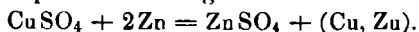


stehen. Durch Hrn. Geh.-Rath Limpricht wurde ich auf eine Darstellungsmethode für reinen, mit Kupfer gemengten Zinkstaub aufmerksam gemacht, welche darin besteht, dass man in eine verdünnte, schwach saure Lösung von Kupfersulfat langsam zwei Moleküle Zinkstaub für jedes Kupferatom einträgt



Auf diese Weise dargestellter Kupferzinkstaub wurde in die ätherische Lösung von Benzophenonchlorid eingetragen und ein wenig ätherische Salzsäure zugesetzt. Beim Erwärmen am Rückflusskühler tritt Reaction ein und in der That entsteht Tetraphenyläthylen neben den Benzpinakolinen, die stets, je nach der Güte des Kupferzinkstaubes, beigemischt sind und deren Entstehung die Reaction beschleunigt, während diese nur sehr langsam verläuft, wenn sie ganz ausgeschlossen sind.

In der That ist es also möglich, auf diese Weise Tetraphenyläthylen darzustellen, ohne die Methode von Behr¹⁾ anwenden zu müssen, bei der fein vertheiltes Silber zu benutzen ist.

319. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$ -Fettester.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Durch Addition von Natriumacet- und Natriummalonestern zu $\Delta^{\alpha\beta}$ -Fettestern ist früher²⁾ eine ergiebige Methode zum Aufbau von mehrbasischen Säuren höherer Kohlenstoffreihen angegeben, und es schien von Interesse, dieses Verfahren durch Ermittlung einer Methode, um Alkyl und Wasserstoff zu addiren, zu ergänzen. Dieses Ziel erreicht man durch längeres Digeriren des ungesättigten Esters mit Alkyljodid und Zink.

Auf diese Weise sind z. B. aus Fumaräthylester und Aethyljodid der bei 230°—231° (T. in D.) siedende Aethylbernsteinester, aus Acetylendicarbonester und Aethyljodid der bei 122°—123° (Druck 15 mm) siedende Aethylfumarester gewonnen. Aus Citraconäthylester und Aethyljodid konnte das Additionsproduct im reinen Zustand nicht isolirt werden, aber durch Verseifen des zwischen 235°—237° siedenden Anthells und Umkrystallisirung der erhaltenen Verbindung wurde die symmetrische Methyläthylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 174°—175° gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte 5, 277.

²⁾ Michael, Journ. prakt. Chem. 37, 349; 43, 390 und 395; 45, 55; 49, 20 und diese Berichte 27, 2126.

Nach diesem Verfahren erhält man nur 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute, und die Hauptproducte der Reaction bestehen aus Gemischen hochsiedender Flüssigkeiten von neutraler und saurer Natur, deren Untersuchung nicht abgeschlossen ist.

320. Arthur Michael und John E. Bucher: Zur Constitution der Oxalessigsäure.

(Eingegangen am 25. Juni).

Oxalessigester sowie unsymmetrischer Diäthoxybernsteinester, mehrmals in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelt, gehen quantitativ in Oxalessigsäure über, die durch Erwärmung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid das Acetoxymaleinanhydrid¹⁾ liefert. Auch der aus Silberoxalessigester und Aethyljodid dargestellte Aethoxyfumarester²⁾ giebt bei der gleichen Behandlung Oxalessigsäure, verseift man aber den Ester mit kaltem, verdünntem Alkali, so lässt sich die bei 132—134° schmelzende Aethoxyfumarsäure gewinnen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Säure wird dieselbe in das flüssige Anhydrid der Aethoxymaleinsäure verwandelt, welche Verbindung mit Wasser behandelt die entsprechende Säure vom Schmp. 125—127° liefert. Auch aus der Aethoxymaleinsäure entsteht durch Behandlung mit Salzsäure die Oxalessigsäure.

Die Darstellung der Aethoxymaleinsäure machte es wünschenswerth, die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinester von Neuem³⁾ zu untersuchen. Im Verhältniss von genau zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül Dibromester bildet sich grösstentheils Aethoxyfumarester, nebenbei etwas unsymmetrischer Diäthoxybernsteinester, wendet man aber das Natriumäthylat im etwas grösseren Verhältniss an, so werden die relativen Mengen der Reactionsproducte umgekehrt, indem durch Addition von Alkohol der Aethoxyfumarester in unsymmetrischen Diäthoxybernsteinester übergeht; in keinem Fall wurde die Bildung von Aethoxymaleinester beobachtet. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetylendicarbonester in der Kälte entsteht ein Gemisch von unsymmetrischem Diäthoxybernstein-, Aethoxyfumar- und Aethoxymaleinester, erhitzt man aber den Acetylenester mit Alkohol, so bilden sich nur die beiden letzten Verbindungen.

Die Gegenwart von Oxymethylen in Formylpropionester und Formylcampher hat man geglaubt, einerseits aus der Entstehung von O-Acetylderivaten aus denselben, anderseits aus der Bildung von

¹⁾ Diese Berichte 28, 2511.

²⁾ Nef, Ann. d. Chem. 276, 226.

³⁾ Diese Berichte 28, 2512.