

anhydrid in 30 ccm Benzol zugefügt, wobei sich unter starker Erwärmung Krystalle abzuscheiden begannen. Nach halbstündigem Erhitzen wurde zur Krystallisation gestellt. Es schieden sich 31 g eines prächtig weißen, seidenglänzenden Produkts ab, das den unscharfen Schmp. 120—140° zeigte und wie schon aus dem Gewichte ersichtlich, erhebliche Mengen Benzoesäure enthielt. Dieses Rohprodukt wurde zerkleinert, mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so 8.5 g reines Benzanilid vom Schmp. 167°<sup>1)</sup>, also 94 % der Theorie, während die Benzoesäure in der Mutterlauge gelöst bleibt und durch Eindampfen zurückerhalten werden kann.

Benzoyl-*p*-nitro-anilid,  $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2$  (*p*), scheidet sich nach 1½-stündigem Erhitzen von gleichen Molekülen *p*-Nitroanilin und Benzoesäureanhydrid in Benzollösung so reichlich ab, daß das Sieden unterbrochen werden mußte. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Prächtige, weiße Nadeln vom Schmp. 197°. Die Ausbeute beträgt 80 %. Die Benzolmutterlauge enthält die Benzoesäure neben geringen Mengen des Benzoylderivates.

Über die Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf primäre und sekundäre Amine in den verschiedenen Lösungsmitteln, d. h. bei variierter Temperatur, soll in einer besonderen Abhandlung referiert werden.

Genf, Juli 1909. Chem. Institut der Universität.

## 511. A. Kaufmann und A. Luterbacher: Zur Darstellung der Säureanhydride.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Die Darstellung der Säureanhydride nach der noch meist üblichen, von Gerhardt stammenden Methode, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die im Überschuß angewendeten Alkalisalze der Säuren, resp. von Säurechlorid auf das trockne Alkalisalz, ist umständlich und wegen der unangenehmen Eigenschaften des Phosphoroxychlorids, resp. Acylchlorids im Laboratorium auch recht unerträglich. Während speziell Essigsäureanhydrid wohl kaum bequem nach einem einfacheren Verfahren hergestellt werden kann, sind die höher molekularen Säuren auf einem viel kürzeren und angenehmeren Wege, nämlich nach folgender Gleichung, zugänglich:



<sup>1)</sup> Wallach und Hofmann, Ann. d. Chem. **184**, 80 [1876]. Schmp. 160—161°. — H. Franzen, diese Berichte **42**, 2465 [1909]. Schmp. 162°.

R. Anschütz<sup>1)</sup> hat schon mitgeteilt, daß durch Erhitzen von Benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf eine Temperatur von 220° ca. 50% Benzoesäureanhydrid gebildet werden, und W. Autenrieth<sup>2)</sup> hat gelegentlich seiner Studien über einfache und gemischte Säureanhydride von neuem auf diese Reaktion aufmerksam gemacht.

Kocht man nach Autenrieth eine einbasische Säure der aliphatischen Reihe, wie Buttersäure, Isovaleriansäure usw., oder eine aromatische Säure, wie Benzoesäure, Zimtsäure usw., mit 2—3 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid 4—6 Stunden unter Rückfluß, so erhält man ein Gemenge des einfachen Anhydrids der betreffenden Säure und des gemischten Essigsäureanhydrids, das durch fraktionierte Destillation von dem überschüssigen Acetanhydrid getrennt werden kann. Großer Überschuß an Essigsäureanhydrid und langes Kochen sollen die Ausbeute an symmetrischen Anhydriden so erhöhen, daß diese dann 50% der Theorie und mehr betragen kann.

Anschließend an die in voranstehender Mitteilung beschriebenen Versuche, nach welchen die acetylierende Wirkung des Essigsäureanhydrids in einem indifferenten Lösungsmittel wesentlich begünstigt wird, wurde Benzoesäure mit der berechneten Menge Acetanhydrid in Benzol- resp. Xylollösung zur Reaktion gebracht.

In 200 ccm trockenem Benzol wurden 48.8 g (1 Mol.) Benzoesäure mit 41 g (1 Mol.) konstant siedendem Essigsäureanhydrid während 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde der Kühler durch einen Fraktionier-Aufsatz ersetzt und destilliert. Das Thermometer steigt nach dem Übergehen von Benzol und Essigsäure rasch auf 330°. Von 330—347° destillieren 9—10 g einer Substanz, die in verschiedenen Fraktionen aufgefangen, in der Vorlage augenblicklich zu langen weißen Nadeln erstarrt. Diese zeigen unscharfe Schmelzpunkte zwischen 77—90°. Bei 347—348° (unkorr.) endlich geht reines Benzoesäureanhydrid über, das nach kurzem Stehen vollständig erstarrt und dann den genauen Schmp. 42° zeigt. Die Ausbeute beträgt 36.8 g = 81.4% der Theorie. Als an Stelle des Benzols 100 ccm Xylol und 2½ Mol. Essigsäureanhydrid zur Verwendung kamen, betrug die Ausbeute sogar 86%. Bei sehr langsamer Destillation läßt sich wohl auch diese noch verbessern, indem nach unseren Beobachtungen erhebliche Mengen Anhydrid von den Xyloldämpfen mitgerissen werden und durch wiederholtes Fraktionieren noch zu gewinnen sind.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **226**, 7 [1884]; diese Berichte **10**, 1883 [1877].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **20**, 3189 [1887]; **34**, 168 [1901].

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen von Anschütz und Autenrieth, so muß auch hier die Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels als wesentlich reaktionsfördernd anerkannt werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Juli 1909. Chem. Institut der Universität.

**512. H. Staudinger und H. Stockmann: Oxalylchlorid.**  
**II. Mitteilung<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf**  
**Dimethylanilin.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben wir eine einfache Darstellung von Oxalylchlorid durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphor-pentachlorid auf 1 Mol. wasserfreie Oxalsäure, und besprachen einige seiner Reaktionen, hauptsächlich sein Verhalten gegenüber Wasser, Alkohol, Aluminiumchlorid.

In seinem Bau steht Oxalylchlorid,  $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ , nahe dem Phosgen,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ , und es schien uns deshalb von Interesse, die wichtigen Reaktionen des Phosgens auch mit Oxalylchlorid vorzunehmen. Am interessantesten ist die Einwirkung des Phosgens auf tertiäre Amine; deshalb untersuchten wir die analogen Reaktionen beim Oxalylchlorid, speziell seine Einwirkung auf Dimethylanilin.

Auf Dimethylanilin wirken einige Säurehalogenide entweder gar nicht ein (wie z. B. Acetylchlorid), oder andere, wie Acetylbronid<sup>2)</sup> oder Benzoylchlorid<sup>3)</sup> wirken entmethylierend unter Bildung von Acetyl- resp. Benzoyl-monomethylanilin. Zum Unterschied von diesen Säurehalogeniden reagiert Phosgen mit dem *p*-Wasserstoffatom des Dimethylanilins unter primärer Bildung von Dimethylaminobenzoylchlorid, sekundär unter Bildung von Michlers Keton<sup>4)</sup>.

Im großen und ganzen schließt sich Oxalylchlorid in seinem Verhalten dem Phosgen an. Man kann sowohl ein Chloratom desselben durch den aromatischen Rest des Dimethylanilins ersetzen und kommt

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, diese Berichte **41**, 3558 [1908].

<sup>2)</sup> Stadel, diese Berichte **19**, 2947 [1876].

<sup>3)</sup> Otto Hess, diese Berichte **18**, 685 [1885].

<sup>4)</sup> Michler, diese Berichte **9**, 716, 1900, 1913 [1876].