

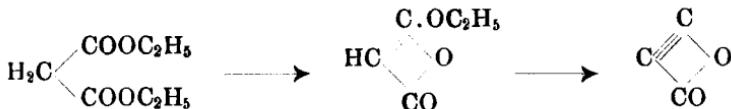
bildet sich nicht ein solches Derivat. Es ist letzteren Chemikern¹⁾ nicht gelungen, den der Phenylnaphthalindicarbonsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu isoliren; indessen haben Bucher und ich²⁾ durch Erhitzen eines Gemisches des Baryumsalzes mit Baryumhydrat das α Phenylnaphtalin in vorzüglicher Ausbeute erhalten, während Gabriel und ich³⁾ in ähnlicher Weise das Triphenylbenzol aus der »Phenetyltribenzoësäure« gewonnen haben.

Tufts College, Mass., U. S. A.

296. Arthur Michael: Zur Constitution des »Kohlen-suboxyds«.

(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Die von Diels und Wolf⁴⁾ angenommene Structur des durch Entziehung von Alkohol aus Malonsäureester gewonnenen Körpers beruht auf der Voraussetzung, dass es sich um eine symmetrisch verlaufende Abspaltung handelt. Eine solche Aufassung der Reaction steht jedoch mit der erfahrungsmässigen Thatsache in starkem Widerspruch, dass in allen bis jetzt bekannten Fällen solche Zersetzung dann asymmetrisch verlaufen, wenn die Möglichkeit zur Bildung von Ringderivaten vorliegt. So wird z. B. durch Wasserentziehung aus Acetonylaceton⁵⁾ nicht ein Acetylenderivat, sondern Dimethylfuran gebildet. Nach dieser Analogie ist der Zerfall des Malonsäureesters in folgender Weise zu deuten:



und das sogenannte »Kohlenstoffsuboxyd« ist als das Lacton der β -Hydroxypropinsäure aufzufassen.

Diese Constitution des Körpers steht mit dessen chemischem Verhalten in Uebereinstimmung und erklärt auch dessen Existenz, während eine Verbindung von der von Diels und Wolf angenommenen Structur wegen der starken Lockerung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch die negativen Radicale wohl nicht existenzfähig sein

¹⁾ Diese Berichte 35, 1410 [1902].

²⁾ Amer. chem. Journ. 20, 110.

³⁾ Diese Berichte 11, 1009 [1878].

⁴⁾ Diese Berichte 39, 689 [1906].

⁵⁾ Dietrich und Paal, diese Berichte 20, 1985 [1887].

dürfte¹⁾). Die Nichtbildung eines Anhydrids beim Erhitzen der Malonsäure kann weder als Argument gegen diese Auffassung, noch gegen die Existenzfähigkeit eines solchen ringförmigen Gebildes angesehen werden; denn einerseits wird der Verlauf dieser Zersetzung durch den leichter vor sich gehenden Zerfall der Säure in Essigsäure und Kohlendioxyd bestimmt, und andererseits liegt kein besonderer Widerstand gegen die Bildung von anhydridartigen Ringsystemen jeder Grösse vor²⁾). Es war gerade der glückliche Kunstgriff, den viel beständigeren Ester anzuwenden, welcher die Isolirung des als Dehydrationsderivat des Malonsäureanhydrids anzusehenden Productes ermöglichte.

Tufts College, Mass., U. S. A.

297. H. Bauer und E. Breit: Ueber die Einwirkung von 50-prozentiger Eisessig-Schwefelsäure auf das β -Benzyl- β -styryl-propiophenon und seine Derivate. I.

(Eingegangen am 14. Mai 1906.)

Vor etwas mehr als Jahresfrist hat der Eine von uns in der Absicht, Verbindungen mit drei Aethylenbindungen in conjugirtem System zu erhalten, die Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf Cinnamylacetophenon veröffentlicht³⁾). Er hat das Einwirkungsproduct von Benzylmagnesiumchlorid auf Cinnamylacetophenon als ein »Triphenylhexadienol« und dasjenige von Aethylmagnesiumbromid auf dieses Keton als ein »Diphenylmethylhexadienol« bezeichnet. Die zur selben Zeit von Kohler ausgeführten Untersuchungen über diese Verbindungen haben jedoch ergeben, dass bei dieser Reaction keine Addition des Grignard'schen Reagens an die Carbonylgruppe, sondern an die Aethylenbindung stattfindet⁴⁾), sodass also bei dieser Reaction keine secundären Alkohole, sondern einfach ungesättigte Ketone entstanden sind; demzufolge ist die Bezeichnung Triphenylhexadienol resp. Diphenylmethylhexadienol in die von Kohler gebrauchte Bezeichnung β -Benzyl- β -styrylpropiophenon resp. β -Aethyl- β -styrylpropiophenon zu ändern. Hiermit lässt sich dann auch die von uns schon erwähnte Beobachtung, dass sich bei diesen Verbindungen keine

¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 296—300; diese Berichte 38, 28 und 3221 [1905].

²⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 337 [1899].

³⁾ Diese Berichte 38, 688 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte 38, 1203 [1905].