

worfen wird, so resultirt ein gelbes Destillat, in welchem grosse Mengen von Diacetyl enthalten sind.

Während demnach die Nitrosoketone der Fettreihe durch einfache Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure direct in die entsprechenden Diketoverbindungen verwandelt werden können, gelingt es den bis jetzt vorliegenden Versuchen zufolge kaum, nach diesem Verfahren eine analoge Spaltung aromatischer Nitrosoketone zu erzielen.

Durch diese Beobachtungen über die directe Bildungsweise fetter Diketone aus Nitrosoketonen wird die in der 1. Mittheilung über das Diacetyl beschriebene Darstellungsmethode dieser Verbindung, welche auf der successiven Anwendung von Bisulfit und Schwefelsäure beruht, vorläufig nicht modifizirt, da letzteres Verfahren bis jetzt immer die besten Ausbeuten an reinem Doppelketon geliefert hat.

Zum Schluss soll nicht unerwähnt bleiben, dass eine von der vorstehenden gänzlich verschiedene Bildungsweise des Diacetyls vor kurzer Zeit anscheinend von Fittig und Daimler¹⁾ beobachtet wurde, indem das von denselben aus der Ketipinsäure durch trockne Destillation gewonnene Spaltungsproduct wohl nichts anderes als Diacetyl war.

657. Richard Anschütz: Ueber die Bildung von Anilsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren.

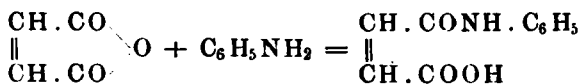
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. December.)

Die seither wenig untersuchten Anilsäuren zweibasischer Säuren haben durch die Entdeckung des Uebergangs von Maleinanil in Fumar-anilsäure eine neue Bedeutung gewonnen. Die neuerdings von mir aufgefundene Bildungsweise von Anilsäuren zweibasischer Säuren besteht in der directen Vereinigung der in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten Anhydride zweibasischer Säuren mit der äquimolecularen Menge Anilin. Meist wurden Anhydrid und Anilin in trockenem Aether gelöst und die Lösungen vermischt, in vielen Fällen scheidet sich die Anilsäure nach einiger Zeit fast vollständig ab; ebenso wie Anilin reagiren anscheinend andere primäre und secundäre Amine. Im hiesigen chemischen Institut wird diese einfache Reaction zur Zeit auf ihre mögliche Verallgemeinerung hin geprüft.

¹⁾ Diese Berichte XX, 203.

Nach derselben erhielt ich aus Maleinsäureanhydrid und Anilin quantitativ Fumaranilsäure:



identisch mit der vor Kurzem von Hrn. Wirtz und mir aus Maleinanil mit Barythydrat erhaltenen Säure. Ich lege besonderen Werth darauf, dass bei der Bildung der Anilsäure aus dem Anhydrid der Maleinsäure jede thatsächliche Grundlage für die Annahme der intermediären Entstehung eines Abkömmlings der Bernsteinsäure fehlt.

Von den etwas genauer untersuchten, so gewonnenen Anilsäuren führe ich noch die Phtalanilsäure an und die von Hrn. Bendix aus dem Diphenylbernsteinsäureanhydrid erhaltene Anilsäure. Mit dem Studium der Einwirkung von Anilin auf die beiden Dimethylbernsteinsäureanhydride ist Hr. Gillet beschäftigt.

Ferner erhielt ich gemeinschaftlich mit Hrn. Reuter aus Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid die entsprechenden Anilsäuren.

Die aus Citraconsäureanhydrid entstehende Mesaconanilsäure schmilzt bei 152—153°, sie ist identisch mit dem Product, das sich beim Stehen einer wässrigen Lösung von Monoanilincitraconat neben Citraconanil abscheidet.

Die aus Itaconsäureanhydrid und Anilin erhaltene Anilsäure schmilzt bei 151—151.5° und ist verschieden von der von Gottlieb beim Erhitzen von Itaconsäure und Anilin, sowie von Michael durch Kochen einer wässrigen Lösung von Monoanilinitaconat dargestellten Anilsäure, die auch nach unseren Beobachtungen bei 189—190° schmilzt. Die eingehende Untersuchung der beiden aus Itaconsäure erhaltenen Anilsäuren, die, den von Hrn. Reuter ausgeführten Analysen nach, beide die empirische Formel: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ besitzen, ist noch nicht abgeschlossen.

Da eben von verschiedenen Seiten über die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure gearbeitet wird, so habe ich mich entschlossen, die obigen so wenig abgerundeten Versuchsergebnisse zu veröffentlichen, mit der Bitte an die Fachgenossen, mir die Untersuchung der Anilide der Fumar- und Maleinsäure, sowie verwandter zweibasischer Säuren noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Ich möchte noch erwähnen, dass ich bei der Destillation von Monoanilinmalat unter stark vermindertem Druck einige neue Beobachtungen machen konnte, mit deren analytischer Ausarbeitung ich noch beschäftigt bin. Das Studium der Umwandlungsproducte von Maleinanil und Fumaranilsäure mit Wasser und mit Barythydrat ist abgeschlossen. Die schon vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit

meinem Collegen Sanger begonnene Untersuchung des Verhaltens der beiden Dibrombernsteinsäuren gegen Kaliumpermanganat habe ich wieder aufgenommen und auch das Verhalten der Aether dieser Säuren gegen Silbersalze einbasischer Säuren geprüft. Ich hoffe, in Bälde an anderer Stelle die bei der Verfolgung der aufgezählten Reactionen gesammelten analytischen und experimentellen Daten ausführlich mittheilen zu können.

Bonn, den 27. November 1887.

658. Th. Zincke und C. Gerland: Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido- α -naphthol II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. December).

Wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung¹⁾ angedeutet haben, sind die dort beschriebenen, aus dem Amido- α -naphtochinonimid (Diimidonaphthol) erhaltenen vier Verbindungen der Einwirkung von Brom unterworfen worden.

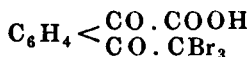
Wir hofften auf diese Weise, indem wir die Bildung von Zwischenproducten erwarteten, sowohl die Entstehung des Tribromids $C_{10}H_6Br_3NO_3$ aus dem Amidonaphtochinonimid als auch die des Dibromids $C_9H_4Br_2O_3$ aufklären zu können.

Für die Tribromverbindung haben wir auf Grund der glatten Spaltung derselben in Bromoform und Phtalimid die Formel:

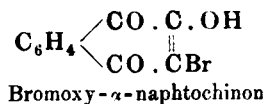
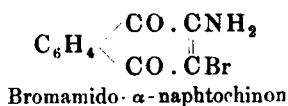
$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ C(NH) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{---} CBr_3 \\ . COOH \end{smallmatrix}$ angenommen, während uns für das Dibromid

die Formel $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CBr_2$ als die wahrscheinlichste erschien.

Wir dachten uns dasselbe aus einem Zwischenproduct



durch Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff entstanden und hofften nun aus den beiden folgenden Verbindungen



¹⁾ Diese Berichte XX, 1510.