

Beim Erkalten der Lösung schied sich eine geringe Menge unveränderter Säure aus. Beim Verdunsten des Essigsäureanhydrids erfolgte eine Krystallisation; in der Mutterlauge blieb ein schmieriger Rückstand. Die Krystalle wurden durch Behandeln mit Sodalösung von Essigsäureanhydrid und unveränderter Säure befreit und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Anhydrid krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 215° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 77.47, H 5.89, N 7.86.

Gef. » » 77.13, » 5.88, » 8.21.

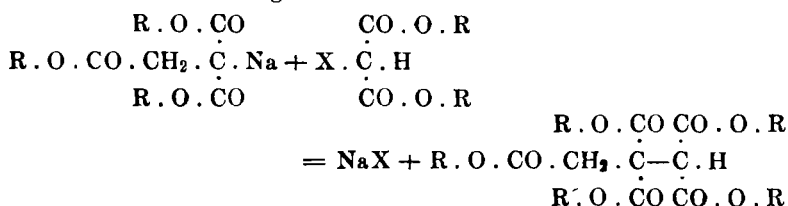
308. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XII. Quantitativer Verlauf der Synthesen von Estern fünf-, sechs- und siebenbasischer Fettsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Nach der Gleichung:



sollten bei normalem Verkettungsverlauf Ester einer fünfbasischen (Propargylpentacarbon-¹⁾) Säure entstehen. Nach der dynamischen Hypothese sind die mit .RO. besetzten kritischen Stellen (1—5; 1—6) als den Reactionsverlauf beeinflussende anzusehen.

In den folgenden Versuchen ist für R Methyl und Aethyl, für X Chlor bzw. Brom gewählt. Es bestätigte sich auch hier die aus der Hypothese gefolgerte und durch die seither studirten Verkettungen bestätigte Ansicht, dass die Erzeugung des oben formulirten normalen Verkettungsproductes relativ noch am leichtesten vor sich geht, wenn man Methyl und Brom combinirt. Zwar treten auch hierbei schon die »Ausweichproducte« auf, aber doch nicht in dem Maasse, wie bei der Aethylestercombination.

¹⁾ C. A. Bischoff und A. Emmert, diese Berichte 15, 1108; C. Füll, Dissertation, Würzburg 1886 und diese Berichte 21, 2115.

1. Natriumäthényltricarbonsäuretrimethylester und Brommalonsäuredimethylester.

Verwendet: 5.1 g Natrium, 50 g Methylalkohol, 52 g Äthylenester (Schmp. 34.5°)¹⁾, 54 g Bromester. Nach dem in der Hitze erfolgten Eingiessen der letzten Antheile des Bromesters trat sofort neutrale Reaction ein. Rohöl: 85 g (ber. 85 g).

I. Destillation, $b = 15$ mm:

—150°: 16.7 g	210—220°: 24.2 g	} 51 pCt. der theoretisch berechneten Menge.
150—170°: 10.0 »	220—222°: 13.5 »	
170—190°: 5.0 »	Rückstand: 2.0 »	
190—210°: 8.4 »	Verlust: 5.2 »	

Die Zersetzung war also geringfügig. Die Fraction 150—170° erstarrte zu bei 35° schmelzenden Krystallen des Ausgangsmaterials. Der Vorlauf war bromhaltig. Die oberhalb 170° übergegangenen öligen Antheile wurden mit absolutem Aether versetzt, worauf alle Fractionen ausser der von 170—190° Krystalle absetzten. Die Menge derselben betrug 26.5 g. Aus der Lösung der Krystalle (Schmp. 78°) in warmem Benzol schieden sich, nachdem dieselbe mit absolutem Aether versetzt war, nach einiger Zeit viereckige Tafeln vom Schmp. 87—88° ab. Dieser Körper stellt das normale Verkettungsproduct:

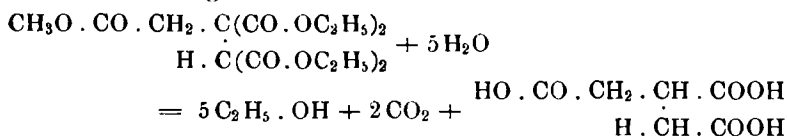
Propargylpentacarbonsäuremethylester = Pentandisäure-2-dimethylsäure-3-methylsäurepentamethylester dar.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}O_{10}$.

Procente: C 46.71, H 5.39.

Gef. » » 46.44, » 5.48.

Die Verseifung des Esters mittels Salzsäure führte zu Tricarbaldehydsäure, Schmp. 157°; aus 15 g Ester 7 g Säure = 88 pCt. der theoretischen Menge:



Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

Procente: C 40.91, H 4.55.

Gef. » » 40.19, » 4.63.

Die durch Aether in den oben erwähnten Esterfractionen nicht krystallinisch fällbaren Antheile betragen nach dem Abdestilliren des Aethers 23 g. Sie werden im Vacuum rectificirt.

II. Destillation, $b = 10$ mm:

—190°: 6.4 g	200—205°: 0.9 g	215—220°: 5.0 g
190—195°: 0.6 »	205—210°: 1.9 »	Rückstand: 2.2 »
195—200°: 0.5 »	210—215°: 4.0 »	Verlust: 0.5 »

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 29, 967.

Aetherzusatz bewirkte nur geringe Trübungen. Die ölige Fraction 210—215° stimmt in ihrer Zusammensetzung mit den zuvor beschriebenen Krystallen überein und kann deswegen und wegen ihres Siedepunktes nicht etwa als der sechsbasische »Butanhexacarbonsäureester«, ($C_{16}H_{22}O_{12}$)¹⁾, angesehen werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_{12}$ Procente: C 47.29, H 5.41.

» » $C_{13}H_{18}O_{10}$ » » 46.71, » 5.39.

Gef. » » 46.23, » 5.23.

Es besteht somit das Verkettungsproduct der Hauptmenge nach aus dem normalen Körper.

2. Natriumäthyltricarbonsäuretriäthylester und Chlormalonsäurediäthylester.

Um Vergleichsmaterial zu erhalten, musste der oben citirte Versuch von C. Full wiederholt werden, zumal der dazu benutzte Aethenyltricarbonsäureester²⁾ nicht rein gewesen sein kann.

Verwendet: 11.5 g Natrium, 115 g Aethylalkohol, 123 g Aethenylester (Sdp. 160—170° bei 17 mm), 100 g Chlormalonester. Neutrale Reaction trat nach zweistündigem Kochen am Kühler ein.

Als das nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebene Rohöl mit Wasser versetzt wurde, trat intensive Gelbfärbung auf; der dieselbe verursachende Körper ging in das Waschwasser über und verhielt sich wie ein Indicator³⁾: Säuren entfärben, Alkalien stellen die gelbe Farbe wieder her.

I. Destillation des Rohöls, b = 8 mm:

I. —150°: 35.2 g	V. 180—190°: 4.5 »	IX. 210—215°: 5.3 »
II. 150—160°: 35.0 »	VI. 190—200°: 13.0 »	X. 215—220°: 23.1 »
III. 160—170°: 24.1 »	VII. 200—205°: 7.2 »	XI. 220—225°: 7.5 »
IV. 170—180°: 2.6 «	VIII. 205—210°: 2.8 »	Summe 160.3 g

Demnach sind etwa 30 g durch Verseifung in wasserlösliche Producte übergeführt worden, da theoretisch 194 g Verkettungsproduct zu erwarten waren.

Die Fractionen I—III (94.3 g) wurden an der Luft rectificirt.

—190°: 23.8 g	220—230°: 1.8 g	260—270°: 27.0 g
190—200°: 1.9 »	230—240°: 1.7 »	270—275°: 30.5 »
200—210°: 1.7 »	240—250°: 1.9 »	Summa: 94.3 g
210—220°: 1.8 »	250—260°: 2.2 »	

Der Vorlauf enthielt demnach ungefähr 47 pCt. regenerirten Aethenyltricarbonsäureester (57.5 g). Die bei der Destillation im Vacuum erhaltenen hochsiedenden Fractionen konnten nach den

¹⁾ Aethylester, Schmp. 56°; C. A. Bischoff, diese Berichte 16, 1046.¹⁾

²⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 29, 968.

³⁾ C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte 17, 2784.

Siedeintervallen als »Ausweichproducte« nach meinen Erfahrungen den Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) und den Dicarbintetracarbonester (Schmp. 56°) enthalten. Es wurden daher die Fractionen IV—VI mit Krystallfragmenten des ersteren, VII und VIII mit solchen des letzteren Esters geimpft. Nur aus Fraction VI schied sich eine kleine Menge Krystalle aus, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus 60procent. Alkohol als Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) erwiesen.

Die Fractionen X und XI (30.6 g) entsprechen dem normalen Verkettungsproduct, scheinen aber noch eine kleine Beimengung zu enthalten (C 52.56 statt 53.46; H 6.51 statt 6.93 pCt.).

Was die oben erwähnte gelbgefärbte Substanz betrifft, so wurde eine ganz ähnlich sich verhaltende bei der Umsetzung von Natriumäthylat mit Chlormalonester neuerdings beobachtet. Bei Verwendung von 2.3 g Natrium konnten neben 11.6 g Rohöl 1.6 g eines gelben Natriumsalzes isolirt werden. Vermuthlich ist es die kleine, stets im Monochlormalonsäureester vorhandene Menge Dichlormalonester, welche den gelben Körper erzeugt. Als die von dem zuvor beschriebenen Versuch gewonnenen Waschwässer mit Salzsäure entfärbt und mit Aether ausgeschüttelt wurden, hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers eine kleine Menge Oel. Dasselbe lieferte bei der Destillation im Vacuum ($b = 20$ mm) zwei Hauptfractionen: 120—130° und 160—180°. Gegen Ende der Destillation trat Zersetzung ein. Die erstere Fraction war farblos, leicht beweglich und in alkalischer Lösung kaum gefärbt. Die Analyse führte zu keiner plausiblen Formel. Die zweite Fraction entsprach nach der Analyse der Formel $C_{14}H_{20}O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.09, » 6.56.

Dies ist die Formel des Dicarbintetracarbonsäureesters. Mit diesem Ester kann aber der neue Körper nicht identisch sein, da er wasserlöslich ist und mit Alkalilösungen und Barytwasser lösliche gelbe Salze liefert.

3. Natriumäthylntricarbonsäuretriäthylester und Brommalonsäurediäthylester.

Verwendet: 9.3 g Natrium, 93 g Alkohol, 98 g Aethylester, 98 g Bromester; Umsetzung in der Siedehitze sofort vollendet. Rohöl: 150 g (ber. 163 g).

Destillation bei 11 mm.

—160°: 12.4 g	205—210°: 0.9 g	225—230°: 26.4 g
160—180°: 11.9 »	210—215°: 1.9 »	230—235°: 31.2 »
180—200°: 12.0 »	215—220°: 7.0 »	235—240°: 14.2 »
200—205°: 10.6 »	220—225°: 3.0 »	240—245°: 4.8 »

Aus den Fractionen 215—225° schieden sich 1.5 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 53°) ab. Rechnet man die Fractionen 225 bis 235° als normales Verkettungsproduct, so entspricht die Menge derselben 44 pCt. der theoretischen Ausbeute. Eine Siedepunktsbestimmung ergab für den analysirten Propenylpentacarbonsäureester bei 12 mm : 234°.

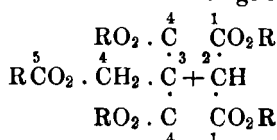
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{28}O_{10}$.

Procente: C 53.46, H 6.93.

Gef. » » 52.97, » 6.66.

Als die angeführten Ingredienzien unter Eiskühlung in Reaction gebracht wurden, trat gleichfalls sofort neutrale Reaction ein. Die Ausbeute an Verkettungsproduct war etwas geringer, indem bei 12 mm von 225—235°: 49.3 g (entspr. 37 pCt.) übergingen. Ausser einer grösseren Menge regenerirten Aethenyltricarbonsäureesters trat als abnormes Verkettungsproduct auch hier eine kleine Menge Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) auf.

Die Verkettung zu dem normalen Product ist bei allen drei beschriebenen Combinationen in der That eingetreten:



Die Procentzahlen, welche oben angegeben sind, erscheinen natürlich nicht absolut verlässlich, da ja eine gewisse Unsicherheit in Betreff der absoluten Homogenität der betreffenden Fractionen herrscht. Immerhin geben sie ein deutliches Bild vom Einfluss des Radicales R und namentlich vom Unterschied zwischen Chlor und Brom.

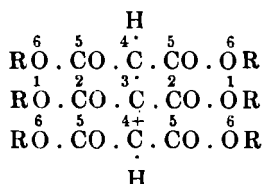
Brom-Methylcombination: 51 pCt.

Brom-Aethyl » (heiss) 44 »

» » » (kalt) 37 »

Chlor-Aethyl » (heiss) 7 »

Der Typus der Ester der sechsbasischen Säure:



ist bereits früher¹⁾ von mir besprochen worden. Nach den mitgetheilten Erfahrungen war vorausszusehen, dass bei der Erzeugung dieser Gebilde, welche an den an der Verkettung (+) direct betheiligten Kohlenstoffatomen keine Alkylgruppen enthalten, die Fern-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1276.

wirkung der Radicale R im Sinne der dynamischen Hypothese sich besonders deutlich äussern müsse, da gerade diese Gruppen .O.R mehrfach in den kritischen Positionen 1—6 stehen. Die normale Verkettung konnte durch Combination von Natriumacetylentetracarbonsäureäthylester und Chlormalonsäurediäthylester nicht erreicht werden¹⁾. Im Folgenden sind zwei andere Combinationen beschrieben, die sich in Bezug auf den Reactionsverlauf deutlich unterscheiden.

4. Natriumacetylentetracarbonsäuretetramethylester und Brommalonsäuredimethylester.

Verwendet: 11.5 g Natrium, 110 g Methylalkohol, 131 g Acetylenester (Schmp. 136°)²⁾, 106 g Bromester: Lebhaftige Umsetzung; Reaction sofort neutral. Ausbeute: 185 g krystallinischen Ester (ber. 196.5 g). Hiervon schmolzen 138 g nach dem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol bei 136° und erwiesen sich als identisch mit dem erwarteten sechsbasischen Ester³⁾. Die Verseifung mittels Salzsäure ergab Tricarballysäure (Schmp. 158—160°); Bernsteinsäure war nicht nachweisbar. Mithin war der vierbasische Ester der Hauptmenge nach in den sechsbasischen übergegangen. Die Krystalle, welche aus der Mutterlauge der als schwerlöslich zuerst ausgeschiedenen Esterantheile beim Eindampfen ausfielen, schmolzen in den einzelnen Fractionen bei 120°, 110° und 105°. Zuletzt hinterblieben noch 16 g eines dicken Oeles, welches nach längerer Zeit gleichfalls erstarrte. Diese Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol als Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester, Schmp. 121°⁴⁾.

5. Natriumacetylentetracarbonsäuretetraäthylester und Brommalonsäurediäthylester.

Verwendet: 2.3 g Natrium, 30 g Alkohol, 32 g Acetylenester (Schmp. 76°), 24 g Brommalonester.

Beim Eintragen des Acetylenesters in die Natriumäthylatlösung verschwanden die langen Nadeln des Esters sofort, indem sich eine pulverige Natriumverbindung absetzte. Der Zufluss des Bromesters hatte eine Wärmeentwicklung zur Folge. Neutrale Reaction trat sofort ein, nachdem die Masse einmal am Steigrohr zum Aufkochen gebracht worden war.

Nach dem Scheiden mit Wasser und Ausschütteln mit Aether wurde die wässrige Lösung eingedampft. Nach den Brombestimmungen (Volhard'sche Methode) enthielt dieselbe 7.42 g Brom an Natrium gebunden (ber. 8.0 g): es war also nur ein geringer Theil

¹⁾ C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte 17, 2784.

²⁾ Diese Berichte 29, 1279.

³⁾ Diese Berichte 29, 1279.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1284.

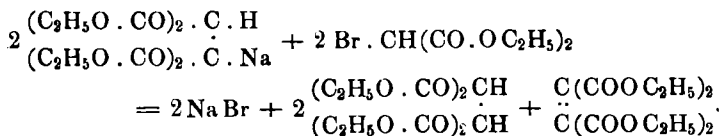
des Natriums nicht in Reaction getreten. Dieser Nachweis ist wichtig, um dem Einwand begegnen zu können, der Acetylenester binde zwei Atome Natrium, die ungleich reagierten¹⁾.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Roh-estergemisch betrug 50.5 g (ber. 48 g). Dasselbe erstarrte zum Theil. Eine quantitative Trennung der Krystalle war nicht gut möglich. 19.5 g derselben erwiesen sich bei der fractionirten Krystallisation aus Alkohol als ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) und Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°). Demnach hätte der gesuchte sechsbasische Ester nur noch in den öligen Mutterlaugen enthalten sein können. Von diesen wurden 23 g bei 20 mm rectificirt:

120—130°: 0.4 g	160—170°: 0.8 g	200—210°: 1.9 g
130—140°: 0.6 »	170—180°: — »	210—220°: 4.6 »
140—150°: 0.3 »	180—190°: 0.1 »	220—230°: 4.6 »
150—160°: 0.3 »	190—200°: 0.4 »	230—245°: 3.3 »

Rückstand: 1.7 g; mithin Verlust 4.0 g.

Der geringe Rückstand und Verlust zeigen, dass der sechs-basische Ester nicht etwa bei der Destillation zerstört wurde. Da der Hexamethylester bei 26 mm zwischen 250—255° übergeht, so war schon nach der Fractionstabelle der Hexaäthylester nicht in nennenswerther Menge entstanden. Die höchstsiedenden Antheile lieferten im Eisschrank noch Dicarbintetracarbonsäureester. Nur die Fraction 230—245° blieb auch nach längerem Stehen in der Kälte dickflüssig. Sie wurde schliesslich mit Alkali verseift. Aus der mit Salzsäure angesäuerten und eingedampften Masse zog Aceton eine geringe Menge einer Säure aus, die in Wasser leicht löslich war und beim Eindampfen mit conc. Salpetersäure nur theilweise oxydirt wurde. Aus diesem Rückstand, der Anfangs ölig war, konnten Kry-stalle isolirt werden, die nach dem Trocknen auf Thon bei 158° schmolzen und hiernach sowie nach ihrem sonstigen Verhalten Tri-carballylsäure sein dürften. Danach hätte sich also eine allerdings sehr geringe Menge des sechsbasischen normalen Verkettungspro-ductes gebildet; der grösste Theil der Ingredienzien aber war der beabsichtigten Verkettung ausgewichen im Sinne der Gleichung:

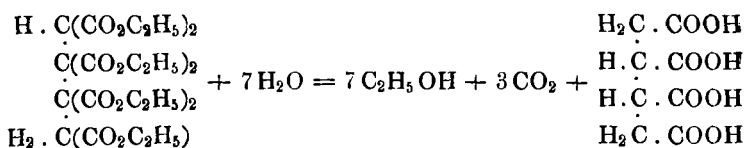


Der »räumliche Factor« war mithin bei den sub 1 und 2 be-schriebenen Reactionen wieder einmal der entscheidende: ist »1—6«

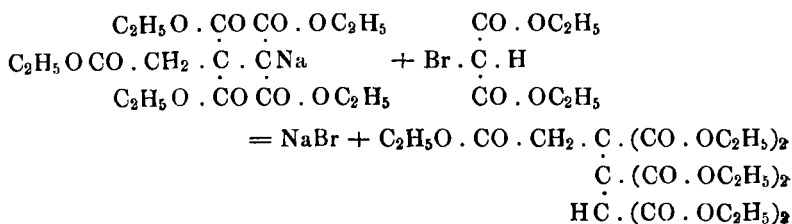
¹⁾ C. A. Bischoff und C. Rach; Ann. d. Chem. 234, 66.

durch Methyl besetzt, so findet die normale Verkettung statt; stehen aber in »1—6« Aethylgruppen, so treten fast nur die »Ausweichproducte« auf.

Dieselben Collisionen, welche nach meiner Ansicht die Erzeugung des sechsbasischen Esters erschweren, finden sich auch in den Gebilden, die noch höherbasisch erscheinen¹⁾. Es war mir daher auf Grund meiner Hypothese sehr wahrscheinlich, dass auch jene Verkettungsprocesse, welche ich früher in kleinem Maassstabe durchführte, nicht normal verliefen, und dass die sieben- und mehrbasischen Ester keine einheitlichen Körper sind, trotz der guten Uebereinstimmung der Analysenresultate und der deutlich wahrnehmbaren Zunahme der Zähflüssigkeit. Die inzwischen gesammelten Erfahrungen liessen zwei Wege offen zur Entscheidung der eben aufgeworfenen Frage: a) Destillation der Ester im Vacuum, b) Verseifung derselben und Nachweis der Kettenlänge aus den Verseifungsproducten. Die Durchführbarkeit dieser Methoden erreicht in Bezug auf a) ihre Grenze schon bei dem siebenbasischen Ester. Nach b) hätte derselbe unter Abspaltung von Kohlensäure die beiden geometrisch-isomeren Butan-tetracarbonsäuren²⁾, (C₈H₁₀O₈): Schmp. 236° und Schmp. 189° liefern müssen:



Daneben aber musste regenerirtes Ausgangsmaterial: Tricarballylsäure, Schmp. 160°, ferner die zu erwartenden Ausweichproducte: Bernsteinsäure, Schmp. 185°, Fumarsäure und Maleïnsäure liefern. Die Trennung von sechs Säuren, von denen noch dazu je zwei im Verhältniss der gegenseitigen Umwandlung stehen, verursacht jedoch so viel Schwierigkeiten, dass man aus dem negativen Befund allein noch nicht berechtigt ist, die Frage zu verneinen, ob der erwartete siebenbasische Ester nach der Gleichung:



entstand.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2116.

²⁾ Auwers und Jacob, diese Berichte 27, 1114, 1126.

6. Natriumpropargylpentacarbonsäurepentäthylester und Brommalonsäurediäthylester.

Verwendet: 3.6 g Natrium, 36 g Aethylalkohol, 63 g Propargylester (Sdp. 230—240° bei 12 mm)¹⁾ reagierten unter Kühlung mit 37.5 g Bromester sofort neutral.

Ausbeute 95 g Rohöl, ber. 88 g. Es musste also ein Theil des Bromesters nicht in Reaction getreten sein. Die Richtigkeit dieser Annahme wird aus der folgenden Fractionstabelle (b = 13 mm) bestätigt.

I. —160°: 8.5 g	IV. 200—210°: 7 g	VII. 230—240°: 35.0 g
II. 160—180°: 3.0 »	V. 210—220°: 12.2 »	Rückstand: 1.1 »
III. 180—200°: 4.1 »	VI. 220—230°: 13.4 »	Verlust: 10.7 »

Bei 235° begann Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung: das vorgelegte Barytwasser wurde gefällt. Die Gasentwicklung war so stark, dass das Manometer auf Atmosphärendruck stieg.

Die ersten Fractionen enthielten Brom und rochen nach Brommalonester. Da der regenerirte Propargylpentacarbonsäureester im Vacuum unzersetzt siedet, so muss die beobachtete Zersetzung wohl vom siebenbasischen Ester herrühren. Er kann also auf diesem Wege nicht von den Nebenproducten getrennt werden. Aus den Fractionen III—VI wurden 3 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 53°) isolirt. Die Fraction VII lieferte bei der Verseifung ein Säuregemisch, welches nicht vollständig aufgearbeitet werden konnte. Absoluter Aether entzog eine gegen 132° schmelzende Säure. Ausserdem wurde eine aus heissem Wasser in warzenförmig angeordneten Aggregaten krystallisirende Säure beobachtet, welche über 200° ohne zu schmelzen sublimirte und die ich für Fumarsäure halte.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden die Ingredienzien in der Wärme zusammengebracht und das, wie üblich, isolirte Rohöl im Vacuum (b = 10 mm) nur bis auf 170° erhitzt, da bei dieser Temperatur schon das Steigen des Druckes den Beginn der Zersetzung anzeigte. Man kann also den siebenbasischen Ester auch nicht dadurch isoliren, dass man nur die Nebenproducte (die ja quantitativ die Hauptmenge ausmachen) abdestillirt. Im Rückstand wurde wieder Dicarbintetracarbonester nachgewiesen. Die Verseifung der öligen Masse durch Salzsäure lieferte Tricarballysäure Schmp. 160°.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

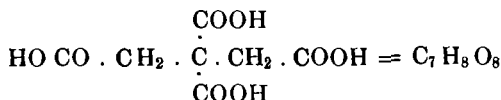
Procente: C 40.91, H 4.55.

Gef. » » 40.52, » 4.56.

Sie entstammt dem regenerirten Ausgangsester. Von dieser Säure wurde eine zweite durch Ausziehen mit Aether getrennt. Da die-

¹⁾ siehe oben sub 3.

selbe schlecht krystallisirte, wurde sie mit Ammoniakwasser neutralisirt, die Lösung durch Bleiacetat gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand war farblos und schmolz nach dem Waschen mit kaltem Aether bei 143° unter Kohlensäureentwicklung. Vermuthlich liegt hier Isallylentetracarbonsäure¹⁾ vor.



Analyse: Ber. für $\text{C}_7 \text{H}_8 \text{O}_8$.

Procente: C 38.18, H 3.63.

Gef. » » 37.90, » 4.65.

Ber. für $\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{O}_8$. (Butantetracarbonsäure).

Procente: C 41.03, H 4.27.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche, deren Ausführung ich zum Theil Hrn. Schneider zu danken habe, zeigen, dass die Grenze erreicht ist, über welche hinaus eine quantitative Aufklärung der Verkettungserscheinungen bei Malonestercombinationen nicht mehr möglich ist. Meine nächste Abhandlung wird zeigen, dass auch Verkettungsversuche, welche mit dem Diäthyl-disulfonmethan (I), einem dem Malonester (II) ähnlichen Körper:



angestellt wurden, abnorm verlaufen können.

309. Victor Fritz: Darstellung des Diphenacyls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich eine Bildungsweise von Diphenacyl aus Bromdiphenacyl, welches letzteres aus Bromacetophenon durch alkoholische Natronlange leicht erhalten wird, beschrieben.

Die Reduction des Bromdiphenacyls zum Diketon wurde damals in Alkohol mit Zinkstaub ausgeführt; man gelangte direct zu einem bromfreien Product, allein die Ausbeute betrug nie mehr als 20 pCt. der Theorie. Spätere Versuche, die mit verschiedenen Reductionsmitteln angestellt wurden, zeigten nun, dass bei Anwendung von Magnesiumpulver die Bildung des Diphenacyls viel glatter verläuft,

¹⁾ C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 214, 63.

²⁾ Diese Berichte 28, 3033.