

Tabelle II.

Nr.	Name	Sdp. °	Dichte	Brechungsindex	Mol.-Refr.	
					gef.	ber.
1	<i>n</i> -Nonan	150—151.5	$d_4^{17.2}$ 0.7378	$n_D^{17.2}$ 1.41340	43.35	43.76
2	<i>n</i> -Decan	171—172	$d_4^{21.8}$ 0.7468	$n_D^{22.4}$ 1.41791	48.03	48.88
3	<i>n</i> -Undecan	193—194	$d_4^{18.2}$ 0.7601	n_D^{20} 1.42440	53.00	52.55
4	<i>n</i> -Dodecan	212—215	$d_4^{19.1}$ 0.7728	n_D^{20} 1.43091	57.00	57.61

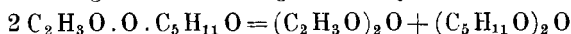
**80. W. Autenrieth und Georg Thomae:
Über einfache und gemischte Säure-anhydride.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 3. November 1923.)

Der eine von uns hat schon vor längerer Zeit (1887)¹⁾ gefunden, daß verschiedene Säuren der aliphatischen Reihe durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid in ein Gemisch einfacher und gemischter Säure-anhydride übergeführt werden, und daß die letzteren bei ihrer Destillation zum Teil Essigsäure-anhydrid und das einfache Anhydrid der betreffenden Säure liefern. H. Roussel²⁾ hat die Existenz der gemischten Säure-anhydride angezweifelt, besonders weil ihr Zerfall in zwei *symm.* Anhydride schon bei ihrer Destillation im Vakuum, also bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, erfolge. A. Béhal³⁾ ist dieser Auffassung durch Darstellung des Ameisensäure-essigsäure-anhydrids entgegengetreten, und Autenrieth⁴⁾ hat mit Essigsäure-anhydrid aus *n*-Buttersäure und Isovaleriansäure ca. 50% an einfachen und 30% an gemischten Anhydriden erhalten. Die Richtigkeit dieser Angaben sowie der, daß Phenyl-hydrazin mit den gemischten Essigsäure-anhydriden in der Kälte vorwiegend, wenn nicht ausschließlich, die Phenyl-hydrazide der höheren Säureradikale bilde, konnte durch neue Versuche bestätigt werden. So lieferte das Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid nachweisbar nur das *N*-Isovaleryl-*N'*-phenyl-hydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Der Zerfall der gemischten Essigsäure-anhydride nach



erfolgt nicht immer so leicht, wie früher angenommen wurde; denn gerade dieses gemischte Anhydrid kann unter Atmosphärendruck destilliert werden, ohne eine wesentliche Spaltung zu erleiden. Auch bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird dieses Anhydrid keineswegs vollständig gespalten.

Bei den höheren Fettsäuren konnte eine, wenn auch nur vorübergehende Entstehung von gemischten Anhydriden nicht nachgewiesen werden. So erhält man beim Kochen von Palmitin- und von Stearinsäure mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß und Abdestillieren des Überschusses an letzterem im luftverdünnten Raume ausschließlich Palmitinsäure- und Stearinsäure-anhydrid. In keiner der erhaltenen Krystall-

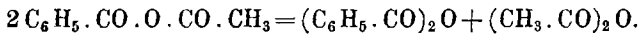
¹⁾ B. 20, 3188 [1887]. ²⁾ Bl. 13, 330.

³⁾ C. r. 128, 1460, 129, 681. ⁴⁾ B. 34, 168 [1901].

fraktionen konnte mittels der Essigesterprobe — Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure — ein gemischtes Essigsäure-anhydrid nachgewiesen werden. Palmitinsäure-anhydrid läßt sich mit Alkohol, und Stearinsäure-anhydrid mit Äther von etwa beigemengter freier Säure trennen, da das Löslichkeitsverhalten der beiden Säuren und ihrer Anhydride zu diesen Lösungsmitteln ganz verschieden ist.

Auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Natriumsalze der *n*-Buttersäure und Isovaleriansäure wurden die entsprechenden gemischten Anhydride erhalten; sie waren identisch mit den nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren dargestellten Präparaten.

Einbasische aromatische Säuren lieferten beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß stets mit ausgezeichneter Ausbeute einfache Säure-anhydride, so daß wir das Essigsäure-anhydrid-Verfahren als das einfachste und billigste Verfahren für die Darstellung aromatischer Säure-anhydride bezeichnen möchten. In keinem Falle konnte aus den Reaktionsgemischen ein gemischtes Anhydrid, wenigstens nicht in reinem Zustande, abgeschieden werden. Es ist freilich nicht ausgeschlossen, daß auch hierbei zunächst gemischte Anhydride entstehen, daß diese aber als äußerst labile Stoffe Essigsäure-anhydrid und das Anhydrid der betreffenden aromatischen Säure liefern:



Ein Überschuß an Essigsäure-anhydrid erhöht im allgemeinen die Ausbeute an Säure-anhydriden, was besonders bei den Versuchen mit *p*-Toluylsäure und *p*-Brom-benzoesäure zur Geltung kommt (vergl. Tabelle); der Überschuß wird selbstverständlich abdestilliert und das Destillat zu neuen Versuchen verwendet.

Auch die Dauer des Erhitzens des Gemisches aus Säure und Essigsäure-anhydrid übt einen Einfluß auf die Ausbeute an Säure-anhydrid aus; so lieferte *m*-Nitro-benzoesäure bei 1-stdg. Kochen 70% und bei 5-stdg. Erhitzen mit der gleichen Menge Essigsäure-anhydrid 90% d. Th. an Anhydrid.

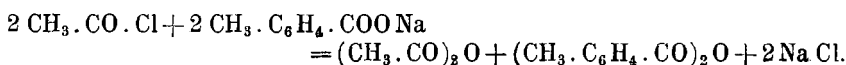
Ausbeuten an aromatischen Säure-anhydriden nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren.

Angewandte Säure	Essigsäure-anhydrid	Dauer des Kochens	Ausbeute %
Benzoesäure	3-fache berechn. Menge	1 Stde.	85
<i>o</i> -Toluylsäure	3- » » »	5 Stdn.	60
<i>m</i> -Toluylsäure	3- » » »	2 »	65
<i>p</i> -Toluylsäure	5- » » »	5 »	80
» »	20- » » »	1/2 Stde.	80
» »	40- » » »	5 Stdn.	90
Phenyl-essigsäure	5- » » »	1 Stde.	80
<i>m</i> -Nitro-benzoesäure	5- » » »	5 Stdn.	90
» » »	20- » » »	1/2 Stde.	70
» » »	20- » » »	5 Stdn.	93
<i>p</i> -Brom-benzoesäure	5- » » »	5 Stdn.	50
» » »	10- » » »	5 Stdn.	80
» » »	20- » » »	5 Stdn.	83
Äthyl- <i>p</i> -oxy-benzoesäure	40- » » »	5 Stdn.	75
Zimtsäure	20- » » »	1 Stde.	86

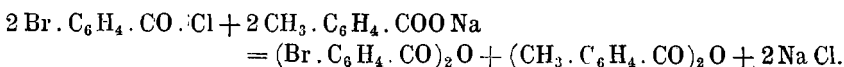
Infolge der Schwerlöslichkeit der *p*-Brom-benzoesäure, selbst in siedendem Essigsäure-anhydrid, ist ein großer Überschuß des letzteren zur Erzielung einer guten Ausbeute an *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid notwendig.

Durch Wechselwirkung zwischen Acetylchlorid und den trockenen Natriumsalzen der Benzoe-, *p*-Toluyl- und Zimtsäure versuchten wir ferner gemischte Säure-anhydride rein zu erhalten; bei den sämtlichen Versuchen entstanden hierbei unter Erwärmen dickliche Öle, bei deren Destillation im Vakuum Essigsäure-anhydrid überging, während der Rückstand stets das einfache Anhydrid der angewandten aromatischen Säure mit guter Ausbeute lieferte. Die Elementaranalyse des zunächst entstehenden Öles kann aber keinen Aufschluß darüber geben, ob in demselben ein gemischtes Essigsäure-anhydrid, also ein chemisches Individuum, oder aber ein molekulares Gemenge der beiden, jeweils in Betracht kommenden Anhydride vorliegt. Falls die nicht destillierten Öle gemischte Essigsäure-anhydride enthalten sollten, so müßte deren Zerfall in zwei symmetrische Anhydride bereits bei gewöhnlicher Temperatur und beim Stehenlassen im Exsiccator alsbald erfolgen. Dies zeigte ein Versuch mit Anilin. Denn während Essigsäure-*n*-buttersäure- und Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid mit Anilin in der Kälte ausschließlich das Anilid des höheren Acyls bilden und das Acetyl als Essigsäure abspalten, lieferten die »Öle« hierbei ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Anilide.

In Übereinstimmung mit den oben erwähnten Versuchen erhielten wir bei der Einwirkung äquivalenter Mengen von Acetylchlorid und trockenem *p*-brom-benzoesäurem Natrium bei Gegenwart von Benzol in nahezu berechneter Menge Essigsäure-anhydrid und *p*-Brombenzoesäure-anhydrid, $(\text{Br C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, obgleich die äußeren Versuchsbedingungen — sehr langsamer Reaktionsverlauf und Verhinderung der Erwärmung durch Kühlung — für die Entstehung eines gemischten Anhydrids durchaus günstig gewählt waren. Die Bildung der allein faßbaren Endprodukte dieser Reaktionen zwischen Acetylchlorid und den trockenen Natriumsalzen aromatischer einbasischer Säuren entspricht somit der Umsetzungsgleichung:



Schließlich ließen wir *p*-Brom-benzoylchlorid auf *p*-toluyl-saures Natrium bei Gegenwart von Ligroin in der Erwartung auf einander einwirken, daß ein krystallisierendes, rein aromatisches gemischtes Anhydrid, nämlich $\text{Br C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, entstehen würde, mit dem voraussichtlich angenehmer zu arbeiten wäre als mit den bisher erhaltenen äußerst zersetzlichen Ölen. Andererseits unterscheiden sich *p*-Brombenzoesäure-anhydrid und *p*-Toluylsäure-anhydrid, zwei prächtig krystallisierende Stoffe, in ihrem Verhalten gegen verschiedene indifferenten Lösungsmittel sehr wesentlich voneinander, so daß deren Trennung, falls sie entstanden, keine Schwierigkeiten bereiten konnte. Obgleich bei diesem Versuche nur für kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, lieferte das Reaktionsgemisch ausschließlich die beiden symmetrischen Anhydride, nämlich 90% d. Th. an $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ und 80—82% $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, entsprechend der Reaktionsgleichung:



Analog verlief ein Versuch zwischen Benzoylchlorid und *p*-toluylsaurem Natrium, bei dem sich nur die symm. Anhydride der Benzoe- und *p*-Toluylsäure rein abscheiden ließen. Nach den Ergebnissen unserer Versuche können gemischte aliphatisch-aromatische sowie gemischte rein aromatische Säure-anhydride weder nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren, noch durch Wechselwirkung zwischen Säurechlorid und trockenem Natriumsalz aromatischer Säuren im reinen Zustande dargestellt werden. Stets werden bei diesen Reaktionen als einzig faßbare Produkte die beiden theoretisch möglichen symmetrischen Säure-anhydride mit guter Ausbeute leicht rein erhalten. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, daß eine Änderung der Versuchsbedingungen schließlich doch zu reinen gemischten aromatischen Säure-anhydriden führen wird.

Unsere Resultate stehen im Widerspruche mit verschiedenen Angaben von Ch. Gerhardt⁵⁾ über gemischte Säure-anhydride; höchst auffallend ist die Angabe Gerhardts, »daß wasserfreie Benzoesäure-Nitro-benzoesäure beständiger sei als wasserfreie Nitro-benzoesäure⁶⁾; man erhält sie leicht mittels Chlorbenzoyl und nitro-benzoesaurem Natrium. Die Einwirkung geht bei gelinder Erwärmung vollständig vor sich. Das in der Wärme sirupartige Produkt wird beim Erkalten vollst. Man erwärmt es mit wenig Wasser, um die Masse aufzuweichen, wäscht mit einer Lösung von kohlsaurem Natrium und löst den pulverigen Rückstand in sehr kleinen Mengen siedenden Alkohols, aus welchem sich die wasserfreie Benzoesäure-Nitro-benzoesäure beim Erkalten krystallinisch abscheidet.«

Es ist nach unseren Versuchsergebnissen wenig wahrscheinlich, daß Gerhardt reines, krystallisiertes Benzoesäure-nitrobenzoesäure-anhydrid in Händen hatte; ganz unverständlich für uns ist aber dessen Bemerkung über die größere Beständigkeit des gemischten Anhydrids im Vergleiche zum symm. Nitro-benzoesäure-anhydrid. Es fällt auch auf, daß Gerhardt im erhaltenen Krystallen weder Elementaranalyse, noch Schmelzpunkt, noch Löslichkeitsverhalten angegeben hat, während von der öligen wasserfreien Benzoesäure-, Cumarsäure- und Zimtsäure-Essigsäure gut mit der Theorie übereinstimmende Analysen verzeichnet sind; daß diese über die chemische Natur der fraglichen Öle keinen einwandfreien Aufschluß geben können, wurde bereits oben erwähnt.

Bei der Wiederholung des Gerhardtschen Versuches, genau nach dessen Angaben, wurden schließlich aus wenig heißem Alkohol Krystalle erhalten; diese bestanden aber aus einem Gemenge von Benzoesäure und *m*-Nitro-benzoesäure; beide Säuren ließen sich durch Destillation im Dampfströme voneinander trennen, wobei fast nur Benzoesäure überging. Die alkohol. Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen zeigte starken Geruch nach Benzoesäure-äthylester, der sich nach Entfernung der noch gelösten Säurereste als solcher nachweisen ließ. Das von Gerhardt beschriebene Benzoesäure-nitrobenzoesäure-anhydrid wurde bei diesem Versuche nicht erhalten. Höchst bemerkenswert erscheint uns eine weitere Angabe Gerhardts über die Darstellung der wasserfreien Essigsäure-Zimtsäure: »Chloracetyl wirkt lebhaft auf trocknes zimtsaures Natrium ein, das Gemenge erhitzt sich beträchtlich, das Produkt riecht sehr stark nach wasserfreier Essigsäure« (d. i. Essigsäure-anhydrid⁷⁾). Also schon beim Anstellen der Reaktion war bereits Essigsäure-anhydrid entstanden! Im Hinblick auf diese Tatsachen und unserer Versuchs-

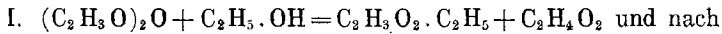
⁵⁾ A. 87, 57, 149 [1853].

⁶⁾ Ältere Bezeichnungsweise für Nitro-benzoesäure-anhydrid, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$.

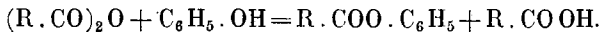
⁷⁾ A. 87, 83 [1853].

ergebnisse kann mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß Gerhardt gemischte Essigsäure-anhydride der Benzoe-, Cumar- und Zimtsäure sowie das angeblich krystallisierende Benzoe-nitrobenzoesäure-anhydrid, deren Existenzmöglichkeit wir keineswegs anzweifeln wollen, in reinem Zustande nicht in Händen gehabt hat. Aber auch nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren können diese gemischten Anhydride nicht rein dargestellt werden.

Die Angaben über das chemische Verhalten der Säure-anhydride in der Literatur entsprechen zum Teil nicht völlig den Tatsachen. So schreibt Beilstein⁸⁾: »Säure-anhydride bilden mit Alkoholen zusammengesetzte Äther nach



Zur Entscheidung der Frage, ob Reaktionsgleichung II allgemein gültig sei, haben wir mit verschiedenen von uns dargestellten aromatischen Säure-anhydriden quantitative Versuche angestellt, indem jeweils der bei einer Reaktion mit einem Alkohol entstandene Ester sowie die abgespaltene Säure gewogen wurden. Das Resultat dieser Versuche war, daß bei all diesen Umsetzungen stets nach I aus 1 Mol. Säure-anhydrid je 1 Mol. Ester und Säure hervorgehen. Die gleiche Gesetzmäßigkeit wurde für die Umsetzung der Säure-anhydride mit Phenolen festgestellt; auch für sie gilt die Reaktionsgleichung:



In wenigen Fällen wurde, entsprechend der Gleichgewichtsreaktion zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser, eine sehr geringe Menge Ester mehr erhalten, aber niemals wurden Ausbeuten an Ester erzielt, welche der Gleichung II von Beilstein entsprochen hätten.

Aromatische Säure-anhydride sind gegen die Einwirkung von Alkoholen beständiger, als wohl vielfach angenommen wird. So war das Benzoesäure-anhydrid in absol. alkohol. Lösung nach 3-tägigem Stehen in der Kälte nur zu etwa 30% in Säure und Ester gespalten, und seine Umsetzung war erst bei 1-stdg. Kochen dieser Lösung vollständig. *p*-Toluylsäure- und *m*-Nitro-benzoesäure-anhydrid waren bei 2-stdg. Kochen ihrer alkohol. Lösungen zu einem merklichen Anteile gespalten, und *p*-Brombenzoesäure-anhydrid war unter denselben Bedingungen völlig unverändert geblieben. Phenole treten mit aromatischen Säure-anhydriden in der Kälte so gut wie nicht in Reaktion, wohl aber bei gelindem Erwärmen, indem hierbei, meist mit theoretischer Ausbeute, 1 Mol. Phenylester und 1 Mol. freie Säure entstehen. Zusatz von Chlorzink ändert den Verlauf der Reaktion kaum.

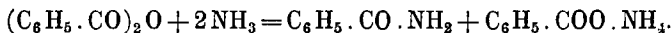
Über die Einwirkung von Ammoniak und von Anilin auf die Anhydride der einbasischen Säuren schreibt Gerhardt⁹⁾: »Man erhält nur neutrale Amide, wenn man Ammoniak oder Anilin auf die wasserfreien Säuren einwirken läßt. Diese wasserfreien Säuren nehmen 2 At. Ammoniak oder Anilin auf; sie spalten sich und geben zugleich Wasser und 2 At. neutrales Amid. 1 At. wasserfreie Benzoesäure + 2 At. Ammoniak geben 2 At. Benzamid + 1 At. Wasser: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 = 2\text{C}_7\text{H}_7\text{NO} + \text{H}_2\text{O}.\llcorner$

Bei sämtlichen Versuchen, die mit aromatischen Säure-anhydriden angestellt wurden, erhielten wir in der Kälte mit konz. wäßrigem oder wein-

⁸⁾ »Handbuch«, 3. Aufl., I 461.

⁹⁾ A. 87, 163 [1853].

geistigem Ammoniak, mit Anilin sowie mit Phenyl-hydrazin, stets unter Abspaltung von 1 Mol. Säure, je 1 Mol. Säure-amid, -anilid oder -phenylhydrazid:



Hydrazinhydrat verhält sich gegen aromatische Säure-anhydride wie Ammoniak; unter beträchtlicher Erwärmung entsteht je 1 Mol. Hydrazid und Hydrazinsalz. *p*-Toluylsäure-anhydrid gibt mit unverdünntem Hydrazinhydrat *N,N'*-Di-*p*-toluyl-hydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, mit der 50-proz. wäßrigen Lösung der Base aber das Monoacylderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, während mit *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid stets das Monobrombenzoyl-hydrazin, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, erhalten wurde.

Die nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren leicht zugänglichen aromatischen Säure-anhydride werden anstelle der zum Teil schwer erhältlichen, zudem recht kostspieligen Säurechloride manchmal gute Dienste leisten, denn sie geben mit Alkoholen, Phenolen, Ammoniak, Anilin, Phenyl-hydrazin und Hydrazinhydrat, meist mit ausgezeichnete Ausbeute, die entsprechenden Ester, Amide, Anilide, Phenyl-hydrazide und Hydrazide. Die ausnahmslos gut krystallisierenden aromatischen Säure-anhydride sind gegen die Einwirkung von Wasser, Natriumcarbonat-Lösung und verd. wäßrige Natronlauge in der Kälte verhältnismäßig beständig. Die Mehrzahl derselben wird erst durch mehrstündiges Kochen mit Wasser vollständig hydrolysiert; dies gilt besonders für die hochschmelzenden Anhydride, wie das *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid (Schmp. 218°). Natriumcarbonat-Lösung greift sie in der Kälte nicht merklich an; selbst das relativ leicht verseifbare Phenyl-essigsäure-anhydrid wurde sogar bei mehrwöchigem Stehenlassen mit Natriumcarbonat-Lösung nur zum kleinen Teile gelöst. 5-proz. wäßrige Natronlauge wirkt kalt ebenfalls langsam ein; zur vollständigen Hydrolyse müssen die aromatischen Säure-anhydride mit der Lauge einige Zeit gekocht werden.

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Isovaleriansäure und mit *n*-Buttersäure.

Läßt man Acetylchlorid (1 Mol.) zu dem bei 120° ausgetrockneten Natriumsalz der Isovaleriansäure (1 Mol.) in einem Fraktionierkolben unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Kühlung allmählich zutropfen, so verflüssigt sich das Gemisch unter Erwärmung; destilliert man alsdann im Vakuum aus einem Ölbad, so geht bei 14 mm die Hauptfraktion zwischen 70—90° über; schüttelt man diese zur Entfernung beigemengter Isovaleriansäure mit 2-proz. Natriumcarbonat-Lösung und trocknet mit Chlorcalcium, so erhält man ein zwischen 75—90° (bei 13 mm) übergehendes Destillat von Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid.

0.1866 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.1431 g H₂O.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 58.31, H 8.31. Gef. C 58.29, H 8.68.

Unter Atmosphärendruck ging das Präparat wie das nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren früher erhaltene gemischte Anhydrid unscharf zwischen 165—180° über.

Auch bei der Darstellung des Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrids mit Hilfe von Acetylchlorid in der angegebenen Weise erhält man stets eine gewisse Menge Isovaleriansäure-anhydrid (Sdp. 205—210°).

Zerlegung des Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrids
durch Erhitzen.

15 g des gemischten Anhydrids wurden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es gingen über: 1,6 g unter 160°, zweifelsohne ein Gemisch aus entstandenem Essigsäure-anhydrid und wenig unzersetzt gebliebenem, gemischtem Anhydrid — diese Fraktion zeigte deutlich den Geruch nach Essigsäure-anhydrid —, 8,5 g vom Sdp. 160—190°, im wesentlichen gemischtes Anhydrid, und 2,3 g Destillat zwischen 200—210°: Isovaleriansäure-anhydrid. Ferner wurden 14 g gemischtes Anhydrid 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 170—180° erhitzt, dann destilliert; hierbei wurden 2 g Essigsäure-anhydrid und 2,3 g Isovaleriansäure-anhydrid erhalten, während 7 g gemischtes Anhydrid unverändert blieben. Die erste Fraktion zeigte Essigsäure-anhydrid-Geruch und gab mit Anilin reines Acetanilid. Bei diesem Versuche wurden somit 35% des gemischten Anhydrids in die beiden einfachen Säure-anhydride gespalten. Das Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid lieferte mit Ammoniak Isovaleramid, aus Ligroin Blättchen vom Schmp. 128°, mit Anilin Isovaleranilid, aus heißem Alkohol Krystalle vom Schmp. 112°, und mit Phenyl-hydrazin Isovaleryl-phenyl-hydrazin, aus Ligroin Blättchen vom Schmp. 101°. Bei diesen Reaktionen wurden also ausschließlich Abkömmlinge der Isovaleriansäure erhalten.

Der Versuch zwischen Acetylchlorid (1 Mol. und trockenem Natrium-butyrat (1 Mol.) verlief so wie der analoge mit isovaleriansäurem Natrium. Das erhaltene Essigsäure-*n*-buttersäure-anhydrid, $C_2H_3O.O.C_4H_9$, war mit dem schon früher nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren dargestellten gemischten Anhydrid identisch. Es scheint uns, daß das Essigsäure-*n*-buttersäure-anhydrid durch Erhitzen für sich nicht so leicht in die beiden einfachen Anhydride gespalten wird, wie dies beim Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid der Fall ist.

Versuche mit Stearinsäure und mit Palmitinsäure.

Wird Stearinsäure (8 g) mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid (16 g) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann überschüssiges Essigsäure-anhydrid aus einem Ölbade vollständig abdestilliert, so hinterbleibt ein bräunlicher, beim Abkühlen erstarrender Rückstand, der in 100 ccm warmem Äther gelöst wird; aus dieser Lösung scheiden sich Krystalle aus, die, erst mit kaltem Äther gewaschen, dann nochmals in siedendem Alkohol gelöst, reines Stearinsäure-anhydrid, $(C_{17}H_{35}CO)_2O$, in glänzenden Blättchen vom Schmp. 70—71° liefern. 100 ccm Äther lösen bei 15° 0,181 g Stearinsäure-anhydrid oder 1 Tl. Anhydrid wird von 554 Tln. Äther gelöst; während 100 ccm Äther bei der gleichen Temperatur 5,5 g Stearinsäure lösen, oder ihre Löslichkeit in Äther ist 1:18. Mittels kalten Äthers lassen sich somit Stearinsäure und ihr Anhydrid, die fast den gleichen Schmelzpunkt haben, voneinander trennen. Die Ausbeute an Stearinsäure-anhydrid betrug bei diesen Versuchen durchschnittlich 50% d. Th. Die Ätherlösung des Stearinsäure-anhydrids bleibt beim Schütteln mit Natriumcarbonat-Lösung klar, während die der freien Säure eine dicke, gallertige Fällung gibt, ein Verhalten, das den Nachweis freier Stearinsäure im Stearinsäure-anhydrid ermöglicht.

0,1640 g Sbst.: 0,4734 g CO_2 , 0,1918 g H_2O .

$C_{36}H_{70}O_3$. Ber. C 78,54, H 12,31. Gef. C 78,75, H 13,09.

Ein Versuch zwischen Acetylchlorid und trockenem stearinsäurem Natrium führte zu keinem gemischten Anhydrid. Nach Albitzky¹⁰⁾ schmilzt Stearinsäure-anhydrid zwischen 71—77°, während das nach den obigen Angaben dargestellte und wiederholt aus siedendem Alkohol umkrySTALLISIERTE Anhydrid scharf bei 70—71° schmolz.

¹⁰⁾ Ж. 31, 103 [1899]; C. 1899, I 1070.

Wird Palmitinsäure (8 g) mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid (10 g) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, und werden dann die flüchtigen Bestandteile aus einem Ölbad vollständig abdestilliert, so hinterbleiben 7,5 g bräunlich gefärbter Substanz, die beim Umkrystallisieren aus 250 ccm siedendem Alkohol 3,9 g rohes Anhydrid lieferten; beim nochmaligen Lösen des letzteren in kochendem Alkohol erhält man beim Erkalten reines Palmitinsäure-anhydrid, ($C_{15}H_{31}CO_{12}O$, in glänzenden, bei 62—63° schmelzenden, in Äther leicht löslichen Blättchen. Aus der zuerst erhaltenen Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen noch weiteres Anhydrid gewinnen; nur die letzte Krystallfraktion bestand aus Palmitinsäure. Weder der Destillationsrückstand noch die einzelnen Krystallfraktionen gaben beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure eine positive Essigesterprobe. Ein Essigsäure-palmitinsäure-anhydrid konnte somit in dem Reaktionsgemisch nicht vorhanden gewesen sein. Auch bei dem Versuche mit Stearinsäure ließ sich mittels dieser Probe Essigsäure-stearinsäure-anhydrid nicht nachweisen.

0.1112 g Sbst. 0.3183 g CO_2 , 0.1253 g H_2O .

$C_{32}H_{62}O_3$. Ber. C 77.66, H 12.63. Gef. C 78.02, H 12.51.

100 ccm Alkohol lösen bei 15° 0.165 g Palmitinsäure-anhydrid, oder 1 Tl. des letzteren wird von 660 Tln. Alkohol gelöst, während für Palmitinsäure die entsprechenden Werte zu 6.5 und 15.8 gefunden wurden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol kann daher das Palmitinsäure-anhydrid von beigemengter freier Palmitinsäure befreit werden. Albitzky (l. c. gibt den Schmelzpunkt des Palmitinsäure-anhydrids zu 55—66° an, während unser Präparat scharf zwischen 62—63° schmolz. Palmitinsäure- und Starinsäure-anhydrid liefern mit Ammoniak weder ein Amid, noch mit Anilin ein Anilid, noch mit Phenyl-hydrazin ein Phenyl-hydrazid.

Aromatische Säure-anhydride.

Die betreffende Säure wird mit der 5—6-fachen Menge der Theorie an Essigsäure-anhydrid ca. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Kühler mit Chlorcalciumrohr versehen), dann die entstandene Essigsäure und überschüssiges Essigsäure-anhydrid, am besten im Vakuum, vollständig abdestilliert, der meist bräunliche Rückstand zur Entfernung von Säure und von noch anhaftendem Essigsäure-anhydrid mit kalter 2—3-proz. Natriumcarbonat-Lösung tüchtig geschüttelt und gut gekühlt. Hierbei scheidet sich das Säure-anhydrid als feste, krümlige Masse aus, die abgesaugt, mit Eiswasser alkalifrei gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisiert wird.

Für die Darstellung der niedriger schmelzenden Säure-anhydride wie des Benzoesäure- (Schmp. 42°) und Phenyllessigsäure-anhydrids (Schmp. 70°) empfiehlt sich diese Arbeitsweise weniger, weil diese Säure-anhydride selbst bei guter Kühlung nur schwer fest werden. In diesen und ähnlichen Fällen wird die Säure in einem Fraktionierkolben mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß gekocht und alsdann das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert. Man verwende einen Fraktionierkolben mit weitem Abflußrohr, schiebe über dieses einen kleineren Kühlermantel und erhitze den Kolben im Ölbad bei schräger Stellung, so daß die verdichteten Dämpfe in den Kolben zurückfließen können. Schließlich wird der Fraktionierkolben in seine normale Stellung zurückgebracht, mit einem

zweiten solchen Kolben luftdicht verbunden und alsdann im Vakuum destilliert. Als 25 g Benzoesäure auf diese Weise mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid (80 g) erst 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann das Reaktionsgemisch bei 13 mm Druck destilliert wurde, konnten die folgenden Fraktionen aufgefangen werden:

- I. Fraktion bis 60°: 35 g, Essigsäure + Essigsäure-anhydrid,
- II. » » 125°: 13 g, Bestandteile von I + freie Benzoesäure,
- III. » » 180° (der Kühler wurde entfernt): 3 g Benzoesäure,
- IV. » » 205—210°: 21 g reines Benzoesäure-anhydrid.

Das letztere fließt glatt in die Vorlage, ohne das Kühlrohr zu verstopfen, und krystallisiert beim Einstellen der Vorlage in Eis alsbald aus. Es war stets frei von Benzoesäure, denn mit Natriumcarbonat-Lösung konnte diese nicht entzogen werden.

Phenylessigsäure-anhydrid.

14 g reine Phenyl-essigsäure werden mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid (30 g) in der für die Darstellung des Benzoesäure-anhydrids angegebenen Weise unter Rückfluß gekocht und alsdann nach 2 Stdn. bei 12 mm destilliert.

- I. Fraktion bis 120°: 25 g, Essigsäure + Essigsäure-anhydrid,
- II. » » 120—180°: 2.1 g, Phenyl-essigsäure + wenig Anhydrid,
- III. » » 180—200° (Hauptmenge bis 195—198°): 9.5 g Phenylessigsäure-anhydrid.

Aus Fraktion I ließ sich durch Schütteln mit Natriumcarbonat-Lösung noch 1 g Anhydrid gewinnen, so daß 10.5 g = 80% d. Th. an Phenylessigsäure-anhydrid erhalten wurden. Petroläther fällt aus der kalten Benzol-Lösung das Anhydrid in glänzenden, bei 71—72° schmelzenden Prismen. Anschütz und Berns¹¹⁾ geben für das von ihnen aus Phenylessigsäurechlorid und phenyl-essigsäurem Silber erhaltene Anhydrid einen Schmp. von 72.5° an. In kaltem Alkohol ist es nur wenig, in siedendem Alkohol sowie in Äther und Chloroform leicht löslich. Seine Verseifung durch siedendes Wasser erfolgt leichter als die der rein aromatischen Säureanhydride, aber auch schwieriger als die des Essigsäure-anhydrids.

o-, *m*-, *p*-Toluylsäure-anhydrid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, erhält man nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren mit ausgezeichnete Ausbeute beim 2—3-stdg. Kochen der betreffenden Toluylsäure mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß, Abdestillieren des Überschusses des letzteren und Umkrystallisieren des mit Natriumcarbonat-Lösung fest gewordenen Rückstandes.

o-Toluylsäure-anhydrid krystallisiert aus seiner kalt bereiteten alkohol. Lösung auf Zusatz von wenig Wasser unter Eiskühlung in feinen, bei 38—39° schmelzenden Nadeln. Aus 4.5 g *o*-Toluylsäure wurden 2.5 g Anhydrid erhalten = 60% Ausbeute. Racine¹²⁾, der das Anhydrid neben *o*-Toluylsäurechlorid aus *o*-toluylsaurem Natrium mit Phosphoroxchlorid bei 150° erhalten hat, gibt den Schmp. 37—38° an.

0.2072 g Sbst.: 0.5731 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.75, H 5.85. Gef. C 75.41, H 5.72.

m-Toluylsäure-anhydrid krystallisiert aus Petroläther in weißen Prismen vom Schmp. 70—71°. 6.8 g *m*-Toluylsäure lieferten 4.2 g Anhydrid = 65% Ausbeute. Aus der zum Ausschütteln des Reaktionsgemisches verwendeten Natriumcarbonat-Lösung wurden durch Ansäuern 2 g Säure zurückgewonnen.

¹¹⁾ B. 20, 138 [1887].

¹²⁾ A. 239, 74 [1887].

0.1990 g Sbst.: 0.5499 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.75, H 5.85. Gef. C 75.36, H 5.78.

p-Toluylsäure-anhydrid wird mit fast theoretischer Ausbeute erhalten, wenn *p*-Toluylsäure (9 g) mit der 12-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann Essigsäure und überschüssiges Acetanhydrid abdestilliert und der Rückstand nochmals mit frischem Essigsäure-anhydrid (40 g) einige Stunden erhitzt wird. So wurden 8.1 g *p*-Toluylsäure-anhydrid erhalten = 96% Ausbeute. Es krystallisiert aus Petroläther in Blättchen vom Schmp. 95°; mit ihm dürfte identisch sein die von Frankland und Wharton¹³⁾ beim Erhitzen von Äpfelsäure-dimethylester mit *p*-Toluylsäure-chlorid erhaltene, ebenfalls bei 95° schmelzende Substanz.

0.1621 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.75, H 5.85. Gef. C 75.42, H 5.60.

p-Brom-benzoessäure-anhydrid.

Wegen der Schwerlöslichkeit der *p*-Brom-benzoessäure in siedendem Essigsäure-anhydrid muß ein großer Überschuß des letzteren zur Anwendung kommen. Bei 5-stdg. Kochen von 10 g Säure mit der 20-fachen Menge Essigsäure-anhydrid (50 g) unter Rückfluß wurden 7.8 g = 82% d. Th. an *p*-Brom-benzoessäure-anhydrid, (Br.C₆H₄.CO)₂O, erhalten. Es krystallisiert aus seiner Lösung in heißem Benzol, in dem es nur wenig löslich ist, in weißen, bei 218° schmelzenden Tafeln. Jackson und Rolfe¹⁴⁾ geben den Schmp. für das von ihnen durch Erhitzen von *p*-brom-benzoesaurem Natrium mit *p*-Brom-benzoylchlorid auf 200° dargestellte Anhydrid zu 212—213° an, während Claissen¹⁵⁾ für das aus Benzoyl-aceton, *p*-Brom-benzoylchlorid und Kaliumcarbonat erhaltene Anhydrid einen solchen von 218—220° gefunden hat.

0.1726 g Sbst.: 0.1682 g AgBr. — C₁₄H₉O₃Br₂. Ber. Br 41.63. Gef. Br 41.25.

m-Nitro-benzoessäure-anhydrid

entsteht mit 90% Ausbeute bei 8-stdg. Kochen der *m*-Nitro-benzoessäure mit der 20-fachen Menge Essigsäure-anhydrid.

Auf Zusatz von Petroläther zur warmen Lösung in Benzol, in dem es leicht löslich ist, fällt das Anhydrid krystallinisch aus. Oder man löst es in Aceton und versetzt mit Wasser bis zur Trübung, so krystallisiert es in langen Prismen aus, und auch aus seiner Lösung in heißem Methyl- oder Äthylalkohol erhält man prismatische Krystalle. *m*-Nitro-benzoessäure-anhydrid ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Chloroform leicht löslich. Das reine umkrystallisierte Anhydrid schmilzt scharf bei 159—160°.

0.2004 g Sbst.: 15.3 ccm N (18.5°, 739 mm).

C₁₄H₉O₇N₂. Ber. N 8.88. Gef. N 8.69.

Wird *m*-Nitro-benzoessäure-anhydrid (1 g) mit Wasser (100 ccm) 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, so geht es in Lösung, und es krystallisiert beim Erkalten reine *m*-Nitro-benzoessäure aus. Beim Kochen mit Alkohol geht es zum Teil in den bei 47° schmelzenden Äthylester NO₂.C₆H₄.COOC₂H₅ über. Autenrieth und Spieß (l. c.) hatten seinerzeit diesen Schmelzpunkt für das von ihnen aus siedendem Alkohol umkrystallisierte, aber nicht näher untersuchte Anhydrid angegeben. Hr. Prof. Windaus hatte die große Liebenswürdigkeit, den einen von uns auf diese unrichtige Angabe aufmerksam zu machen und ihm eine Probe von einem *m*-Nitro-benzoessäure-anhydrid zu übersenden, das durch Einwirkung von *m*-Nitro-benzoessäure-chlorid auf *m*-nitro-benzoesaures Silber dargestellt war. Das Windaussche Präparat schmolz wie das von uns nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren erhaltene scharf bei 159°, und auch die Mischprobe der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Anhydride zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

¹³⁾ Soc. 75, 344

¹⁴⁾ Am. 9, 85.

¹⁵⁾ A. 291, 89.

p-Äthoxy-benzoesäure-anhydrid, $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2O$.

p-Oxy-benzoesäure wurde nach Ladenburg und Fitzl¹⁶⁾ in $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$ übergeführt und dieser Ester mit heißer Kalilauge zu dem Kaliumsalz der *p*-Äthoxy-benzoesäure verseift. Die freie Säure lieferte nach dem Essigsäure-anhydrid-Verfahren mit einer Ausbeute von ca. 80% das Anhydrid. Das Rohprodukt liefert beim Umkrystallisieren aus ziemlich viel siedendem Petroläther das reine Anhydrid in Krystalldrusen vom Schmp. 108°.

0.1138 g Sbst.: 0.2846 g CO₂, 0.0576 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.77, H 5.77. Gef. C 68.53, H 5.70.

Es ist in kaltem Alkohol wenig, in Aceton, Benzol und Chloroform leicht löslich; aus seiner Lösung in Benzol wird es durch Petroläther gefällt. Wie alle aromatischen Säure-anhydride reagiert auch dieses mit Anilin bereits in der Kälte, indem *p*-Äthoxy-benzanilid, aus Alkohol Prismen vom Schmp. 169°, und 1 Mol. Säure entstehen.

Versuche zur Frage der Existenz gemischter aliphatisch-aromatischer und gemischter rein aromatischer Säure-anhydride.

Durch Einwirkung von Acetyl-, Benzoyl- und besonders *p*-Brom-benzoylchlorid auf die trockenen Natriumsalze aromatischer Säuren wurde versucht, gemischte Säure-anhydride darzustellen, von welchen anzunehmen war, daß sie, wenigstens zum Teil, krystallisieren und daher leichter rein abzuscheiden und zu charakterisieren wären, als die flüssigen gemischten aliphatischen Essigsäure-anhydride, die keinen scharfen Siedepunkt haben und bei ihrer Destillation zum Teil in 2 Mol. einfacher Anhydride gespalten werden. Mit diesen Versuchen hat sich zum Teil schon Gerhardt (l. c.) beschäftigt.

Acetylchlorid und zimtsaures Natrium.

Läßt man die berechnete Menge Acetylchlorid (9.3 g) auf trocknes zimtsaures Natrium (20 g) allmählich tropfen, so erwärmt sich das Gemisch trotz Eiskühlung, und es entsteht ein dickliches Öl, das schon mit wenig kaltem Wasser alsbald vollständig erstarrt; in dieser fest gewordenen Masse läßt sich neben Zimtsäure reichlich Zimtsäure-anhydrid nachweisen. Schüttelt man das bei der Reaktion entstandene Öl sofort mit Äther aus, so hinterläßt diese Ätherlösung beim Eindunsten einen ebenfalls aus Zimtsäure und ihrem Anhydrid bestehenden Rückstand. Ebenso erfolglos blieben die Versuche, »aus dem Öl« mittels anderer indifferenten Lösungsmittel ein gemischtes Anhydrid zu erhalten. Wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von Acetylchlorid (9.3 g) und sorgfältig ausgetrocknetem zimtsaurem Natrium (20 g) im verschlossenen Kölbchen im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt, so scheiden sich aus dem zunächst öligen Gemisch schon nach wenigen Stunden Krystalle ab, und nach 14 Tagen ist das Ganze krystallinisch erstarrt. Beim Öffnen des Kölbchens tritt starker Geruch nach Essigsäure-anhydrid auf, und die ausgeschiedenen Krystalle lassen sich leicht als Zimtsäure-anhydrid charakterisieren. Wenn das zunächst auftretende Öl aus dem von Gerhardt beschriebenen Essigsäure-zimtsäure-anhydrid besteht, was zunächst nicht bewiesen werden kann, so müßte dieses außerordentlich unbeständig sein.

¹⁶⁾ A. 141, 253.

Ferner wurde ein Gemisch aus 50 g zimtsaurem Natrium und 24 g Acetylchlorid nach 1-tägigem Stehen bei Ausschluß der Feuchtigkeit destilliert; hierbei konnten 14.8 g fast reines Essigsäure-anhydrid abdestilliert und aus dem Rückstande 41 g Zimtsäure-anhydrid vom richtigen Schmp. 120° gewonnen werden. Diese Ausbeuten entsprechen nahezu der Theorie von 16.8 g Essigsäure-anhydrid und 45.5 g Zimtsäure-anhydrid.

Acetylchlorid und benzoesaures Natrium.

Das beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen dieser beiden Stoffe sich bildende Öl zeigt die gleichen Eigenschaften wie das sogenannte Essigsäure-zimtsäure-anhydrid; nach dem Schütteln der ätherischen Lösung des Öls mit wenig kaltem Wasser, um etwa vorhandenes Acetylchlorid zu entfernen, hinterließ dieses beim Eindunsten im Vakuum Benzoessäure-anhydrid, dem eine Spur freie Benzoessäure beigemischt war. Ein Gemisch aus 30 g benzoesaurem Natrium und 16.5 g Acetylchlorid (theoretische Mengen) lieferte, nach 1-tägigem Stehen destilliert, 9.5 g Essigsäure-anhydrid und 20.1 g Benzoessäure-anhydrid (ber. 10.6 und 23.5 g).

Hierbei destillierte das Benzoessäure-anhydrid bei 14 mm zwischen 195—210° über. Aus dem Destillationsrückstande wurden 11.3 g Chlornatrium erhalten (ber. 12.38 g).

Acetylchlorid und *p*-toluylsaures Natrium.

Das beim Mischen äquivalenter Mengen dieser beiden Stoffe sich ausscheidende Öl lieferte aus seiner warmen Ligroin-Lösung ausschließlich Krystalle von *p*-Toluylsäure-anhydrid und neben seiner Destillation neben diesem Anhydrid noch Essigsäure-anhydrid. Bei 12 mm destillierte das *p*-Toluylsäure-anhydrid bei 220—225° über, erstarrte in der Vorlage und zeigte nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 98°. Aus 8 g Natriumsalz der *p*-Toluylsäure wurden 4.2 g *p*-Toluylsäure-anhydrid (ber. 5.1 g) erhalten.

Acetylchlorid und *p*-brom-benzoesaures Natrium.

Zur vollständigen Durchdrängung des Natriumsalzes wurde dieses erst mit trockenem Benzol angeschüttelt, dann die berechnete Menge Acetylchlorid allmählich zugegeben. Nach längerem Stehenlassen unter häufigem Umschütteln konnten über 6 g feste Substanz abgesaugt werden, welcher siedendes Chloroform 4.5 g *p*-Brom-benzoessäure-anhydrid, gemengt mit wenig freier Säure, entzog. Aus der abgesaugten Benzol-Lösung wurden noch kleinere Mengen dieser beiden Stoffe erhalten.

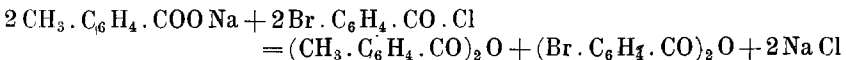
p-Brom-benzoylchlorid und *p*-toluylsaures Natrium.

p-Brom-benzoylchlorid (6.7 g) wurde in trockenem Ligroin gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge, nämlich 5.3 g fein zerriebenes trocknes *p*-toluylsaures Natrium hinzugefügt und unter häufigem Umschütteln 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch nach vorausgegangenem gelindem Erwärmen in Eis gestellt, der ausgeschiedene Krystallbrei gut abgesaugt und mit eiskaltem Ligroin nachgewaschen, um noch unverändert gebliebenes *p*-Brom-benzoylchlorid zu lösen. Aus der abgesaugten Ligroin-Lösung wurden 0.3 g *p*-Toluylsäure-anhydrid isoliert, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmp. von 95° zeigte.

Der abgesaugte, ligroin-unlösliche Rückstand (12 g) wurde mit je 50 ccm trockenem Benzol, welches *p*-Toluylsäure-anhydrid leicht, *p*-Brom-benzoessäure-anhydrid aber nur sehr wenig löst, wiederholt kalt ausgezogen. Die

auf ein kleineres Volum eingedunstete Benzol-Lösung lieferte zunächst eine im wesentlichen aus *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid bestehende erste Krystallisation (0.5 g), während aus dem Rest der Benzol-Lösung 2.8 g fast reines *p*-Toluylsäure-anhydrid erhalten wurde. Der in kaltem Benzol ungelöst gebliebene Anteil (7.5 g) gab an viel siedendes Chloroform alle organischen Bestandteile ab unter Zurücklassung von 2.2 g Chlornatrium. Aus der heißen Chloroformlösung krystallisierten beim Erkalten 2.5 g reines *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid aus. Die beiden erhaltenen Säure-anhydride zeigten nach dem Umkrystallisieren die richtigen Schmelzpunkte und ebenso die mit reinen Säure-anhydriden bereiteten Mischproben.

Nach der Umsetzungsleichung



entstehen aus den angewandten Substanzmengen theoretisch 3.9 g *p*-Toluylsäure-anhydrid und 5.8 g *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid, während 3.4 g und 4.6 g erhalten wurden, d. s. ca. 90 und 80% d. Th.

Obgleich bei diesem Versuche nur indifferente Lösungsmittel angewandt wurden und die Reaktion sich zum allergrößten Teil in der Kälte abspielte, ließ sich das erwartete gemischte *p*-Toluylsäure-*p*-brombenzoesäure-anhydrid nicht einmal in Spuren nachweisen.

Umsetzungen der aromatischen Säure-anhydride.

Quantitative Versuche.

Mit Alkoholen: Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 4.5 g Benzoesäure-anhydrid mit 10 g Methylalkohol wurden 2.3 g Benzoesäure-methylester (ber. 2.7 g) und 2.1 g Benzoesäure (ber. 2.4 g) erhalten. Ein ähnliches Ergebnis lieferte ein Versuch mit absol. Äthylalkohol. Bei diesem und anderen Versuchen wurde nach dem Erhitzen der überschüssige Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumcarbonat-Lösung wiederholt ausgeschüttelt, dann eingedunstet und Rückstand gewogen = Ester. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Natriumcarbonat-Lösung liefert dann einen Ätherauszug, der beim Eindunsten die aus dem Säureanhydrid abgespaltene Säure liefert.

1.5 g *p*-Toluylsäure-anhydrid lieferte nach 1-stdg. Kochen mit 10 g Methylalkohol 0.6 g *p*-Toluylsäure, während unter der Annahme der Abspaltung von 1 Mol. Säure 0.8 g erhalten werden sollten.

p-Brom-benzoesäure-anhydrid liefert mit Alkoholen nur schwer Ester; selbst bei 3-stdg. Kochen von 1 g des Anhydrids mit 10 ccm absol. Alkohol wurde nur eine Spur des charakteristisch riechenden Esters gewonnen, während 0.85 g *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid unverändert zurückerhalten wurden.

Mit Phenolen: Benzoesäure-anhydrid und Phenol, im Verhältnis gleicher Moleküle zusammengebracht, fließen zu einem Öl zusammen, aus dem selbst bei mehrlängigem Stehen das Anhydrid unverändert zurückgewonnen werden kann. Wird aber ein Gemisch aus je 10 g Phenol + Benzoesäure-anhydrid einige Minuten unter Rückfluß gekocht, so entsteht mit theoretischer Ausbeute Benzoesäure-phenylester, Schmp. 70°, der sich mittels verd. Natronlauge von der abgespaltenen Benzoesäure trennen läßt. Zusatz von 5 g Chlorzink erhöhte die Ausbeute an Phenylester nicht, auch als Phenol im großen Überschuß vorhanden war. Ausbeuten, ohne Chlorzink-Zusatz, 1.5 g *p*-Toluylsäure-anhydrid + 3 g Phenol: 1 g Phenylester = 80% der Theoric. — 2.6 g Phenyl-essigsäure-anhydrid + 1.5 g Phenol: 2.2 g Phenylester = theoretische Ausbeute. — 2.0 g Phenyl-essigsäure-anhydrid + 2.0 g *p*-Kresol: 1.5 g *p*-Tolyester = ca. 90% der Theoric.

Bei sämtlichen Versuchen war das Phenol im bedeutenden Überschusse vorhanden. Von den mittels der Säure-anhydride von uns dargestellten Ester sind die folgenden in der Literatur noch nicht beschrieben.

Phenyl-essigsäure-phenylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_5$, Prismen aus Alkohol, Schmp. 42°.

Phenyl-essigsäure-*p*-tolylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen aus Alkohol, Schmp. 75–76°.

p-Toluylsäure-*p*-tolylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_4 \cdot CH_3$, glänzende Tafeln aus Alkohol, Schmp. 91–92°. Die Elementaranalysen dieser drei Ester lieferten richtige Werte.

Mit Ammoniak, Anilin und Phenyl-hydrazin: Benzoesäure-anhydrid (11 g) löst sich in alkohol. Ammoniak (40 ccm) unter starker Erwärmung, und diese Lösung liefert nach mehrstündigem Stehen 5,3 g Benzamid = 90% und 6,5 g Ammoniumbenzoat = 92% der Theorie. Beim Ausziehen des Verdunstungsrückstandes mit wenig eiskaltem Wasser, wobei Benzamid ungelöst bleibt, können die beiden Stoffe voneinander getrennt werden. Mit wäbrigem 20-proz. Ammoniak wurde das gleiche Resultat erzielt. Genau so verliefen analoge Versuche mit *m*-, *p*-Toluylsäure- und *m*-Nitro-benzoesäure-anhydrid.

Benzoesäure-anhydrid (5,7 g) gibt mit Anilin (7 g) unter beträchtlicher Erwärmung eine klare Lösung, aus der sich nach mehrstündigem Stehen in der Kälte und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure Benzanilid + Benzoesäure mit Äther ausschütteln lassen. Trennung beider Stoffe durch Schütteln mit Sodalösung. Ausbeute: 4,9 g Benzanilid (ber. 5,3 g) und 2,8 g Benzoesäure (ber. 3,3 g). Beim Kochen desselben Benzoesäure-anhydrid-Anilin-Gemisches während 3 Stdn. unter Rückfluß wurde selbstverständlich eine größere Ausbeute an Benzanilid (6,2 g) und dafür eine kleinere an Benzoesäure (1,2 g) erzielt, da das in der ersten Phase gebildete Anilimbenzoat durch Erhitzen zu 50% ebenfalls in Benzanilid überging. Andere aromatische Säureanhydride zeigten das gleiche Verhalten gegen Anilin.

Beim Vermischen von Benzoesäure-anhydrid (4 g) und Phenyl-hydrazin (8,5 g) tritt unter Erwärmung Reaktion ein; Ausbeute: 3,9 g Monobenzoyl-phenylhydrazin (Schmp. 168°) = 90% der Theorie und 1,8 g Benzoesäure. Trennung der beiden Stoffe wie bei dem Versuch mit Anilin.

Mit Hydrazinhydrat: *p*-Toluylsäure-anhydrid (5 g) löst sich in auf 0° abgekühltes Hydrazinhydrat (3,5 g) unter Erwärmung; beim Abkühlen unter Zugabe von Wasser krystallisiert dann *N,N'*-Di-*p*-toluyl-hydrazin aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 253–254° erhalten; es ist in Wasser und Äther unlöslich, in Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich. Ausbeute: 1,41 g = 41% der Theorie, wenn die Gleichung $2(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O + 3N_2H_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH]_2 + 2CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH, N_2H_4$ der Reaktion zugrunde gelegt wird.

0.1232 g Sbst.: 11,2 ccm N (16°, 736 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10,45. Gef. N 10,40.

Das von R. Stollé¹⁷⁾ aus primärem *p*-Toluylsäure-hydrazid mit Jod erhaltene symm. Di-*p*-toluyl-hydrazin (Schmp. 250°) ist zweifelsohne mit dem von uns erhaltenen identisch. Aus dem Filtrat des Dihydrazides ließen sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 2,9 g freie *p*-Toluylsäure gewinnen. Als die Lösung von 2 g zerriebener *p*-Toluylsäure-anhydrid in 4 g 50-proz. Hydrazinhydrat von 0° nach mehrstündigem Stehen mit Wasser verdünnt wurde, schied sich *p*-Toluyl-hydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, (0,6 g) krystallinisch ab, während das abgesaugte Filtrat 1,3 g Toluylsäure lieferte. Das *p*-Toluyl-hydrazin krystallisiert aus heißem Ligroin in langen, bei 116° schmelzenden, in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther ziemlich schwer löslichen Prismen.

0.0752 g Sbst.: 12,3 ccm N. (20°, 749 mm).

$C_8H_{10}ON_2$. Ber. N 18,66. Gef. N 18,77.

R. Stollé¹⁷⁾ hat das *p*-Toluylsäure-hydrazid durch Erhitzen von *p*-Toluylsäurechlorid (1 Mol.) mit etwas mehr als mit 1 Mol. Hydrazinhydrat dargestellt.

¹⁷⁾ J. pr. [2] 69, 366 [1904].

p-Brom-benzoesäure-hydrazid, Br. C₆H₄.CO.NH.NH₂.

Fein zerriebenes *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid (1.9 g) in 3 g auf 0° abgekühltes Hydrazinhydrat eingetragen, liefert Krystalle von *p*-Brom-benzoesäure-hydrazid, die nach dem Verdünnen mit wenig Wasser abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Das Hydrazid wird in feinen, bei 167° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Prismen erhalten. Ausbeute nahezu theoretisch.

0.1398 g Subst.: 0.1211 g AgBr. — C₇H₇O N₂ Br. Ber. Br 37.16. Gef. Br 36.72.

Aus dem Filtrat der zuerst erhaltenen Krystalle ließen sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 0.9 g *p*-Brom-benzoesäure gewinnen.

Ein Versuch mit 50-proz. wäßrigem Hydrazinhydrat führte zu dem gleichen Ergebnis; auch hierbei entsprach die Ausbeute an Hydrazid nahezu der Theorie.

81. K. v. Auwers und B. Ottens: Über die physikalischen Konstanten raumisomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1923.)

Systematische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe¹⁾ und an Abkömmlingen des Cyclohexans²⁾ hatten zu der Erkenntnis geführt, daß mit dem Aneinanderrücken von Seitenketten oder sonstigen Substituenten Dichte und Brechungsindices wachsen, die Molekularrefraktion dagegen abnimmt, und diese Gesetzmäßigkeit zur Unterscheidung und Charakterisierung ortsisomerer Verbindungen dienen kann. Weiter wurden dann ähnliche, wenn auch meist schwächere, Unterschiede in den physikalischen Konstanten raumisomerer Körper aufgefunden³⁾, und es wurde im Hinblick auf die ersterwähnte Regelmäßigkeit die Vermutung ausgesprochen, daß die *cis*-Formen infolge der dichteren Lagerung ihrer Substituenten, ähnlich wie *ortho*- oder 1.2-Derivate, ihre Isomeren in Dichte und Brechungsindex übertreffen, im molekularen Brechungsvermögen aber hinter ihnen zurückbleiben würden.

In der Folge ist diese Hypothese besonders von Skita⁴⁾ bei seinen Arbeiten über hydrierte Verbindungen als Hilfsmittel für die Konfigurationsbestimmung benutzt worden, und auch von anderer Seite wurde Material beigebracht⁵⁾. In einer Anzahl von Fällen hat sich jener Satz allem Anschein nach bewährt, doch haben sich vereinzelt auch Widersprüche ergeben, und noch häufiger bleibt die Entscheidung fraglich, weil die Konfiguration der betreffenden Isomeren nicht zweifelsfrei festgestellt werden konnte.

Es erschien daher nötig, die Richtigkeit jener Hypothese an völlig einwandfreiem Material zu prüfen. Wir haben zu diesem Zweck zunächst die Äthylester der 3 Paare isomerer Hexahydro-phthalsäuren und der beiden Hexahydro-homophthalsäuren untersucht. Für gütige Überlassung und Herstellung von Präparaten dieser Säuren sind wir den HHrn. R. Willstätter in München und Dr. Rittler in Göttingen zu

¹⁾ Auwers, A. 419, 92 [1919]. ²⁾ A. 410, 287 [1915]; 420, 34 [1919].

³⁾ A. 420, 89 ff. [1919].

⁴⁾ B. 53, 1792 [1920], 55, 144 [1922], 56, 1014 [1923]; A. 427, 255 [1922], 431, 1 [1923]; Z. Ang. 34, 230 [1921].

⁵⁾ vergl. besonders Hückel, Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl., 1923.