethoxygruppe noch eher für die Schwingungsbahnen der neu aufzunehmenden Molecularbestandtheile »Platz« schaffen, als die Gruppe $\text{O}:\text{C}.\text{CH}_3$, in welcher das Methyl direct mit dem Kohlenstoff des CO-Radicales verbunden ist.

Diese Zunahme der »Collisionen« konnte in folgenden Erscheinungen zum Ausdruck kommen:

Natriummalonsäureester liefert mit α -Bromisobuttersäureester quantitativ überwiegend Verkettung der α -Stelle, in geringerem Maasse Verkettung der β -Stelle:



Natriumacetessigester sollte das umgekehrte Verhältniss zeigen, oder sogar in alkoholischer Lösung nach Analogie der monosubstituirten Malonsäureester ausschliesslich die β -Stelle zur Verkettung zulassen. Diese Forderung der dynamischen Hypothese hat sich nun gelegentlich der Darstellung der oben aufgeführten Ketonsäuren als mit den Thatsachen im schönsten Einklang bestätigen lassen.

I. Natriumacetessigester lieferte mit Chloressigester¹⁾ den Acetsuccinsäureester in bekannter Ausbeute. Zur Darstellung der Lävulinsäure wurden die zwischen 235 und 245° übergegangenen Antheile des Esters mit Salzsäure verseift. Die Lävulinsäure ging bei 10 mm zwischen 150—155° über.

II. Natriumacetessigester lieferte mit α -Brompropionsäureester²⁾ den Methylacetsuccinsäureester, von welchem die an der Luft zwischen 245—250°, bei 12 mm zwischen 140—155° übergegangenen Antheile der Verseifung unterworfen wurden. Die Methylävulinsäure ging bei 3 mm zwischen 153—156° über, vollständig farblos. Das Präparat blieb auch beim langen Stehen an der Luft unverändert, was früher von dem Einen von uns nicht erreicht werden konnte, als die Rectification der Säure ohne Anwendung des Vacuums vorgenommen worden war³⁾.

¹⁾ Conrad, Ann. d. Chem. 188, 218.

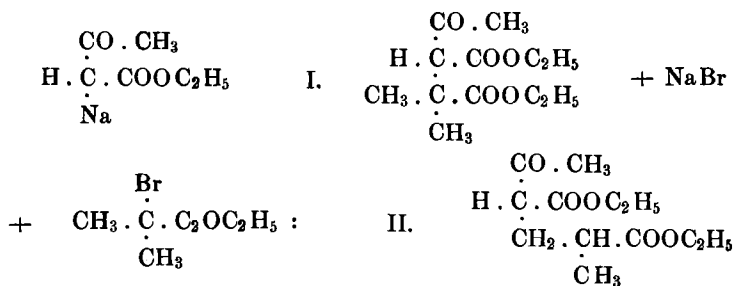
²⁾ l. c. 226.

³⁾ C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 206, 322.

III. Natriumacetessigester lieferte mit α -Bromnormalbuttersäureester¹⁾ den Aethylacetsuccinsäureester. Zur Verseifung verwendet: die bei 3 mm zwischen 155—165° übergegangenen Antheile. Die farblose Säure (Aethylävalinsäure) ging bei 45 mm zwischen 170 und 175° über.

IV. Natriumacetessigester und α -Bromisobuttersäureester²⁾ gab keinen α -Dimethylacetsuccinsäureester. Es wurde genau nach den Angaben von Tate verfahren. Der Antheil, welcher den erwarteten Ester enthalten musste (Sdp. 150—155° bei 3 mm), betrug nur vier pCt., während der sub II. geschilderte Process eine Ausbeute von 60 pCt., der sub III. angeführte 52 pCt. Ester geliefert hatte.

Bei der Verseifung der geringen Menge des sub IV. erhaltenen Esters wurde die Richtigkeit der Tate'schen Angaben weiterhin bestätigt. Es entstand bei der Verseifung mit concentrirter Kalilösung nicht die asym. Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°), sondern eine geringe Menge einer leicht löslichen Säure, deren Schmelzpunkt nahe dem von Tate angegebenen Intervall lag (74°) und welche, wie dies früher schon der Eine von uns³⁾ vermuthet hatte, α -Methylglutarsäure sein dürfte. Auch die elektrische Leitfähigkeit der allerdings nicht in ganz reinem Zustande gewonnenen Säure spricht für die Berechtigung dieser Ansicht. Hieraus geht hervor, dass die Einwirkung des α -Bromisobuttersäureesters auf den Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler nicht im Sinne des Schemas I, sondern im Sinne des Schemas II, entsprechend den auf Grund der dynamischen Hypothese oben geschilderten Erwartungen, sich abspielt:



Auch bei der Umsetzung von Natriumacetessigester mit α -Bromisobuttersäureester in Xylollösung im Autoclaven bei 180° (Druck 3 bis 4 Atmosph.) wurde nicht das Product I erhalten. Ehe wir den merkwürdigen Verlauf des unter den angegebenen Umständen sich abspielenden Processes beschreiben, wollen wir noch erwähnen, dass

¹⁾ Thorne, Journ. of the chemical Society 39, 337.

²⁾ Tate, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1880.

³⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 629.

die zu den Eingangs geschilderten Anhydrisirungsversuchen benutzte α -Dimethylävlulinsäure nach dem Verfahren von Pinner¹⁾ aus Aceton dargestellt wurde. Anschütz und Gillet²⁾ haben es ja bewiesen, dass die »Mesitonsäure« nichts anderes als α -Dimethylävlulinsäure ist. Die von den Genannten vor fünf Jahren angekündigten Versuche zur synthetischen Darstellung der α -Dimethylävlulinsäure aus Acetessigester und Bromisobuttersäureester sind bisher noch nicht publicirt worden, vermuthlich deswegen, weil diese Forscher ebenfalls die im Vorstehenden geschilderten Erfahrungen gemacht haben. Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der substituirten Ävlulinsäuren ergab folgendes Bild:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Ävlulinsäure:	$K = 0.00270$ (Ostwald ³⁾ : 0.00255)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, α -Methylävlulinsäure:	$K = 0.00303$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, α -Äthylävlulinsäure:	$K = 0.00293$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{COOH}$, α -Dimethylävlulinsäure:	$K = 0.00108$ (Mesitonsäure)

Die letztere Säure wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt und die bei 15 mm zwischen 130 und 155° übergegangenen Antheile aus Äther mehrfach krystallisirt. Die farblosen, gut ausgebildeten Krystalle schmelzen zwischen 74 und 77° (Pinner: 90°; Anschütz und Gillet: 74°).

Der K-Werth der Mesitonsäure fällt aus der Reihe weiter heraus, als dies sonst beobachtet wurde; z. B.:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Propionsäure	0.00134 }
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, Isobuttersäure	0.00144 }
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, Milchsäure	0.0138 }
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, α -Oxyisobuttersäure	0.0106 }
$\text{CH}_3 \text{CH}(\text{COOH})_2$, Methylmalonsäure	0.086 }
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$, Dimethylmalonsäure	0.076 }
$\text{CH}_3 \text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, Methylbernsteinsäure	0.0086 }
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, as. Dimethylbernsteinsäure	0.0080 }
$\text{CH}_3 \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, sym. Dimethylglutarsäure	0.0055 }
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, Trimethylglutarsäure	0.00352 }

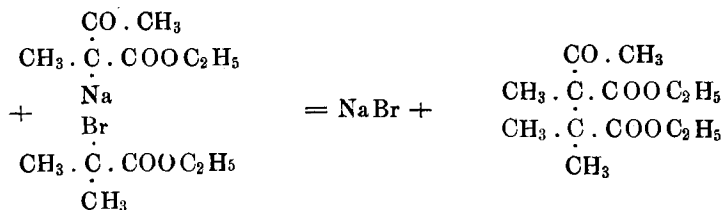
Hieraus aber einen Zweifel an der Richtigkeit der von Anschütz und Gillet aufgestellten Constitution abzuleiten, scheint uns nicht angezeigt. Denn es bliebe dann nur die Formel: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, welche sich nicht mit der Oxydation zu Dimethylmalonsäure vereinbaren lässt, da diese Säure Monomethylbernsteinsäure geben müsste.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1070.

²⁾ Ann. d. Chem, 247, 108.

³⁾ Zeitschr. physikal. Chem. III, 193.

Die »dynamische« Wirkung gewisser Gruppen äussert sich nicht nur in der Aenderung des quantitativen Verlaufes von einzelnen Processen, die im übrigen in demselben Sinne sich abspielen (s. o. die Lactonbildung) und in dem »Platzwechsel bei Verkettungen«, sondern es haben sich in neuerer Zeit auch mehr und mehr Beispiele dafür erbringen lassen, dass unter Umständen die ganze Natur der betreffenden Reactionen eine andere wird. So fand z. B.¹⁾ Piperazin- und Lactidbildung nur statt, wenn zwei Methyle, zwei Aethyle, niemals aber, wenn vier Methylgruppen dem betreffenden Ring angehören sollten. Es schien nun interessant, zu erfahren, ob ähnliche Anomalien, die die dynamische Hypothese auch für die Acetessigesterreactionen vorhersehen liess, eintreten würden, wenn der α -Bromisobuttersäureester mit den Natriumalkylacetessigestern combinirt würde. Die diesbezüglichen Versuche sind unter Aufwendung grösserer Mengen von Material auf unsere Veranlassung durch Hrn. P. Dauge ausgeführt worden. Das Problem wurde dahin präcisirt, ob sich mittels der Acetessigestersynthese die Trimethylbernsteinsäure bezw. der Trimethylacetsuccinsäureester erhalten liesse:



Nach der dynamischen Hypothese war dies nicht wahrscheinlich, und in der That entsprach der Reactionsverlauf diesem negativen Resultat. Die Umsetzung der in der Gleichung angeführten Ingredienten wurde unter den verschiedensten Bedingungen in äthyl-, isobutyl- und amylalkoholischer Lösung am Kühler, sowie in Xylollösung im Autoclaven angestrebt. Nur im letzteren Falle trat schon nach sechsständigem Erhitzen neutrale Reaction ein. Die relativ günstigste Ausbeute an höhersiedenden Umsetzungsproducten wurde bei einem Druck von 2.5 Atmosphären erhalten:

144 g Methylacetessigester lieferten nämlich im Sinne obiger Gleichung mit äquimolecularen Mengen der Ingredienten:

	Druck bis		
	7 Atm.	4 Atm.	2.5 Atm.
Sdp. 200—250°	12 g	22 g	30 g
250—300°	30 »	30 »	42 »
300—360°	5 »	12 »	19 »

¹⁾ A. Tigerstedt, diese Berichte 24, 2931; C. A. Bischoff und P. Walden, l. c. 24, 265.

Um die Natur der Producte aufzuklären, wurden zunächst die erhaltenen Ester im Vacuum rectificirt und dann die einzelnen Antheile, da eine Reindarstellung des Esters nicht glückte, der Verseifung mit concentrirter alkoholischer Kalilösung unterworfen. Die mühsame Aufarbeitung der Kalisalze, bezw. der aus ihnen erhaltenen Säuregemische soll an anderer Stelle ausführlicher beschrieben werden. Die Rohsäuren wurden schliesslich behufs Anhydrisirung und Trennung der etwa entstandenen Bernsteinsäure- von den Glutarsäurederivaten¹⁾ einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Unter den so erhaltenen Producten waren es namentlich zwei, welche Aufklärung über den Verlauf des Processes, bezw. das Schicksal des α -Bromisobuttersäureesters brachten, während das Schicksal des Methylacetessigesterrestes nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die erwähnten zwei Säuren waren nämlich:

Tetramethylbernsteinsäure ²⁾ ,		$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$
		$(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$
Schmp. 200°	K: 0.0314 (Bethmann ³⁾ 0.0314)	
Analyse: Ber. Procente:	C 55.17,	H 8.05.
Gef. » »	54.74, 54.79,	» 7.78, 7.85.
und Trimethylglutarsäure,		$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$
		$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$
Schmp. 94°	K: 0.00352 (Bethmann ⁴⁾ 0.00348)	
Analyse: Ber. Procente:	C 55.17,	H 8.05.
Gef. » »	54.54,	» 8.00.

Dieselben beiden Säuren waren auch von Hrn. Reebe erhalten worden bei der Verseifung des aus Natriumacetessigester und Bromisobuttersäureester im Autoclaven (Xylollösung) entstandenen Estergemisches. Bei den angeführten Reactionen hat es sich also gezeigt, dass die Anlagerung des Isobuttersäurerestes an den Rest des Methylacetessigesters auf solche Schwierigkeiten stösst, dass vielmehr eine Vereinigung der Isobuttersäurereste unter einander eintritt. Der Natriumacet- (Methylacet)- essigester wirkt also hier so ein, wie metallisches Silber⁵⁾, eine eigenthümliche Reaction, die indess nicht ohne Analogie ist⁶⁾.

Unter den Reactionsproducten, die bei der fractionirten Destillation der Rohsäuren erhalten wurden, befand sich noch ein farbloser krystallinischer Körper, der aus den zwischen 250° und 300° übergegangenen Antheilen nach dem Behandeln mit heissem Wasser gewonnen wurde.

¹⁾ Vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte **23**, 3397.

²⁾ Auwers u. V. Meyer, diese Berichte **23**, 300.

³⁾ Zeitschr. physikal. Chem. **5**, 404.

⁴⁾ l. c. 406.

⁵⁾ Vgl. V. Meyer u. Auwers, diese Berichte **22**, 2013; **23**, 297.

⁶⁾ Vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte **21**, 2077.

Die Substanz stellt Stäbchen dar, einzelne bis 5 mm lang, die zwischen 170—172° schmolzen und von der Tetramethylbernsteinsäure durch ihre geringere Löslichkeit in Benzol getrennt wurden. Der Analyse nach scheint der Körper die Formel $C_7H_{10}O_3$ zu besitzen:

Analyse: Ber. Procente: C 59.15, H 7.04.
 Gef. » » 58.73, 58.95, » 7.21, 7.25.

Die Substanz ist löslich in Sodalösung, sehr schwer löslich in Wasser. Da sie aus der Salzlösung beim Ansäuern nicht wieder fällt, so könnte sie ein Anhydrid darstellen. Hierauf deutet auch das Verhalten der Substanz in verdünnter wässriger Lösung, indem sowohl der Titer als die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit langsam aber stetig zunehmen. Die Bestimmung der Leitfähigkeit des in Lösung hergestellten neutralen Natriumsalzes spricht dafür, dass ein Salz einer zweibasischen Säure vorliegt. Zur Aufklärung der Constitution der Verbindung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

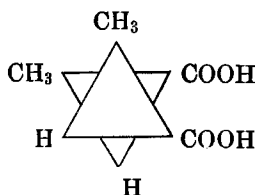
Bei dieser Gelegenheit soll auch noch ein, anscheinend durch Literaturcitate begründeter Einwand Michaëls gegen die von A. v. Baeyer¹⁾ und dem einen von uns²⁾ vertheidigten Configurationen der beiden geometrisch isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zurückgewiesen werden. Die Configurationen für

Anti = inactive = maleinoide Säure:

v. Baeyer

Bischoff

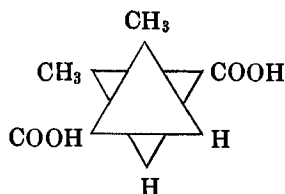
H . CH₃ . COOH



H . CH₃ . COOH

Para = active = fumaroide Säure:

COOH . CH₃ . H



H . CH₃ . COOH

verlangen, dass die Anti-Säure mit grösserer Nähe der Carboxyle sich leichter anhydrisirte, als die Parasäure mit Fernstellung der Carboxyle. Michaël³⁾ schliesst aus Angaben von Otto und Rössing sowie von Bischoff und Voit, »dass die betreffenden Verhältnisse

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 180 ff.

²⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 24, 1091.

³⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 47, 422.

gerade umgekehrt zu liegen scheinen«. Die folgenden, wohl als einwurfsfrei zu bezeichnenden vergleichenden Versuche zeigen auf das Deutlichste, dass Michaël's Schluss falsch ist.

Je 2 g der beiden Säuren wurden nebeneinander in demselben Oelbad gleichzeitig in Fractionskölbchen erhitzt. Durch die Kölbchen wurde ein Strom trocknen Kohlensäuregases von gleicher Geschwindigkeit geleitet. Mit den Kölbchen waren Vorlagen verbunden, in welchen sich das übergetriebene Wasser, sowie kleine Mengen von mitgerissenen Säuren bezw. Anhydriden condensirten, weiterhin angeschlossene Chlorcalciumröhren nahmen die letzten Spuren Wasserdampf auf. Die geringen, mit den Wasserdämpfen in die Vorlagen übergegangenen Antheile von Säure bezw. Anhydrid wurden nach der Beendigung der Versuche durch Titration mit Zehntelnormalbarytlösung ermittelt und ihr Gewicht von dem Gesamtgewicht des Destillates in Abzug gebracht. Der Rückstand in dem Kölbchen (Säure und Anhydrid) wurde ebenfalls titirt und so ermittelt, dass in die Chlorcalciumröhren keine Säure (Anhydrid) sondern lediglich Wasser übergegangen war. In der folgenden Tabelle sind die sub a) angegebenen Werthe berechnet aus der Annahme, dass die mit dem Wasser übergegangenen Antheile Säure, sub b) dass sie Anhydrid waren.

Es wurden zu jedem Versuchspaar je 2 g jeder Säure genommen.

I. Versuch: Anfangstemperatur des Bades 200°; nach 10 Min. Endtemperatur 200°.

Der Anhydridbildung hatten sich unterzogen:

Parasäure:	a) 15.99 pCt.;	b) 16.00 pCt.
Antisäure:	a) 70.09 »	b) 70.15 »

II. Versuch: Anfangstemperatur des Bades 174°; langsames Steigen der Temperatur bis nach 20 Min.: 200° Endtemperatur.

Anhydridbildung:

Parasäure:	a) 37.17 pCt.;	b) 39.05 pCt.
Antisäure:	a) 89.48 »	b) 91.17 »

Diese Zahlen sind so beweisend, dass die angenommenen Configurationen dadurch ihre Bestätigung erfahren.