

27. W. Autenrieth: Ueber einfache und gemischte Säureanhydride.

[Mittheil. aus der med. Abtheil. des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von
Hrn. F. Sachs).

Schon vor längerer Zeit habe ich¹⁾ in diesen Berichten eine kurze vorläufige Notiz über ein einfaches Verfahren gebracht, nach welchem gemischte Essigsäureanhydride dargestellt werden können. Mit Versuchen beschäftigt, welche bezweckten, die β -Thioäthylcrotonsäure in ein Thiophenderivat überzuführen, liess ich damals neben anderen Condensationsmitteln auch Essigsäureanhydrid in der Siedehitze auf diese Säure einwirken; hierbei wurde in relativ guter Ausbeute ein bräunlich gefärbtes, gegen kalte Natriumcarbonatlösung recht beständiges Oel erhalten, das nach dem Ergebnisse der Analyse und den Reactionen nicht aus dem gesuchten »Thiophen«, sondern im Wesentlichen aus Essig- β -Thioäthylcroton-Säureanhydrid bestand. Bei genauer Untersuchung dieser Reaction hat sich dann gezeigt, dass verschiedene einbasische Säuren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid derartige gemischte Anhydride geben, die im Unterschiede zum Ersteren gegen kalte Sodalösung ziemlich beständig sind. In der erwähnten Abhandlung findet sich bereits die Angabe, dass die gemischten Essigsäureanhydride keinen scharfen Siedepunkt haben und beim Erhitzen, zum Theil bei der Destillation, in zwei Moleküle einfache Säureanhydride zerfallen, also in Essigsäureanhydrid und das einfache Anhydrid der betreffenden Säure, mit welcher das Acetyl das gemischte Anhydrid gebildet hatte.

H. Roussel²⁾ hat in neuerer Zeit die Existenz der gemischten Säureanhydride angezweifelt, da dieselben schon bei der Destillation im Vacuum, also bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, in zwei Moleküle symmetrische Anhydride zerfallen würden. In den letzten Jahren hat sich A. Béhal³⁾ mit dem Studium der gemischten Anhydride befasst und besonders das Ameisen-Essigsäure-Säureanhydrid eingehender untersucht, von dem bestimmt nachgewiesen wurde, dass es als solches existenzfähig ist; Béhal hat dadurch die von Roussel ausgesprochene Ansicht als eine irrige widerlegt.

Im Folgenden seien die Ergebnisse einer eingehenderen Untersuchung über die »Essigsäureanhydridreaction«, die ich in Gemeinschaft mit den HHrn. J. Koburger und P. Spiess ausgeführt habe, kurz mitgetheilt. Kocht man eine einbasische Säure der ali-

¹⁾ Diese Berichte 20, 3188 [1887].

²⁾ Bull. soc. chim. 13, 330.

³⁾ Compt. rend. 128, 1460; ebenda 129, 681; ferner Ann. chim. phys. [7] 19, 274; ebenda [7] 20, 411.

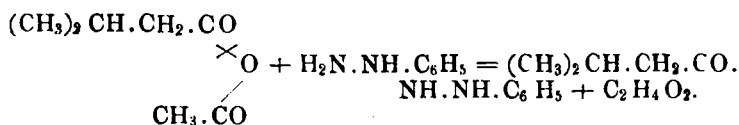
phatischen Reihe, wie Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, oder eine aromatische Säure, wie Benzoëssäure, Zimmtsäure, *m*-Nitrobenzoëssäure etc. mit 2—3 Gewichts-Theilen Essigsäureanhydrid 4—6 Stunden unter Rückfluss, so erhält man ein Gemenge des einfachen Anhydrids der betreffenden Säure und des gemischten Essigsäureanhydrids. Die Ausbeute an einfachem Anhydrid ist um so grösser, je mehr Essigsäureanhydrid verwendet und je länger gekocht wird; die Menge an symmetrischem Säureanhydrid kann dann 50 pCt. der Theorie und mehr betragen. Das im Ueberschusse angewandte Essigsäureanhydrid kann durch fractionirte Destillation fast vollständig wiedergewonnen und zu einem weiteren Versuche benutzt werden, auch wenn es durch beigemengte freie Essigsäure verunreinigt ist. Das »Essigsäureanhydridverfahren« wird ohne Zweifel in manchen Fällen gute Dienste leisten können, wenn man aus einbasischen organischen Säuren direct auf einfache und zudem billige Weise ihre Anhydride darstellen will. Da diese wieder mit Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und auch Hydrazinhydrat leicht reagiren, so kann dieses Verfahren unter Umständen auch in Frage kommen für die Herstellung der Säureamide, Anilide, Phenylhydrazide und Hydrazide. Es möge ferner darauf hingewiesen sein, dass die Säureanhydride mit Chlorwasserstoff Säurechloride geben, für deren Gewinnung das angeführte Verfahren demnach auch von Bedeutung werden könnte.

Die gemischten Säureanhydride werden stets in geringerer Menge als die einfachen Anhydride erhalten, wenn man die betreffende Säure mehrere Stunden, 6—10, mit Essigsäureanhydrid kocht. Nach mehreren Versuchen erhält man bei 6-stündigem Kochen aus je 100 g Isovaleriansäure 42—46 g Isovaleriansäureanhydrid, $(C_5H_9O)_2O$, und 33—35 g Essig-Isovalerian-Säureanhydrid, $C_5H_9O \cdot C_2H_3O > O$. Die gemischten Säureanhydride sieden, wie bereits erwähnt, nicht so constant wie die einfachen Anhydride; bei langsam ausgeführter Destillation kann man aber auch die Ersteren innerhalb einiger Grade überdestilliren. Der Zerfall derselben bei der Destillation in zwei Moleküle einfacher Anhydride erfolgt übrigens nicht so leicht, als früher angenommen wurde. Nur wenn das gemischte Anhydrid im geschlossenen Rohr, also unter Druck, mehrere Stunden auf 200—220° erhitzt wird, tritt eine derartige Zerlegung in grösserer Menge ein, die aber auch in diesem Falle niemals vollständig, sondern ohne Zweifel durch eine Reaction im entgegengesetzten Sinne begrenzt ist. Das beim Erhitzen durch Zerfall des Moleküls gebildete Essigsäureanhydrid wird wohl bei niedrigeren Temperaturen wieder auf das höhere einfache Anhydrid einwirken unter Zurückbildung von gemischtem Anhydrid. In Folge dessen wird man stets

ein Gemenge von Essigsäureanhydrid, einfachem Anhydrid der betreffenden höheren Säure und gemischtem Anhydrid erhalten.

Wie bereits erwähnt wurde, hat sich Béhal (l. c.) mit dem Studium der gemischten Säureanhydride befasst und in seinen Abhandlungen wiederholt die in meiner erwähnten kurzen Mittheilung gemachten Angaben einer eingehenden Kritik unterworfen. Béhal glaubt, in mancher Hinsicht zu anderen Resultaten gekommen zu sein, als ich. Wie gezeigt werden wird, ist diese Kritik durchaus nicht berechtigt. In meiner ersten Abhandlung findet sich die Stelle, dass »die gemischten Säureanhydride durch Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin gespalten werden; mit Phenylhydrazin bildet sich vorwiegend das Phenylhydrazid der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalte«. Die Reaction wurde hierbei stets in derselben Weise ausgeführt, wie dies E. Fischer¹⁾ für die Darstellung von Acetylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid angegeben hat, also durch Vermischen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und des betreffenden Säureanhydrids; hierbei tritt unter Erwärmung und Dunkelfärbung der Mischung Phenylhydrazidbildung ein. Durch Schütteln mit Essigsäure-haltendem Wasser wird noch vorhandenes, freies Phenylhydrazin in Lösung gebracht und das hierbei festgewordene Reactionsproduct aus Petroläther oder besser aus Wasser umkrystallisirt. Das Essig-Isovalerian-Säureanhydrid hat hierbei, neben Spuren von Acetylphenylhydrazin, in guter Ausbeute Isovalerylphenylhydrazin geliefert.

Die Reaction mit Phenylhydrazin verläuft demnach im Wesentlichen im Sinne der folgenden Gleichung:

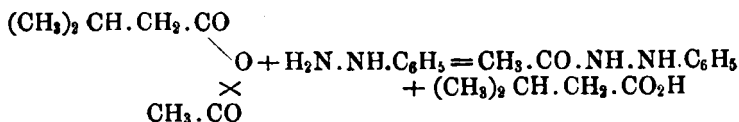


Béhal²⁾ bemerkt hierzu, dass diese Reaction keine Entscheidung darüber treffen könne, ob das kohlenstoffreichere Radical oder das Acetyl des gemischten Anhydrids mit dem Phenylhydrazin unter Bildung eines Phenylhydrazides in Reaction trete, da ja unter den Bedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, auch bei dieser Reaction etwa entstehende freie Isovaleriansäure mit dem Phenylhydrazin ein Hydrazid geben würde. Die Bildung des Isovalerylphenylhydrazins aus dem Essig-Isovalerian-Säureanhydrid könnte nach Béhal auch so

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 129.

²⁾ Ann. chim. phys. [7] 19, 284 [1900].

gedeutet werden, dass erst Acetylphenylhydrazin nach der folgenden Gleichung



entstände und hierauf in zweiter Phase der Reaction aus der freien Isovaleriansäure und einem zweiten Molekül Phenylhydrazin auch Isovalerylphenylhydrazin gebildet werden würde. Béhal (l. c.) schreibt hierüber:

»Si l'on admet, d'après les expériences d'Autenrieth, que la phénylhydrazine se combine avec le reste le plus carboné, ce réactif ne peut donner aucun résultat. En effet, dans les conditions; où Autenrieth l'a employé, c'est-à-dire en faisant réagir les anhydrides mixtes sans dissolvants, les premiers termes des acides gras, jusque et y compris l'acide valérique, donnent directement avec lui des hydrazides! Bien plus, les acides formique, acétique et propionique, en solution étherée, refroidie par un mélange de sel et de glace, fournissent encore avec la phénylhydrazine les hydrazides correspondants:

En ajoutant, goutte à goutte, 30 g de phénylhydrazine à 18 g d'acide acétique, dissous dans 125 g d'éther absolu, il s'est déposé directement de liqueur étherée 19 g d'acéthylphénylhydrazine, qui fondait de premier jet à 129°, après essorage et dessiccation à l'air!»

In den »Comptes rendus«¹⁾ hat Béhal bald darauf fast wörtlich dieselbe Angabe gemacht, nur fehlt in dieser Abhandlung die Isovaleriansäure unter den Säuren, welche direct und unter Abkühlen mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazid bilden sollen:

»..... j'ai trouvé, en effet, que les acides gras, formique, acétique, propionique, butyrique réagissent directement à froid avec la phénylhydrazine pour donner les hydrazides correspondants, bien plus, avec les trois premiers termes en opérant en solution étherée et à l'abri de toute élévation de température on obtient encore ces composés.«

Diese Ergebnisse der Untersuchungen von Béhal stehen in einem gewissen Widerspruche mit verschiedenen Angaben, die sich schon seit längerer Zeit in der chemischen Literatur vorfinden. Nach E. Fischer²⁾ entsteht Acetylphenylhydrazin bei mehrstündigem Kochen von Phenylhydrazin mit dem dreifachen Gewichte Eisessig.

Ferner haben H. J. F. de Vries und A. F. Holleman³⁾ zuerst das Phenylhydrazinacetat ($\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_4.\text{O}_2$) beschrieben und dasselbe durch Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Eisessig, am Besten bei Gegenwart von Chloroform dargestellt. — de

¹⁾ Compt. rend. 129, 684 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 129.

³⁾ Rec. trav. chim. 10, 228—230.

Vries¹⁾ berichtete kurze Zeit nachher, dass Acetylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Eisessig auch in der Kälte entstände und machte hierüber die Angabe: »dass Phenylhydrazinacetat sich noch bildet, wenn 1 Mol. Phenylhydrazin, mit 1 bis höchstens 2 Mol. Eisessig gemischt wird. Wendet man aber 3 Mol. Eisessig an, so dauert es nicht einzelne Stunden, sondern 5 bis 6 Tage, bevor sich Krystalle ausscheiden. Diese haben dann alle Eigenschaften, welche E. Fischer für die Acetylverbindung des Phenylhydrazins angegeben hat.«

Im Hinblick hierauf schienen mir neue Versuche nöthig zu sein, um die scheinbar vorhandenen Widersprüche aufzuklären. Zunächst wurden einige Versuche mit reiner Isovaleriansäure ausgeführt.

Lässt man zu 5.1 g Isovaleriansäure (1 Mol.), die durch Eis gut gekühlt wird, in kleinen Portionen 5.4 g frisch destillirtes Phenylhydrazin (1 Mol.) fließen und schüttelt durch, so erstarrt das Ganze alsbald zu einer weichen krystallinischen Masse, die in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich ist. Wird dieselbe abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, so erhält man eine aus feinen Nadeln bestehende Masse, die sich an der Oberfläche alsbald gelb bis braun färbt und bei 40–43° vollständig zusammenschmilzt. Dieses Product ist Phenylhydrazin-isovalerianat ($C_6H_5.NH.NH_2.C_5H_{10}O_2$), wie die Analyse ergeben hat. Dasselbe ist schon in kaltem Wasser leicht löslich unter theilweiser Dissociation in Phenylhydrazin und Isovaleriansäure; das Erstere scheidet sich hierbei in Form bräunlich gefärbter Oeltröpfchen aus.

Bei einem zweiten Versuche wurden die Isovaleriansäure und das Phenylhydrazin, ohne dass gekühlt wurde, auf einmal mit einander gemischt, wobei sich diese Mischung stark erwärmte. Auch hierbei wurde, selbst bei mehrstündigem Stehen, nur isovaleriansaures Phenylhydrazin und keine Spur Isovalerylphenylhydrazin gebildet. Endlich wurde genau nach den Angaben von Béhal bei guter Kühlung mit Eis und Kochsalz das Phenylhydrazin mit der ätherischen Lösung der Isovaleriansäure in Reaction gebracht; lässt man diese Aethermischung auch längere Zeit in der Kältemischung stehen, so scheiden sich keine Krystalle aus, wohl aber tritt dies ein, wenn man dieselbe in einem trocknen Luftstrom langsam eindunstet; hierbei werden leicht mehrere Centimeter lange weisse Nadeln erhalten, die nach Isovaleriansäure und Phenylhydrazin riechen und leicht zu einem Oele zerfließen, wenn noch Aether anhaftet. Auch diese Reaction führte nur zu dem isovaleriansauren Phenylhydrazin, nicht eine Spur Isovalerylphenylhydrazin konnte darunter nachgewiesen werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1522 [1894].

Nachdem experimentell bestimmt festgestellt war, dass aus gleichen Molekülen Isovaleriansäure und Phenylhydrazin, direct oder unter Anwendung von Aether als Lösungsmittel, ausschliesslich das Phenylhydrazinsalz und nicht das Phenylhydrazid der Isovaleriansäure gebildet wird, schien mir eine Wiederholung des von Béhal beschriebenen und oben wörtlich angeführten Versuchs mit Essigsäure und Phenylhydrazin geboten zu sein. Zu diesem Versuche wurden eine reine Essigsäure, wie sie zu den Raoult'schen Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wird, ein frisch destillirtes Phenylhydrazin und ein Aether genommen, der längere Zeit über entwässertem Chlorcalcium gestanden hatte. Die Temperatur der Kältemischung aus Eis und Kochsalz schwankte während des ganzen Versuchs zwischen -7° und -9° . Es wurde besonders auch darauf geachtet, dass der Zufluss des Phenylhydrazins zu der Lösung der Essigsäure im Aether nur tropfenweise (*goutte à goutte*) erfolgte; bei Anwendung von 30 g Phenylhydrazin verging gerade eine Stunde, bis die ganze Menge der Base zu der Aetherlösung zugetropft war. Hierbei scheiden sich nicht sofort, sondern erst nach etwa 2 Minuten grosse, glänzend weisse Krystallblättchen aus; ist die Krystallbildung einmal eingetreten, so erzeugt jeder einfallende Tropfen Phenylhydrazin sofort Krystalle. Jeder, der diese Reaction zum ersten Mal ausführt, wird sich über den glatten und schönen Verlauf derselben gewiss freuen. Die in reichlicher Menge im Aether vorhandenen glänzenden Krystalle wurden gut abgesaugt, mit wenig eiskaltem Aether ausgewaschen und zum Theil auf Thontellern an der Luft, zum Theil im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die ursprünglich blendend weissen Krystallblättchen, auch die im Vacuumexsiccator gelegen hatten, färbten sich hierbei alsbald braun und nahmen den gemischten Geruch nach Essigsäure und Phenylhydrazin an. Dieselben wurden von kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst und schmolzen scharf und vollständig zwischen 68° und 70° , und nicht bei 129° , wie Béhal gefunden haben will! Bei sehr langsamem Erhitzen sinterten die Krystalle schon bei 64° stark zusammen; dieselben zeigten genau die Eigenschaften, welche de Vries und Holleman¹⁾ für das von ihnen zuerst dargestellte Phenylhydrazinacetat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_2H_4O_2$, angegeben haben. Endlich lieferte noch eine Analyse den sicheren Beweis, dass in den erhaltenen Krystallen vom Schmp. $68-70^{\circ}$ essigsaures Phenylhydrazin und nicht Acetylphenylhydrazin vorgelegen hat. — Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde der Béhal'sche Versuch noch ein zweites Mal wiederholt, und zwar mit einem Aether, der einige Stunden über metallischem Natrium

¹⁾ Rec. trav. chim. 10, 2

unter Rückfluss erhitzt wurde und sicher frei von Wasser und Alkohol war. Das Resultat des Versuchs war hierbei dasselbe; mit nahezu quantitativer Ausbeute wurde das Phenylhydrazinacetat erhalten; bei Anwendung von 9 g Eisessig und 15 g Phenylhydrazin fast 23 g Salz. Es wäre nun möglich, dass das so zersetzliche essigsäure Phenylhydrazin bei längerem Liegenlassen in die beständigere Verbindung Acetylphenylhydrazin überginge; zur Entscheidung wurde eine grössere Menge des Salzes über Schwefelsäure unter eine grössere Glasglocke gebracht, die evacuirt werden konnte, und 4 Wochen lang darunter liegen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde die Schwefelsäure erneuert und das Vacuum neu hergestellt. Das Phenylhydrazinacetat färbte sich hierbei stark braun, ging aber nicht in das Acetylphenylhydrazin über, schmolz auch jetzt noch zwischen 68° und 70° vollständig zusammen und war in kaltem Wasser sehr leicht löslich, eine trübe, braun gefärbte Lösung damit gebend. Eine Wasserabspaltung tritt erst beim Erhitzen des Phenylhydrazinacetates auf $80-90^{\circ}$ ein; erhitzt man dieses Salz in einem trocknen Kölbchen allmählich, so färbt sich die geschmolzene Masse bei 80° dunkelroth, gleichzeitig treten Dämpfe und Nebel auf und am kälteren Theile des Kölbchens schlagen sich Wassertröpfchen nieder; erhitzt man das Kölbchen etwa 10 Minuten lang auf die angegebene Temperatur, so ist der Versuch beendet; die roth bis rothbraun gefärbte Masse erstarrt dann vollständig beim Umrühren mit einem Glasstabe und liefert bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser glänzende Blättchen und flache Nadeln, die scharf bei 129° schmelzen, in kaltem Wasser schwer löslich sind, und die nun aus Acetylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_2H_3O$, bestehen.

Das Isovalerianat des Phenylhydrazins (Schmp. $40-43^{\circ}$) verhält sich beim Erhitzen genau so, wie das Phenylhydrazinacetat; bei etwa 84° beginnt die Zersetzung unter Abspaltung von Wasser und ist nach einigen Minuten beim Erhitzen bis auf $95-100^{\circ}$ beendet. Ein einmaliges Umkrystallisiren des stark dunkelroth gefärbten Reactionsproductes aus Wasser genügt schon, um das Isovalerylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_5H_9O$, in glänzenden Blättchen zu erhalten, die bei $110-111^{\circ}$ schmelzen. Zur Erzielung eines ganz farblosen Präparats ist freilich ein längeres Erhitzen der wässrigen Lösung desselben mit Blutkohle unbedingt nothwendig. — Aber auch die noch gelb oder bräunlich gefärbten Lamellen zeigen schon den richtigen Schmelzpunkt des Isovalerylphenylhydrazins.

Das Experiment hat somit bestimmt ergeben, dass die Säuren der aliphatischen Reihe, mit Phenylhydrazin im Verhältnisse gleicher Moleküle und in der Kälte zusammengebracht, nur die entsprechenden Phenylhydrazinsalze und keine Phenylhydrazide

liefern; hierbei bleibt es gleichgültig, ob man die betreffenden Stoffe in ätherischer Lösung oder direct, d. h. ohne Anwendung eines Lösungsmittels, auf einander einwirken lässt. Die so erhältlichen Salze des Phenylhydrazins spalten beim Erhitzen verhältnissmässig leicht Wasser ab und gehen in die entsprechenden Phenylhydrazide über. — Ganz anders als die freien Fettsäuren verhalten sich ihre einfachen und gemischten Anhydride gegen Phenylhydrazin; diese reagiren sofort und äusserst lebhaft schon in der Kälte mit dieser Base unter Bildung von Phenylhydraziden. — Phenylhydrazin kann daher wohl als ein Reagens dienen zur Entscheidung der Frage, welches der beiden Acyle der gemischten Essigsäureanhydride mit dem Phenylhydrazinrest in Reaction tritt, d. h., ob das Acetyl oder das kohlenstoffreichere Säureradical das Phenylhydrazid bildet. Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, dass vorwiegend das kohlenstoffreichere Radical hierbei reagirt. Béhal (l. c.) behauptet das Gegentheil, dass nämlich bei diesen Reactionen nur Acetylphenylhydrazin entstehen würde. Ich habe daher diesen Versuch wieder aufgenommen und ein möglichst reines Essig-Isovalerian-Säureanhydrid mit Phenylhydrazin in Reaction gebracht; dieses Anhydrid war ganz frei von Essigsäureanhydrid und hat höchstens minimale Mengen von einfachem Isovaleriansäureanhydrid enthalten, wie die weiter unten angegebenen Analysen desselben erkennen lassen. Für diesen Versuch wurde eine zwischen 173—180° übergehende Fraction benutzt; das symmetrische Isovaleriansäureanhydrid siedet zwischen 204—208°, also gegen 30° höher. — 3,6 g des gut gekühlten, gemischten Anhydrids (1 Mol.) wurden mit 5,4 g Phenylhydrazin (2 Mol.) allmählich gemischt, nach einigen Minuten wurde das dicklich gewordene, dunkelgefärbte Reactionsproduct mit essigsäurehaltigem Wasser ausgeschüttet und in Eis gestellt. Die hierbei fest gewordene Masse wurde aus viel Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt und die von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wiederum zur Krystallisation eingedampft; auf diese Weise wurden 3 Krystallfractionen gesammelt, die sämmtlich zwischen 108—110° schmolzen und somit aus reinem Isovalerylphenylhydrazin bestanden; das Gesamtgewicht derselben betrug 2,1 g. — Acetylphenylhydrazin konnte bei diesem Versuche höchstens in Spuren entstanden sein; die letzterhaltene Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch einige Krystalle, vielleicht 0,2 g, die aber stark verunreinigt waren; diese bestanden vielleicht aus Acetylphenylhydrazin. — Dass bei diesem Versuche bei Weitem nicht die theoretische Menge an Isovalerylphenylhydrazin, nämlich nur 2,1 g statt 4,8 g erhalten wurde, hängt wohl damit zusammen, dass die Mutterlauge von jeder Krystallfraction längere Zeit mit Blutkohle digerirt wurde, wodurch natürlich grössere Verluste an Phenylhy-

drazid eintreten mussten. Immerhin zeigt dieser Versuch in überzeugender Weise, dass bei der Reaction zwischen Phenylhydrazin und dem Essig-Isovalerian-Säureanhydrid hauptsächlich — wenn nicht ausschliesslich — das Isovaleryl, also das kohlenstoffreichere Acyl, die Phenylhydrazidbildung eingibt.

Mit Phenolen, z. B. Carbolsäure, reagieren die gemischten Säureanhydride beim Erhitzen unter Rückfluss so, dass ein Gemenge der beiden Phenolester entsteht; aus dem Essig-Isovaleriansäureanhydrid wurden hierbei in ungefähr gleicher Menge Phenylacetat und Phenylisovalerianat erhalten, welche durch wiederholt ausgeführte fractionirte Destillation von einander getrennt werden konnten.

Mit absolutem Alkohol treten die gemischten Anhydride beim Erhitzen ebenfalls in Reaction; auch hierbei konnten die beiden betreffenden Ester isolirt werden.

Experimenteller Theil.

(In Gemeinschaft mit J. Koburger und P. Spiess.)

Abweichend von früher gemachten Angaben, nach welchen die Ausbeute an Anhydriden meist wenig befriedigend war, haben wir bei dieser Untersuchung wie folgt gearbeitet. Die betreffende wasserfreie Säure wird mit 2 — 3 Gewichts-Theilen Essigsäureanhydrid 4—6—8 Stunden lang unter Rückfluss gekocht; um die Luftfeuchtigkeit vollständig auszuschliessen, versieht man den Kühler mit einem Chlorcalciumrohr. Dann werden die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid vollständig abdestillirt, was der Fall ist, wenn die Temperatur auf 143—146° gestiegen ist; jetzt wird die Destillation unterbrochen und der im Destillationsgefäss befindliche Rückstand nach dem Erkalten mit Sodalösung im Ueberschusse geschüttelt, um noch vorhandene freie Säure zu binden. Das hierbei sich ausscheidende Oel, das im Wesentlichen aus einfachem und gemischtem Säureanhydrid besteht, wird mit Chlorcalcium getrocknet und unter Fernhalten von Feuchtigkeit recht langsam fractionirt. Hierbei können in fast allen Fällen deutlich zwei Fractionen unterschieden werden; eine niedriger siedende, welche zunächst keinen scharfen Siedepunkt zeigt und innerhalb 20—30—40°, und eine höher siedende Fraction, die schon bei der ersten Destillation innerhalb weniger Grade überdestillirt. Aus der ersten Fraction kann man schliesslich eine grössere Menge Destillat erhalten, das innerhalb 10—15° siedet und aus nahezu reinem gemischtem Säureanhydrid besteht; die höher siedende Fraction liefert bei nochmaliger Destillation reines symmetrisches Anhydrid. Diese Destillationen müssen möglichst langsam ausgeführt werden, sodass die Flüssigkeit nur ropfenweise übergeht; bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel

gelingt es, auch das gemischte Essigsäureanhydrid innerhalb weniger Grade überzudestilliren. Der Menge nach erhält man auf 2 Theile einfaches Anhydrid etwa 1—1½ Theile gemischtes Essigsäureanhydrid; diese Anhydride der kohlenstoffreicheren Säuren sind im Unterschiede zum Essigsäureanhydrid gegen kalte Sodalösung äusserst beständig

Versuch mit n -Buttersäure.

Bei einem ersten Versuche wurden 50 g Buttersäure mit 75 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang unter Rückfluss gekocht; bei der Verarbeitung des Reactionsproductes nach dem angegebenen Verfahren wurden 28 g Anhydridgemisch erhalten, und aus diesem konnten durch Fractionirung 14 g Destillat vom Sdp. 155—175° und 10 g Destillat vom Sdp. 187—192° erhalten werden. Das Letztere bestand aus einfachem Buttersäureanhydrid, für welches Linnemann¹⁾ den Siedepunkt zu 191—193° angegeben hat. — Bei einem zweiten Versuche wurde 1 Th. Buttersäure mit 3 Th. Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang gekocht; hierbei war die Ausbeute an Anhydridgemisch, besonders aber an symmetrischem Anhydrid, erheblich besser. Wie die Analyse ergeben hat, besteht die hierbei zwischen 155—175° aufgesammelte Fraction aus nahezu reinem Essig-Buttersäureanhydrid.

0.205 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.149 g HO₂O.

C₆H₁₀O₃. Ber. C 55.4, H 7.7.

Gef. » 54.9, » 8.1.

Für das einfache Buttersäureanhydrid berechnen sich die Werthe:

C₆H₁₄O₃ Ber. C 60.76, H 8.86,

n -Butyranilid, C₆H₅.NH.C₄H₇O.

Mischt man 6.5 g Essig-Butter-Säureanhydrid (1 Mol.) mit 9.3 g Anilin (2 Mol.), so erwärmt sich diese Mischung bedeutend und färbt sich dunkelroth. Schüttelt man hierauf mit essigsäurehaltigem Wasser aus, um nicht gebundenes Anilin in Lösung zu bringen, und lässt in Eiswasser stehen, so wird die ursprünglich dickliche Masse fest und krystallinisch; nach dem Auswaschen derselben mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Blättchen, welche bei 89—90° schmelzen und aus n -Butyranilid bestehen, wie eine Stickstoffbestimmung ergeben hat.

0.076 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. N 8.6. Gef. N 9.15.

Aus den Mutterlaugen des n -Butyranilids konnten nur ganz geringe Mengen Acetanilid isolirt werden. Nach unserem Versuche re-

¹⁾ Ann. d. Chem. 161, 179.

agirt also vorzugsweise das Butyryl, also das kohlenstoffreichere Acyl, des Essig-Butter-Säureanhydrids mit dem Anilin.

Natürlich lässt sich das *n*-Butyranilid auch aus dem einfachen Buttersäureanhydrid mit Anilin darstellen. — Das von uns dargestellte Butyranilid zeigte die von Gerhardt¹⁾ für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften.

n-Butyrylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_4H_7O$,

wurde nach dem im allgemeinen Theile für die Darstellung der Phenylhydrazide angegebenen Verfahren erhalten. Nach demselben liefert sowohl das einfache Buttersäureanhydrid, wie auch das Essig-Buttersäureanhydrid mit Phenylhydrazin in guter Ausbeute das *n*-Butyrylphenylhydrazin, welches aus Wasser in blendend weissen Blättchen krystallisirt, die bei 103° scharf schmelzen. Dasselbe ist vermuthlich identisch mit der zuerst von Michaëlis und Schmidt²⁾ aus Butyrylchlorid und Natriumphenylhydrazin erhaltenen Verbindung und bestimmt identisch mit dem Phenylhydrazid, das Vahle³⁾ aus Phenylhydrazin und Butyrylchlorid in ätherischer Lösung dargestellt hat. Die ersteren Autoren geben den Schmelzpunkt ihres Präparates zu 113–114° an, während die Substanz von Vahle, wie die unserige, bei 103° schmilzt.

Versuche mit Isovaleriansäure.

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde eine von Kahlbaum (Berlin) bezogene Säure verwendet, die zwischen 173–175° (uncorr.) vollständig übergang und somit frei von niederen und höheren Homologen war. Bei einem Versuch wurden 50 g Isovaleriansäure mit 75 g Essigsäureanhydrid 1 Stde. lang gekocht und hierbei 34 g in kalter Sodalösung unlösliches Oel erhalten; hieraus ergaben sich durch Fractionirung 18 g Essig-Isovaleriansäureanhydrid und 12 g einfaches Anhydrid. Bei einem zweiten Versuche wurden 100 g Isovaleriansäure 8 Stdn. lang mit 200 g Essigsäureanhydrid gekocht und hierbei 46 g einfaches Isovaleriansäureanhydrid und 33 g gemischtes Anhydrid erhalten. Hierbei sind also 50 pCt. der Säure in ihr einfaches Anhydrid und fast der ganze übrige Theil in gemischtes Anhydrid verwandelt worden. Bei einem Controllversuche mit 50 g Isovaleriansäure und 100 g Essigsäureanhydrid wurde dasselbe Resultat erzielt. — Die zwischen 160–180° übergehende Fraction besteht aus Essig-Isovaleriansäureanhydrid, wie zwei Analysen ergeben haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 87, 166.

²⁾ Ann. d. Chem. 252. 308.

³⁾ Diese Berichte 27, 1715 [1894].

0.2446 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.1935 g H₂O. — 0.1929 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1445 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.3, H 8.3.
Gef. » 57.35, 57.61, • 8.7, 8.33.

Schliesslich ist es uns'geglückt, die grösste Menge des Essig-Isovaleriansäureanhydrids innerhalb weniger Grade überzudestilliren und wenigstens annähernd den Siedepunkt für dasselbe zu bestimmen. Zu dem Zweck schüttelt man die Fraction vom Siedepunkt 158—180° mit kalter Sodalösung tüchtig durch, um die noch vorhandenen Spuren freier Isovaleriansäure (Sdp. 173°) zu entfernen, entwässert das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel mit einem Stückchen Chlorcalcium und destillirt es wiederum aus einem trocknen Siedekölbchen unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Hierbei findet man, dass vor 174° nur wenige Tropfen Flüssigkeit übergehen; bei Weitem die grösste Menge des Oels destillirt zwischen 175—181° über. Die Analyse dieses Destillates lieferte Werthe, die für das Essig-Isovaleriansäureanhydrid gut stimmen.

0.10 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.076 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 0.3025 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.3, H 8.3.
Gef. » 57.7, 58.7, » 8.4, 8.68.

Das reinste Essig-Isovaleriansäureanhydrid ist ein farbloses, bewegliches Oel, das einen angenehmen, an Obst erinnernden Geruch zeigt, während das einfache Isovaleriansäureanhydrid widerlich riecht und ein mehr dickliches, gelblich gefärbtes Oel bildet. Beide sind, im Unterschied zum Essigsäureanhydrid, leichter als Wasser.

Analyse der Fraction vom Sdp. 203—208°:

0.1716 g Sbstz.: 0.4046 g CO₂, 0.1546 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.5, H 9.90.
Gef. » 64.3, • 10.00.

Diese Fraction hat also in der That aus reinem Isovaleriansäureanhydrid bestanden.

Isovalerylphenylhydrazin, C₆H₅.NH.NH.C₃H₇O.

Diese Verbindung wurde schon früher von Autenrieth (l. c.) dargestellt und als eine aus Petroläther in gelblich weissen Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmp. 101° beschrieben. Bei einer erneuten Herstellung dieses Phenylhydrazides haben wir dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle leicht in blendend weissen Blättchen vom Schmp. 110—111°

erhalten können¹⁾. Es wird sowohl aus einfachem, als aus gemischtem Isovaleriansäureanhydrid durch Vermischen mit 2 Mol. Phenylhydrazin in guter Ausbeute erhalten.

Phenylhydrazin-isovalerianat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_5H_{10}O_2$.

Die Darstellung dieses Salzes und die Ueberführung desselben durch Erhitzen in Isovalerylphenylhydrazin sind schon im allgemeinen Theile dieser Abhandlung behandelt worden.

$C_{11}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 62.85, H 8.57.

Gef. » 61.74, » 8.86.

Das Phenylhydrazinisovalerianat ist eine nur wenig beständige Verbindung, die bei 40—43° schmilzt, sich an der Luft bald gelbroth bis braun färbt, intensiv nach Isovaleriansäure und Phenylhydrazin riecht und in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol äusserst leicht löslich ist; mit viel Wasser dissociirt es in seine Bestandtheile.

Phenylhydrazinacetat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_2H_4O_2$.

Wie bereits oben angeführt wurde, fällt dieses Salz in fast quantitativer Menge schön krystallisirt aus, wenn man zu der gut gekühlten ätherischen Lösung der reinen Essigsäure 1 Mol. Phenylhydrazin zutropfen lässt. Für die Elementaranalyse wurde das gut abgesaugte Salz während zweier Tage im Vacuum über Schwefelsäure ausgetrocknet und von diesem die möglichst weiss gebliebenen Krystalle verwendet.

0.0766 g Sbst.: 0.1615 g CO_2 , 0.0508 g H_2O .

$C_8H_{12}O_2N_2$. Ber. C 57.14, H 7.14.

Gef. » 57.49, » 7.36.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die aus Essigsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung erhaltliche Substanz vom Schmp. 68—70° das Phenylhydrazinacetat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_2H_4O_2$, ist.

An dieser Stelle möge darauf hingewiesen sein, dass in der Literatur ein Phenylhydrazinbiacetat [$C_6H_5.NH.NH_2.2C_2H_4O_2$] beschrieben ist, das in Blättchen krystallisiren und ebenfalls bei 68—69° schmelzen soll. J. Zoppellari²⁾ will dieses Salz in Händen

¹⁾ Hr. Prof. Bamberger in Zürich hat die grosse Liebenswürdigkeit gehabt, mich schon vor einigen Jahren auf die unrichtige Angabe des Schmelzpunktes vom Isovalerylphenylhydrazin in meiner Abhandlung brieflich aufmerksam zu machen. Wie dieselbe in meine Erstlingsarbeit gelangt ist, lässt sich heute nicht mehr entscheiden, da das Manuscript nicht in meinen Händen ist, vielleicht durch einen Schreib- oder Druck-Fehler, z. B. durch Verstellen der Ziffern 01° statt 10°.

W. A.

²⁾ Gaz. chim. ital. 24, 259.

gehabt haben, da die von ihm ausgeführten Analysen und das Ergebniss einer Molekulargewichtsbestimmung besser auf ein Biacetat, als auf das normale Phenylhydrazinmonoacetat stimmten. Aus der Abhandlung Zoppellari's ist leider nicht zu ersehen, ob er selbst und ev. wie er diese Verbindung dargestellt, oder ob er sie wie das freie Phenylhydrazin von Kahlbaum (Berlin) bezogen hat. Da das Phenylhydrazin eine einsäurige Base ist — krystallisirt doch selbst aus viel rauchender Salzsäure nur ein Monohydrochlorat aus —, so scheint uns die Existenz eines krystallisirenden Phenylhydrazinbiacetates recht fraglich zu sein.

Ueber die Einwirkung von Phenol und von Alkohol auf Essig-Isovaleriansäureanhydrid.

Um zu sehen, wie sich die gemischten Säureanhydride gegen Hydroxyl-führende Verbindungen verhalten, wurde das Essig-Isovaleriansäureanhydrid zunächst mit Phenol im Verhältniss gleicher Moleküle in Reaction gebracht. Hierbei konnten beide Acyle, oder nur der Essigsäure-, oder nur der Isovaleriansäure-Rest des gemischten Anhydrids mit dem Phenol Ester bilden. Der Versuch hat zu Gunsten der ersteren Annahme entschieden; mit Carbonsäure, wie auch mit absolutem Alkohol, entstehen jeweils die beiden Ester. Das Phenylacetat wird hierbei in grösserer Menge erhalten als das Phenylisovalerianat.

Man löst 20 g Phenol (1 Mol.) in 35 g Essig-Isovaleriansäureanhydrid (1 Mol.), Fraction 165–180°, und kocht diese Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit 2–3 Stunden lang unter Rückfluss; das erkaltete Reactionsproduct schüttelt man mit verdünnter Natronauge, trennt das sich ausscheidende Oel, trocknet und fractionirt es.

Hierbei gingen vor 190° nur einige Tropfen Flüssigkeit über, zwischen 192° und 198° 17 g eines farblosen, aromatisch riechenden Oeles und zwischen 198° und 224° noch 11 g Destillat. — Die zweite Fraction bestand aus Phenylacetat; Hodgkinson und Perkin¹⁾ geben den Siedepunkt desselben zu 192–195° an. — Durch wiederholt ausgeführte Fractionirung des hochsiedenden Antheiles konnten 5 g Destillat gesammelt werden, die zwischen 219–224° übergingen. Diese mussten aus Phenylisovalerianat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bestehen. Da dieser Ester bis jetzt nicht beschrieben ist, so wurde zum Vergleich eine grössere Menge desselben aus dem einfachen Isovaleriansäureanhydrid und Phenol nach dem angegebenen Verfahren dargestellt. Der hierbei erhaltene Ester zeigt genau das Verhalten des bei dem ersten Versuch erhaltenen, zwischen 219° und 224° siedenden Oeles. Die grösste Menge des Phenylisovalerianates

¹⁾ Chem. soc. 37, 481.

destillirt zwischen 224° und 226° (uncorr.) über; es bildet ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, das, in Wasser gegossen, untersinkt, ohne sich darin zu lösen. Mit Alkohol, Aether und mit Chloroform lässt sich der Ester in jedem Verhältniss mischen.

0.060 g Subst.: 0.1665 g CO_2 , 0.0385 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 74.15, H 7.86.

Gef. » 75.61, » 7.98.

Um zu sehen, ob nicht schon die freie Säure selbst mit Phenol einen Ester bildet, kochten wir Isovaleriansäure und Phenol im Verhältniss gleicher Moleküle 6 Stunden lang: das erkaltete Reactionsproduct war in Alkali vollkommen löslich, und es war demnach Esterbildung nicht eingetreten.

Um die Einwirkung des absoluten Alkohols auf das Essig-Isovaleriansäureanhydrid kennen zu lernen, erhitzen wir 20 g des Letzteren mit 30 g absolutem Alkohol 3 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden; das Reactionsproduct wurde mit Sodalösung geschüttelt, das ungelöst gebliebene Oel mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt; die grösste Menge ging hierbei bis 100° über und ein kleinerer Theil zwischen 100° und 132° . Durch wiederholt ausgeführte, fractionirte Destillation der letzten Fraction konnten 6 g eines farblosen, angenehm riechenden Oeles vom Sdp. $128-133^{\circ}$ erhalten werden, das aus dem Isovaleriansäureäthylester bestand. Elsässer¹⁾ hat den Siedepunkt dieses Esters zu 133° angegeben. Aus dem bei 100° übergehenden Antheile konnte durch Verdünnen mit Wasser der Essigsäureäthylester ausgeschieden werden, der schon an seinem Geruch zu erkennen war. Das Essig-Isovaleriansäureanhydrid reagirt also mit Aethylalkohol in ähnlicher Weise wie mit Phenol; es entstehen die beiden Aethylester neben einander.

Versuch mit *n*-Capronsäure.

Bei einem Versuche, der besonders den Zweck hatte, zu ermitteln, wieviel Procent einfaches Capronsäureanhydrid, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{O}$, nach dem Essigsäureanhydridverfahren gebildet werden, wurden 20 g *n*-Capronsäure mit 60 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang gekocht.

Bei der fractionirten Destillation konnten einige Gramm Oel von keinem scharfen Siedepunkt, wahrscheinlich das Essig-Capronsäureanhydrid, und 13 g höher siedendes Destillat erhalten werden, das zwischen 242° und 245° überging.

Diese Fraction besteht aus *n*-Capronsäureanhydrid, das also in ganz erheblicher Menge (60 pCt.) hierbei aus der freien Säure entsteht; es bildet ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das gegen Sodalösung und kalte, wässrige Natronlauge äusserst beständig ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 318.

0.1564 g Sbst.: 0.3814 g CO₂, 0.1422 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₃. Ber. C 67.29, H 10.28.

Gef. » 66.50, » 10.10.

Schüttelt man das Capronsäureanhydrid mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so geht es unter beträchtlicher Erwärmung in Lösung; beim Erkalten krystallisiren weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus, die aus *n*-Capronamid, C₆H₁₁O.NH₂, bestehen. Zur Entfernung von noch anhaftendem Capronsäureanhydrid werden die erhaltenen Krystalle so lange mit Petroläther ausgewaschen, bis sie fast geruchlos geworden sind.

n-Capronamid schmilzt bei 98°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich.

Versuch mit *n*-Caprylsäure.

Auch die Caprylsäure wird beim mehrstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid zum grössten Theil in ihr einfaches Anhydrid übergeführt, das zwischen 280—285° überdestillirt und ein farbloses, dickliches Oel darstellt. Beim Zusammenbringen mit Phenylhydrazin (2 Mol.) erwärmt sich das Caprylsäureanhydrid stark unter Bildung von

n-Caprylphenylhydrazin, C₈H₃.NH.NH.C₈H₁₅O.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 102—104° schmelzen und von Wasser fast nicht, von Aether, Alkohol und Chloroform aber leicht gelöst werden.

0.1266 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 738 mm).

C₁₄H₂₂ON₂. Ber. N 11.96. Gef. N 11.96.

Essigsäureanhydrid und die aromatischen Säuren.

Auch die aromatischen einbasischen Säuren reagiren beim Erhitzen verhältnissmässig leicht mit dem Essigsäureanhydrid. Es hat sich ergeben, dass hierbei besonders leicht die einfachen Säureanhydride gebildet werden, sodass diese Reaction in manchen Fällen zur Darstellung derselben mit Vortheil wird verwendet werden können.

Die Oele, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäureanhydrids und dem darauffolgenden Behandeln mit kalter Sodalösung bleiben, sind wohl immer Gemenge aus einfachem und gemischtem Anhydrid der betreffenden aromatischen Säure. Mit Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin reagiren dieselben meist recht lebhaft, indem fast ausschliesslich die entsprechenden Derivate des aromatischen Säureradicals gebildet werden. Aus dem »Anhydridgemenge« kann

man meist leicht die einfachen Anhydride der aromatischen Säuren erhalten, da sich dieselben durch Krystallisationsvermögen und grosse Beständigkeit gegen kaltes Alkalicarbonat auszeichnen. Lässt man das »Anhydridgemisch« längere Zeit mit Sodalösung in der Kälte stehen oder erhitzt kurze Zeit damit, so wird das gemischte Anhydrid zersetzt, während das einfache Anhydrid fast unverändert zurückbleibt. Anders verhält es sich mit den gemischten Anhydriden; diese lassen sich aus dem Gemenge beider im reinen Zustande kaum erhalten.

Versuch mit Benzoessäure.

Diese Reaction wurde schon früher von mir ausgeführt und dabei, wenn auch nicht rein, das Essig-Benzoessäureanhydrid erhalten. Ein neuer Versuch sollte zeigen, wieviel Benzoessäureanhydrid, $(C_6H_5.CO)_2O$, nach dem Essigsäureanhydridverfahren gebildet wird. 20 g Benzoessäure wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, hierauf die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid aus dem Oelbad abdestillirt; das im Siedekölbchen zurückbleibende Oel wurde zuerst mit Sodalösung, dann mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Letzteren blieben 15 g eines wenig gefärbten, aromatisch riechenden Oeles zurück, das auch bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht vollständig erstarrte und ein Gemenge von Essig-Benzoessäureanhydrid und Benzoessäureanhydrid war. Zur Gewinnung des Letzteren wird das Oel mit 5-procentiger Sodalösung unter tüchtigem Umschütteln so lange fast zum Sieden erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Eiswasser fest wird. Ein zu langes Erhitzen des Oeles mit der Sodalösung ist natürlich zu vermeiden. Die im Eis erstarrte Masse wird dann abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, alsdann in warmem Alkohol von 50° gelöst und diese Lösung mit viel Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirten hierbei 8.8 g reines Benzoessäureanhydrid in schön ausgebildeten Prismen aus, die bei 42° schmolzen. Bei diesem Versuche wurden also nahezu 50 pCt. der Benzoessäure in ihr Anhydrid übergeführt. Dieses Verfahren dürfte wohl das einfachste sein, um zu dieser Substanz zu gelangen. Das Benzoessäureanhydrid ist selbst gegen heisse Sodalösung verhältnissmässig beständig; 1 g desselben wurde erst bei $\frac{3}{4}$ -ständigem Kochen mit Sodalösung (von 10 pCt. $Na_2CO_3 + 10H_2O$) vollständig in Lösung gebracht.

Das Reactionsproduct aus Benzoessäure und Essigsäureanhydrid, nämlich die 15 g Oel, dürfte somit 9—9.5 g Benzoessäureanhydrid und 6—5.5 g Essig-Benzoessäureanhydrid enthalten haben.

Versuch mit *m*-Nitrobenzoessäure.

Auch die *m*-Nitrobenzoessäure giebt bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge der beiden Anhydride, aus dem

das *m*-Nitrobenzoësäureanhydrid, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}]_2\text{O}$, gewonnen werden kann. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 47° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind; von kaltem Aether wird es nur wenig gelöst.

Das Gemenge von Essig-*m*-Nitrobenzoësäureanhydrid und *m*-Nitrobenzoësäureanhydrid reagirt leicht mit Ammoniak; Aether entzieht dem Reactionsproduct eine aus Wasser in feinen Nadelchen krystallisirende Substanz, die sich durch den Schmp. (140°) und die Analyse als *m*-Nitrobenzamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, zu erkennen gab. Reichenbach und Beilstein¹⁾, welche diese Verbindung aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Ammoniak dargestellt haben, geben denselben Schmelzpunkt an.

Mit Phenylhydrazin (2 Mol.) giebt das Anhydridgemisch der *m*-Nitrobenzoësäure in guter Ausbeute das *m*-Nitrobenzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, das aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 205° schmelzen.

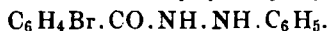
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.68.

Versuch mit *m*-Brombenzoësäure.

Von den Halogenbenzoësäuren wurde die *m*-Brombenzoësäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dieselbe liefert bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein in kaltem Alkalicarbonat wenig lösliches, fast farbloses Oel, das ohne Zweifel aus einem Gemenge der beiden Säureanhydride besteht. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct auf sein Verhalten gegen Ammoniak und gegen Phenylhydrazin untersucht. Mit Ersterem erstarrt es schon beim Umschütteln zu einer krystallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 150° ; diese Eigenschaften giebt auch Engler²⁾ für das *m*-Brombenzamid an.

Mit Phenylhydrazin (2 Mol.) reagirt das Anhydridgemisch der *m*-Brombenzoësäure leicht unter starker Erwärmung. Das beim Erkalten fest gewordene Reactionsproduct wird aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei schliesslich farblose, feine Nadelchen erhalten werden, die bei 152° schmelzen und von kaltem Wasser sehr wenig, von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht gelöst werden.

Wie eine Stickstoffbestimmung ergeben hat, bestehen diese Krystalle aus dem *m*-Brombenzoylphenylhydrazin,



¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 141.

²⁾ Diese Berichte 4, 708 [1871].

0.2766 g Subst.: 12.2 ccm N (15°, 737 mm)

$C_{13}H_{11}ON_2Br$. Ber. N 9.62. Gef. N 9.15.

Versuch mit Zimmtsäure.

Zimmtsäure giebt nach dem angegebenen Verfahren in guter Ausbeute ein meist bräunlich gefärbtes, angenehm riechendes, dickes Oel, das aus Essig-Zimmtsäureanhydrid und Zimmtsäureanhydrid besteht. Bei längerem Stehenlassen an der Luft oder im Exsiccator scheiden sich reichlich Krystalle des einfachen Anhydrids aus; diese Ausscheidung tritt sofort ein, wenn man das Oel mit wenig Aether ausschüttelt. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol wurden schön ausgebildete Prismen erhalten, die sich durch den Schmelzpunkt und das Ergebniss der Elementaranalyse als Zimmtsäureanhydrid zu erkennen gaben.

0.1904 g Subst.: 0.5378 g CO_2 , 0.094 g H_2O .

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 77.70, H 5.03.

Gef. » 77.13, » 5.48.

Zimmtsäureanhydrid krystallisirt aus Benzol, in welchem es leicht löslich ist, in Blättchen und flachen Nadeln, während es aus Alkohol in hübschen Prismen erhalten wird.

Das »Anhydridgemisch der Zimmtsäure« reagirt schon in der Kälte recht lebhaft mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, das krystallisirte Zimmtsäureanhydrid jedoch muss mit Ammoniak erwärmt werden; beim Erkalten scheiden sich dann reichlich Nadelchen von Zimmtsäureamid aus, die bei 147° schmelzen. Rossum¹⁾, der das Amid aus Zimmtsäurechlorid und Ammoniak erhalten hat, giebt den Schmelzpunkt desselben zu 141.5° an.

0.1918 g Subst.: 16.6 ccm N (16°, 737 mm).

C_9H_9ON . Ber. N 9.52. Gef. N 9.76.

Auch mit überschüssigem Anilin tritt das »Anhydridgemisch der Zimmtsäure« unter Erwärmen in Reaction; säuert man das dicke Reactionsproduct mit Essigsäure an, so scheiden sich reichlich Krystalle aus, die aus Zimmtsäure und Zimmtsäureanilid bestehen; zur Entfernung der freien Säure schüttelt man mit Natronlauge gut aus und krystallisirt den hierbei ungelöst bleibenden Antheil aus Alkohol oder Wasser um; das Zimmtsäureanilid wird in feinen Prismen vom Schmp. 150° erhalten.

0.1966 g Subst.: 11.2 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.43.

Cinnamoylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH:CH.C_6H_5$, wird mit Hilfe von Phenylhydrazin in derselben Weise wie das Zimmtsäureanilid erhalten; das rohe Hydrazid wird am besten in

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1866, 362.

heissem Benzol gelöst, woraus es beim Erkalten in feinen Nadelchen vom Schmp. 183° krystallisirt. — Cinnamylphenylhydrazin ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Chloroform nur wenig löslich, während es von Alkohol und heissem Benzol leicht gelöst wird. Die von uns erhaltene Substanz ist identisch mit dem Cinnamylhydrazin, das durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Zimmtsäure oder Zimmtsäureester auf 190° von L. Knorr¹⁾ zuerst dargestellt wurde.

28. W. Autenrieth und P. Spiess: Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. F. Sachs.)

Durch die Untersuchungen von Curtius²⁾ und seinen Mitarbeitern kennen wir bis jetzt drei allgemein anwendbare Methoden, nach welchen die secundären, symmetrischen, acidylirten Hydrazine der allgemeinen Formel $R.CO.NH.NH.CO.R$ dargestellt werden können. Das eine Verfahren besteht darin, dass man einen Ester im Ueberschuss, wohl meist bei höherer Temperatur, auf Hydrazinhydrat einwirken lässt. Das Diformylhydrazin z. B. wird durch Einwirkung von überschüssigem Ameisensäureäthylester im geschlossenen Rohr bei $100-130^{\circ}$ auf Hydrazinhydrat erhalten. Die Ausbeute an Diformylhydrazin war aber hierbei immer eine sehr mässige, wie Curtius selbst angiebt. — Nach einer zweiten Methode entstehen die secundären Hydrazine durch Erhitzen der primären Säurehydrazine; von diesen können nur einige durch schnelles Erhitzen zum Theil unzersetzt überdestillirt werden; erhitzt man sie aber dauernd über ihren Schmelzpunkt, so spalten sie Hydrazin ab und gehen in symmetrische secundäre Säurehydrazine über. Durch Kochen von Benzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH_2$, hat Curtius³⁾ das symm. Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$, erhalten. — Endlich werden die secundären Derivate gebildet, wenn man Jod auf die primären Hydrazide einwirken lässt.

Da wir nach dem von uns ausgearbeiteten »Essigsäureanhydridverfahren«, wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, leicht in den Besitz grösserer Mengen von Anhydriden der Fettsäuren und verschiedener aromatischer Säuren gelangt sind, so lag für uns der Gedanke nahe, dieselben mit Hydrazinhydratlösung in Reaction

¹⁾ Diese Berichte 20, 1108 [1887].

²⁾ Ueber Hydrazide und Azide organischer Säuren, I. Abthl. Th. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 50, 275–294.

³⁾ Diese Berichte 23, 3029 [1890].