

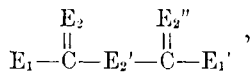
407. J. v. Braun: Über die Beständigkeitsverhältnisse bei den Anhydriden und Thioanhydriden organischer Säuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

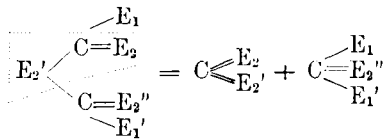
(Eingegangen am 13. Juli 1909.)

Die Publikation von J. Herzog im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ über die Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf organische Säuren gibt mir willkommenen Anlaß, um kurz eine Betrachtung mitzuteilen, die sich mir schon vor mehreren Jahren bei der Beschäftigung mit schwefelhaltigen Derivaten der Carbaminsäure aufgedrängt hat, im Laufe der Zeit dank mehreren von anderer Seite ausgeführten Untersuchungen eine festere Gestalt angenommen hat und wohl geeignet ist, gewisse im Gebiet organischer Oxyde und Sulfide beobachtete Erscheinungen in einfacher Weise zu beleuchten.

Wenn man Verbindungen vom allgemeinen Typus

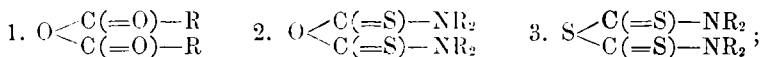


worin E_2 , E_2' und E_2'' die zweiwertigen Atome $>O$ und $>S$, E_1 und E_1' dagegen beliebige einwertige Reste $-R$, $-OR$, und $-NR_2$ (resp. $-NH_2$ und $-NHR$) bedeuten, überblickt, dann fällt es auf, daß man unter ihnen zwei ziemlich scharf gesonderte Gruppen unterscheiden kann: Verbindungen mit recht festem inneren Gefüge stehen locker gebaute Verbindungen gegenüber, die bei einer Temperaturerhöhung die Tendenz zeigen, nach der allgemeinen Gleichung



zu zerfallen.

Zu Verbindungen der ersten Klasse gehören z. B. die gewöhnlichen Säureanhydride (1), die von Billheter²⁾ zuerst dargestellten Thiocarbaminoxide (2), die von mir in Gemeinschaft mit F. Stechele³⁾ entdeckten sogen. Thiuramsulfide (3):



zu Verbindungen der zweiten Klasse dagegen die von mir dargestellten⁴⁾ äußerst labilen und charakteristisch gelben Kondensations-

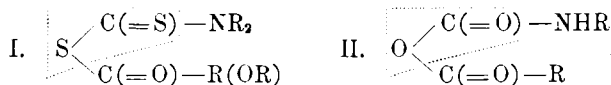
¹⁾ Diese Berichte **42**, 2557 [1909].

²⁾ Diese Berichte **20**, 1629 [1887].

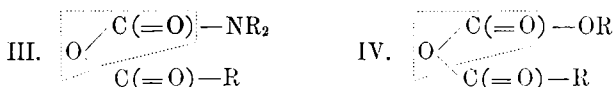
³⁾ Diese Berichte **36**, 2275 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 3520 [1903].

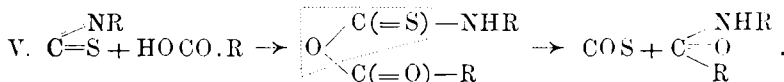
produkte von dithiocarbaminsauren Salzen mit Säurechloriden (und Chlorkohlensäureestern) (I) und die von Dieckmann und Breest isolierten Additionsprodukte von Säuren an Isocyansäureester (II)¹⁾, bei denen die Art des Zerfalls in den Formelbildern angedeutet ist:



Es erscheint mir unzweifelhaft, daß auch die von Herzog beobachtete Bildung von Säureamiden durch Erwärmung von Säuren mit Diphenylharnstoffchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{COCl}^2)$, und von Säureestern durch Erwärmen von Säuren mit Chlorkohlensäureestern³⁾ die intermediäre Bildung wenig beständiger, leicht Kohlendioxyd abspaltender Anhydride zur Voraussetzung hat:



und daß endlich eine ganz ähnliche Reaktion der längst bekannten Bildung von Kohlenoxysulfid und Säureamiden aus Senfölen resp. Rhodanwasserstoffsäure und Carbonsäuren bei höherer Temperatur⁴⁾ zu Grunde liegt:



Der Unterschied in dem Aufbau zwischen den Verbindungen 1 bis 3 auf der einen, und I bis V auf der anderen Seite besteht ganz einfach darin, daß die ersteren symmetrisch, die letzteren dagegen unsymmetrisch gebaut sind, und man wird wohl darin auch die einfache Deutung für ihr verschiedenes Verhalten zu suchen haben. Die Empfindung also, die wohl jedem Chemiker unbewußt innewohnt, daß ein unsymmetrischer Bau auch eine größere Labilität bedingt, findet bei der Betrachtung der Verbindungen vom Typus

$\text{E}_1-\overset{\text{E}_2}{\text{C}}-\overset{\text{E}_2''}{\text{O}}-\text{E}_1'$ eine recht feste Unterlage. Wie weit die Asymmetrie gehen muß, um ein merkliches Nachlassen der Festigkeit des Baues zu bedingen, ist einstweilen nicht zu präzisieren und es harrt insbesondere noch einer genauen Beantwortung die Frage, ob

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3052 [1906].

²⁾ Diese Berichte **41**, 636 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **42**, 2557 [1909].

⁴⁾ Vgl. u. a. Hofmann, diese Berichte **15**, 978 [1882]; Krafft und Karstens, das. **25**, 458 [1892]; Kay, das. **26**, 2848 [1893]; Diels und Beccard, das. **39**, 4125 [1906].

gemischte Säureanhydride $R.CO.O.CO.R_1$ leichter Kohlendioxyd abzugeben im Stande sind, als die nicht gemischten. Es liegt nach dieser Richtung, ein, wie mir scheint, recht bearbeitungswertes und auch sehr ausgedehntes Arbeitsgebiet vor; denn es bilden die im vorhergehenden angeführten Spezialfälle des allgemeinen Typus $E_1-C(=E_2)-E_2-C(=E_2'')-E_1'$ nur einen kleinen Teil der sämtlichen, theoretisch denkbaren Fälle, von denen sicher eine größere Anzahl sich noch im Laufe der Zeit wird realisieren lassen.

**408. J. Houben, Walter Brassert und Leo Ettienger:
Über aromatische Nitrosoverbindungen, Azomethincarbon-
säuren und die Darstellung der Chinonoxim-carbonsäure.**

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1909.)

Wie Houben und Brassert¹⁾ gezeigt haben, verliert die 5-Nitroso-*N*-methyl-anthranilsäure beim Kochen mit Alkalien Methylamin, und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der *p*-Nitrosophenol- oder *p*-Chinonoxim-carbonsäure. Der Vorgang ist offenbar analog der durch Alkali zu bewirkenden Zersetzung des *p*-Nitrosodimethylanilins²⁾. Gibt man dem einen der hierbei auftretenden Spaltstücke die Formel eines Chinonoxims, so müßte man das ihm entsprechende Produkt aus 5-Nitroso-methylanthranilsäure als *p*-Chinonoximcarbonsäure auffassen, es sei denn, daß man dem Carboxyl einen wesentlich modifizierenden Einfluß auf die Spaltung zusprechen wollte.

Entscheidend für die Auffassung des Spaltprodukts aus *p*-Nitrosodimethylanilin ist lange Zeit die Beobachtung von H. Goldschmidt³⁾ gewesen, daß *p*-Nitrosophenol identisch ist mit dem Monoxim des *p*-Chinons. Hantzsch⁴⁾ hat aber inzwischen gezeigt, daß das *p*-Chinonoxim eine »Pseudosäure mit Ionisationsisomerie« ist, und die neuerdings im Laboratorium des genannten Forschers von Sluiter⁵⁾ gemachten Versuche scheinen zu beweisen, daß in nicht ionisierenden Lösungsmitteln die Verbindung als wirkliches Nitrosophenol vorhanden ist, während die Alkalisalze sich vom Chinonoxim ableiten.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4739 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **7**, 964 [1874].

³⁾ Diese Berichte **17**, 213 [1884]. ⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1004 [1902].

⁵⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 8 [1906].