

bei 157° schmelzenden Körper, welchen der Eine<sup>1)</sup> von uns vor einiger Zeit aus dem Reductionsprodukt des Dinitrophenanthrenchins durch Erhitzen mit Natronkalk erhalten hat, da die Nitro- und Amidogruppen in den betreffenden Ausgangsmaterialien dieselbe Stelle einnehmen.

Im letzten Hefte dieser Berichte macht Baeyer<sup>2)</sup> die interessante Mittheilung, dass das Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Natronlange eine Umlagerung im Molekül erfährt und analog dem Verhalten des Benzils in Diphenylenglycolsäure übergeht. Das von uns angeführte Verhalten des Phenanthrenchins gegen einen Ueberschuss von Kali in alkoholischer Lösung lässt diese Analogie noch mehr hervortreten, da ja das Benzil beim Kochen mit viel Kali bekanntlich nicht Benzilsäure, sondern Benzoësäure liefert, sowie das Phenanthrenchinon Diphenylsäure.

Wir<sup>3)</sup> theilten nun vor einiger Zeit mit, dass wir beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit „Natronkalk aus Natrium“ nebem dem rothen Körper und Fluoren eine bei 150° schmelzende Substanz erhalten haben. In der Erwartung, dass dieser Körper, aus dem das Fluoren durch Einwirkung des Kalks entstanden wäre, mit der erwähnten Diphenylenglycolsäure identisch sein könnte, prüften wir denselben auf sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und fanden, dass er dieselbe Reaction, wie die von Baeyer beschriebene Säure zeigt. Er löste sich in heisser conc. Schwefelsäure mit prachtvoll indigblauer Farbe auf; auf Wasserezusatz wird die Lösung farblos, den Schmelzpunkt fanden wir jedoch bei 150°. Die geringe Menge, die zu Gebote stand, liess eine weitere Vergleichung nicht zu.

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir beschäftigt sind, das Verhalten der Nitroverbindungen des Phenanthrenchins gegen Alkalien zu studiren.

### 87. R. Anschütz: Vorläufige Notiz über eine neue Bildungsweise von Säureanhydriden.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die Anhydride einbasischer Säuren werden bekanntlich leicht nach der Methode von Gerhardt durch Einwirkung eines Säurechlorids auf ein Salz der Säure oder durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf die Salze erhalten. Die Anhydride zweibasischer Säuren entstehen schon meist beim Erhitzen der Säure für sich (Bern-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, S. 125.

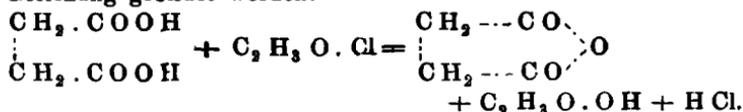
<sup>2)</sup> Ibid. IX, S. 1401.

<sup>3)</sup> Ibid. IX, S. 548.

steinsäure, Phtalsäure) oder unter Anwendung wasserentziehender Mittel wie Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorchlorid. Letztere Anhydride auf einfache und glatte Weise zu erhalten, schien mir vor Allem das Acetylchlorid ein sehr geeignetes Reagenz zu sein. In der That ist es mir gelungen beim Behandeln von Bernsteinsäure, Phtalsäure und Diphensäure direct mit Acetylchlorid fast quantitativ die betreffenden Anhydride zu erhalten.

### I. Bernsteinsäure.

Kocht man Bernsteinsäure mit Acetylchlorid, so löst sie sich allmählig auf. Ist fast alles Acetylchlorid und der grösste Theil der gebildeten Essigsäure während der Reaction verdampft, so erstarrt die ganze Masse nach dem Erkalten. Die so erhaltenen Krystalle, zur Zerstörung anhaftenden Acetylchlorids mit absolutem Alkohol ausgewaschen, zeigten nach sorgfältigem Abpressen den Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ , der nach einmaligem Umsublimiren auf  $119^{\circ}$  stieg. Kraut <sup>1)</sup> giebt den Schmelzpunkt des reinen Bernsteinsäureanhydrids zu  $119^{\circ},6$  an. Es ist also ohne Zweifel Bernsteinsäureanhydrid nach folgender Gleichung gebildet worden:



### II. Phtalsäure.

Uebergiesst man trockene Phtalsäure mit Acetylchlorid und erwärmt gelinde bis zur völligen Lösung, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper in wohlausgebildeten Prismen. Die abgegossene Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch eine reichliche Krystallisation. Bringt man in früher erwähneter Weise das überschüssige Acetylchlorid mit absolutem Alkohol weg und trocknet die erhaltene Substanz durch Auspressen zwischen Fliesspapier, so zeigt sie den Schmelzpunkt  $127^{\circ}$  des Phtalsäureanhydrids.

### III. Diphensäure.

Trockne Diphensäure mit Acetylchlorid zusammengebracht, geht schon in der Kälte nach einigen Stunden, sehr rasch beim Erwärmen in Diphensäureanhydrid, einen bei  $210\text{--}213^{\circ}$  schmelzenden, in kurzen Prismen krystallisirenden Körper über. Man giesst von den Krystallen nach dem Erkalten die Mutterlauge ab, zerstört durch Waschen mit absolutem Alkohol das anhängende Acetylchlorid und erhält den Körper nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  in zur Analyse geeignetem Zustand:

<sup>1)</sup> Annalen 187, 254.

0.2011 Grm. Substanz gaben 0.5517 C O<sub>2</sub> und 0.0662 H<sub>2</sub> O

	Theorie.		Versuch.
C <sub>14</sub>	168	75.00	74.82
H <sub>8</sub>	8	3.57	3.66
O <sub>3</sub>	48	21.43	—
	224		

Die eben beschriebenen Reactionen verlaufen alle anscheinend quantitativ. Die sie veranlassende Wirkungsweise eines zu Umsetzungen so häufig angewandten Körpers wie Acetylchlorid ist, scheint mir nicht ohne Interesse zu sein; jedenfalls wurde die Wirkung des Acetylchlorids wesentlich dadurch unterstützt, dass die bei allen Reactionen gebildete Essigsäure ein gutes Lösungsmittel für die entstandenen Anhydride war. Die Ersetzung von Acetylchlorid durch einige andere Säurechloride, sowie besonders durch Essigsäureanhydrid bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Möglicher Weise gelingt es auf diesem Wege Säureanhydride zu erhalten, die man nach den seither zur Darstellung der Anhydride mehrbasischer Säuren benutzten Reactionen nicht isoliren konnte, da bei den seither angewandten Methoden eine tiefer gehende Zersetzung der betreffenden Säuren eintrat.

Ueber die Resultate der in dieser Richtung anzustellenden Versuche, die ich auszudehnen gedenke auf mehrbasische Säuren und Oxyssäuren, auf Säuren die doppelte Bindungen enthalten, sowie auf die Einwirkung von Acetylchlorid auf einbasische Säuren bei höheren Temperaturen, hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können.

### 88. Paul Hepp: Ueber Monomethylanilin.

(Eingegangen am 26. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die in dem letzten Heft der Berichte enthaltene Mittheilung von Kern „Ueber Darstellung von Monomethylanilin“ veranlasst mich eine, im letzten Sommer in Prof. V. Meyers Laboratorium, über denselben Gegenstand ausgeführte Arbeit zu veröffentlichen.

Zunächst liess ich auch unter verschiedenen Umständen Jodmethyl auf Anilin einwirken, und kam dabei zur Ueberzeugung, dass es nicht möglich sei auf diese Weise Monomethylanilin zu erhalten.

Es gelingt indessen die Darstellung dieses Körpers, wenn man statt vom Anilin, vom Acetanilid ausgeht.

Bunge hat gezeigt, <sup>1)</sup> dass Natrium auf Acetanilid einwirke, unter Bildung eines Körpers der analog zusammengesetzt ist wie Natriumformanilid, und welchem die Formel  $C_6 H_5 N \begin{matrix} C_2 H_3 O \\ Na \end{matrix}$  zukommt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Suppl. VII, 122.