

Die Naphtalidinsulfosäure ist hiernach identisch<sup>1)</sup> mit der Säure Laurent's und der einen der Säuren, die nach der Methode von Clève aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure gebildet werden und besitzt die obigem Schema entsprechende Constitution.

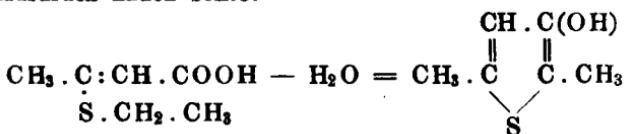
Ich bin damit beschäftigt, die beschriebene Methode auf alle bislang bekannten Sulfosäuren des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins auszudehnen und bitte die Fachgenossen, mir dieses Feld für einige Zeit zu überlassen.

**649. W. Autenrieth: Ueber gemischte Säureanhydride.**

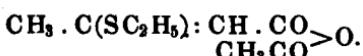
(Ringegangen am 28. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die beiden  $\beta$ -Thioäthylcrotonsäuren geben, wie vor kurzem<sup>2)</sup> berichtet wurde, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eigenthümliche Condensationsproducte, gelbbraune Oele, die selbst bei längerem Kochen mit Natriumcarbonat nicht zersetzt werden.

Dieser Versuch wurde ausgeführt in der Absicht, durch innere Condensation der Thioäthylcrotonsäure unter Wasseraustritt zu einem Thiophenderivat zu gelangen, eine Reaction, die durch folgende Formel ihren Ausdruck finden sollte:



Die Reaction verläuft jedoch nicht in diesem Sinne, sondern es bildet sich ein gemischtes Säureanhydrid, das Essig- $\beta$ -Thioäthylcroton-säureanhydrid,



Das auffallende Verhalten dieses Körpers bei der Einwirkung von Natriumcarbonat, sowie beim Erhitzen mit Wasser, wobei erst bei längerem Kochen ein Zerfall in die Componenten eintritt, gab

<sup>1)</sup> A. a. O. theilte ich in meinem Vortrage das vorläufige Ergebniss einer Untersuchung der Naphtalidinsulfosäure mit; eine unliebsame Verwechselung veranlasste mich damals, die Naphtalidinsulfosäure als von der Laurent'schen verschieden hinzustellen. Durch die nunmehr mit reinem Material angestellten Versuche ist diese Angabe erledigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1533.

Veranlassung, Essigsäureanhydrid auch auf andere organische Säuren einwirken zu lassen. Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dass bei all den untersuchten Säuren gemischte Essigsäureanhydride sich bilden, die mehr oder weniger beständig gegen kohlensaure Alkalien sind.

In der Literatur fanden sich nur wenige Angaben über gemischte Säureanhydride vor: über die Bildung derselben nur, dass sie durch Einwirkung von Säurechloriden auf Salze anderer Säuren entstehen. Bekannt sind bis jetzt, wie es scheint, nur die gemischten Anhydride der Arachinsäure<sup>1)</sup> mit Essigsäure, beziehungsweise Baldriansäure, welche krystallisierte Substanzen darstellen, ferner das Essig-Benzoësäureanhydrid.

Die Darstellung der gemischten Säureanhydride mittelst Essigsäureanhydrid ist im Allgemeinen eine sehr einfache. Die betreffende Säure wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit dem 2 bis 3 fachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde, erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct zur Entfernung der gebildeten Essigsäure, sowie zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wobei sich das Säureanhydrid als Oel abscheidet. Es wurde hierbei wahrgenommen, dass verhältnissmässig immer mehr von den Anhydriden mit höherem, als von denen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte gebildet werden. So war z. B. die Ausbeute an Essig-Capronsäureanhydrid eine beinahe quantitative, an Essig-Valeriansäureanhydrid eine nur geringe, während aus der Buttersäure unter den oben erwähnten Bedingungen beinahe kein Anhydrid erhalten werden konnte.

Schon vor einiger Zeit hat Fittig<sup>2)</sup> in seinen Arbeiten über die Perkin'sche Reaction nachgewiesen, dass die Beständigkeit der Säureanhydride gegen kohlensaure Alkalien mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. Er fand z. B., dass man Isobuttersäure- und Valeriansäureanhydrid längere Zeit mit Natriumcarbonat in Berührung lassen kann, ohne dass Zersetzung eintritt; die gemischten Säureanhydride entsprechen ganz den Beobachtungen Fittig's bei den einfachen Anhydriden.



Eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser. Der Siedepunkt ist kein konstanter; der grösste Theil destillirt zwischen 165—175° über; erst bei längerem Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2031.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 162.

scheint vollständige Zersetzung einzutreten und das Thermometer steigt über 200°.

Analyse:

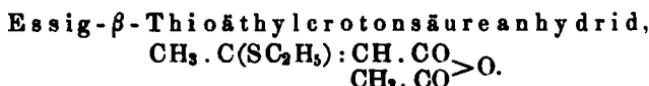
	Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	60.25	60.65 pCt.
H <sub>14</sub>	8.97	9.20 »



Eine der vorhergehenden Verbindung in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Der Siedepunkt ist ebenfalls kein konstanter; zwischen 147 und 160° geht ein grosser Theil über.

Analyse:

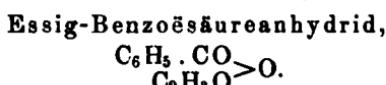
	Berechnet	Gefunden
C <sub>7</sub>	58.33	58.56 pCt.
H <sub>12</sub>	8.33	8.31 »



Ein dickes gelbbraunes Oel, das schwerer als Wasser ist; es zersetzt sich allmählich beim Stehen an der Luft; die Thioäthylcrotonsäure scheidet sich hierbei in schön ausgebildeten Krystallen aus. Concentrirtre Salpetersäure wirkt sehr energisch, explosionsartig auf dieselbe ein. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Säureanhydrid eine dunkelrothe Färbung; mit Isatin und Schwefelsäure giebt es jedoch die für die Thioäthylcrotonsäuren charakteristische, dunkelgrüne Färbung nicht.

Analyse:

	Berechnet	I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	51.06	51.18	51.13	— pCt.
S	17.02	—	—	17.3 »
H <sub>12</sub>	6.38	6.52	6.49	— »



Diese Verbindung, die zuerst Gerhardt<sup>1)</sup> aus Chloracetyl und Natriumbenzoat erhalten hatte, lässt sich auch aus Essigsäureanhydrid nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten. Kocht man Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden im Kolben mit Rückflusskühler, so ist die Ausbeute an Essig-Benzoësäureanhydrid eine sehr

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 87, 85.

günstige. Aus 20 g Benzoësäure wurden 11 g gemischtes Anhydrid erhalten. Es bildet sich hierbei kein Benzoësäureanhydrid, wie die Analysen zeigen. Dieses entsteht nach Anschütz<sup>1)</sup> erst bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf ca. 220°.

Analyse:

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C <sub>9</sub>	65.75	65.81	65.76 pCt.
H <sub>8</sub>	4.75	5.23	5.22 ,

Die bis jetzt untersuchten gemischten Säureanhydride bilden farblose bis gelbbraun gefärbte Oele, die in Wasser unlöslich sind, sich aber mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischen lassen. Es bilden sich hierbei in beträchtlicher Menge die Säureester. Mit Natronlauge tritt erst bei längerem Schütteln sehr allmählich Lösung ein unter schwacher Erwärmung. Die gemischten Anhydride werden leicht durch Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin gespalten. Essig-Benzoësäureanhydrid bildet z. B. schon mit wässrigem Ammoniak unter bedeutender Erwärmung Benzamid und essigsaurer Salz. Aus 1.5 g des Anhydrids wurden 0.6 g Benzamid gewonnen.

Es eignet sich somit dieses Verfahren unter Umständen zur Darstellung von Säureamiden mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Mit Phenylhydrazin tritt ebenfalls Spaltung ein, und zwar bildet sich vorwiegend das Hydrazid der Verbindung mit höherem Kohlenstoffgehalte.

#### Valeryl-Phenylhydrazid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.HN.NH.C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O.

Beim Mischen von Essigvaleriansäureanhydrid mit Phenylhydrazin tritt starke Erwärmung ein. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei sich das Hydrazid in Krystallen ausscheidet. Diese lassen sich aus heissem Petroläther in gelblichweissen Blättchen erhalten, welche in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Petroläther sehr schwer löslich sind; sie schmelzen bei 101°.

Berechnet für Stickstoff 14.58 pCt., während 14.64 pCt. gefunden wurden.

#### Capronyl-Phenylhydrazid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HN.NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O.

Auf gleiche Weise, wie die vorherige Verbindung erhalten; aus Petroläther erhält man sie in weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 116—117°.

Berechnet für Stickstoff 13.58 pCt., gefunden wurden 13.41 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1883.

Auch aus anderen Säuren, wie Zimmtsäure,  $\beta$ -Chlorcrotonsäure und anderen substituirten Fettsäuren lassen sich die gemischten Essigsäureanhydride in der beschriebenen Weise darstellen. Bei den  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren bilden sich nur sehr geringe Mengen des gemischten Anhydrids.

Die relativ grosse Beständigkeit der oben beschriebenen gemischten Essigsäureanhydride erinnert sehr an die von Bredt<sup>1)</sup> kürzlich beschriebene Acetyläkulinsäure, welche nach diesem Forscher genau in derselben Weise erhalten wird, wie die hier beschriebenen Verbindungen.

Ich habe deshalb die Acetyläkulinsäure nach Bredt's Angabe dargestellt und mit den von mir beschriebenen gemischten Essigsäureanhydriden verglichen. Letztere zeigen in ihrer Beständigkeit gegen Wasser und kohlensaure Alkalien die grösste Aehnlichkeit mit der Acetyläkulinsäure. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass die Acetyläkulinsäure auch als ein gemischtes Säureanhydrid aufgefasst werden könnte. Gegen diese Auffassung hat sich zwar Bredt schon bestimmt ausgesprochen. Dennoch schien es mir von Interesse zu sein, durch einen weiteren Versuch die Richtigkeit der Bredt'schen Annahme zu prüfen.

Die Acetyläkulinsäure löst sich leicht in Eisessig; die Lösung reagirt nicht mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, während freie Läkulinsäure unter diesen Umständen sofort die Phenylhydrazinläkulinsäure liefert.

Dieser Versuch zeigt also direct, dass die Bredt'sche Acetyläkulinsäure kein Keton mehr ist. — Ein weiterer Unterschied der Acetyläkulinsäure von den gemischten Essigsäureanhydriden liegt in der Beständigkeit der Bredt'schen Säure gegen Alkohol, aus welchem letztere umkristallisiert werden kann, während die gemischten Essigsäureanhydride durch Alkohol schon in der Kälte allmählich in Ester verwandelt werden.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Darstellung der gemischten Essigsäureanhydride nach dem angegebenen Verfahren keine einfachen Anhydride gebildet werden; diese entstehen nach Anschütz<sup>2)</sup> erst bei längerem Erhitzen auf über 200° in geschlossenem Rohre.

Die gemischten Säureanhydride dürften einiges Interesse bieten, auch insofern die Bedingungen für ihre Bildung bei der Ausführung der Perkin'schen Reaction immer gegeben sind.

Freiberg im Br., im November 1887.

Laboratorium von Prof. Baumann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 225.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1883.