

16. Richard Anschütz: Ueber die Bildung von Phenylhydrazilsäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride zweibasischer Säuren wurde vor einiger Zeit auf Veranlassung von E. v. Meyer durch Hötte¹⁾ untersucht. Es ergab sich, dass Phenylhydrazin aus Phtalsäureanhydrid nach mehrstündigem Kochen der Benzollösung beider Substanzen als primäres Product der Reaction Phtalylphenylhydrazilsäure lieferte. Ausser Phtalsäureanhydrid wendete Hötte noch das Bernsteinsäureanhydrid und das Maleinsäureanhydrid an, von keinem der beiden erhielt Hötte die entsprechende Phenylhydrazilsäure, aus Maleinsäureanhydrid überhaupt kein fassbares Product.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der sich nahezu quantitativ unter den vor kurzem²⁾ mitgetheilten Bedingungen Anilsäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren gewinnen lassen, verhiess auch bei Ersatz des Anilins durch Phenylhydrazin günstige Resultate. In der That liessen sich bis jetzt aus folgenden Anhydriden leicht die entsprechenden Phenylhydrazilsäuren erhalten:

1. Maleinsäureanhydrid
2. Bernsteinsäureanhydrid
3. Citraconsäureanhydrid (Reuter)
4. Itaconsäureanhydrid (Reuter)
5. Camphersäureanhydrid
6. Phtalsäureanhydrid
7. Diphenylmaleinsäureanhydrid (Bendix)
8. Diphenylbersteinsäureanhydrid (Bendix).

Man löst das betreffende Anhydrid in trockenem Aether oder besser in trockenem Chloroform und fügt die aequimoleculare Menge reines Phenylhydrazin, ebenfalls in etwas Chloroform gelöst, hinzu. Sofort oder allmählich scheidet sich, je nach der Natur des Anhydrids, die Phenylhydrazilsäure ab. Am langsamsten reagirt von den bis jetzt in den Kreis der Reaction gezogenen Anhydriden unter diesen Bedingungen das Phtalsäureanhydrid.

Die von Hrn. Hensel, sowie von Hrn. Reuter ausgeführten Analysen der aus Maleinsäureanhydrid, resp. Citra- und Itaconsäureanhydrid erhaltenen, constant, aber unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzenden Producte, ergaben scharf auf die Formeln: $C_{10}H_{10}N_2O_3$, resp. $C_{11}H_{12}N_2O_3$, stimmende Werthe.

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie, N. F. 35, 265.

²⁾ Diese Berichte XX, 3214.

Die ausführliche Beschreibung der erhaltenen Phenylhydrazilsäuren, sowie das analytische Beweismaterial sollen später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt; vor allem ist beabsichtigt die Einwirkung aequimolecularer Mengen von Alkoholen und Phenolen auf die Anhydride zweibasischer Säuren zu studiren.

Ich bemerke schliesslich noch, dass ich gemeinschaftlich mit Hrn. Gautier aus

1. Bernsteinsäureanhydrid
2. Monobrombernsteinsäureanhydrid
3. Camphersäureanhydrid

in Chloroformlösung mit aequimolecularen Mengen Anilin die entsprechenden Anilsäuren erhielt.

Bonn, den 19. December 1887.

17. Robert Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es existiren bekanntlich drei Kategorien von Ketonsäuren, welche man als α -, β -, γ -Ketonsäuren zu unterscheiden pflegt. Die α -Säuren entsprechen der allgemeinen Formel: $R \cdot CO \cdot COOH$, die β -Säuren der Formel: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder $R \cdot CO \cdot CHR \cdot COOH$, während die als γ -Säuren bezeichneten Verbindungen nach der Formel: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zusammengesetzt sind. In den α -Ketonsäuren sind die beiden charakterisirenden Gruppen, das Carbonyl- und Carboxylradikal, direct verbunden, in den β -Ketonsäuren hingegen durch ein Methylenradikal oder ein monoalkylirtes Methylen von einander getrennt, in den γ -Säuren durch mehrere Methylenradikale. Die einfachste Säure der ersten Kategorie ist bekanntlich die Acetylameisensäure, die Brenztraubensäure: $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$, die der zweiten Kategorie die Acetylessigsäure: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die nächste homologe Säure derselben Kategorie stellt die Säure dar, welche anstatt des Methylens der Acetessigsäure methylirtes Methylen enthält; es ist dieses die Methylacetylessigsäure oder die α -Acetylpropionsäure; die einfachste Säure der letzten Kategorie endlich ist die mit der α -Acetylpropionsäure isomere β -Acetylpropionsäure, die Lävü-