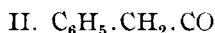
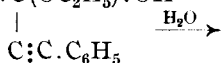
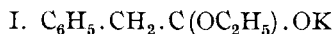
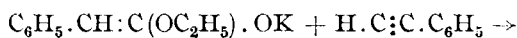


99. Helmuth Scheibler und Abbas Zafer Mahboub: Die Umsetzung von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester. (V. Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen von Monocarbonylverbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Wie G. Merling gefunden hat, lagert sich Acetylen sehr leicht an Natrium-aceton, $\text{CH}_2\text{:C(ONa).CH}_3$, unter Bildung der Natriumverbindung des 3-Methyl-butin-(1)-ols-(3), $\text{CH}_3\text{.C(OH)(CH}_3\text{)C:CH}$, an¹⁾. Es wurde nun versucht, ob eine entsprechende Kondensation auch zwischen den Ester-enolaten und Acetylen zu erzielen ist. Tatsächlich reagieren die Metallverbindungen der einfachen Fettsäure-ester, z. B. Kalium-essigester, Kalium-buttersäureester²⁾, mit Acetylen, doch ließen sich die entstandenen Körper nicht isolieren, auch nicht in Form der Silberverbindungen, die beim 3-Methyl-butin-(1)-ol-(3) zur Reindarstellung gedient hatten; denn hier waren die Silberverbindungen äußerst unbeständig. Dagegen konnte mit Kalium-Phenyl-essigester, der sich zur Untersuchung der Umsetzungen der Ester-enolate in verschiedenen Fällen als besonders gut geeignet erwiesen hatte³⁾, bei Zimmer-Temperatur und unter Atmosphären-Druck keine Einwirkung von Acetylen festgestellt werden. Es wurde daher Phenyl-acetylen an Stelle von Acetylen benutzt, da dieses eine Erhöhung der Reaktions-Temperatur ohne besondere Schwierigkeiten gestattete. Wenn die Umsetzung sich in entsprechender Weise wie zwischen Natrium-aceton und Acetylen vollziehen würde, so wäre mit der Bildung von [Phenyl-acetyl]-phenyl-acetylen (II) zu rechnen gewesen, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



An Stelle dieses Acyl-acetylens entsteht jedoch als Hauptprodukt der Reaktion 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon (VI), und zwar durch doppelte Kondensation je zweier Moleküle der Kaliumverbindung von [Phenyl-acetyl]-phenyl-acetylen (III), die durch Alkohol-Abspaltung aus dem primären Reaktionsprodukt (I) hervorgeht (vergl. die Zusammenstellung der Formeln auf S. 559).

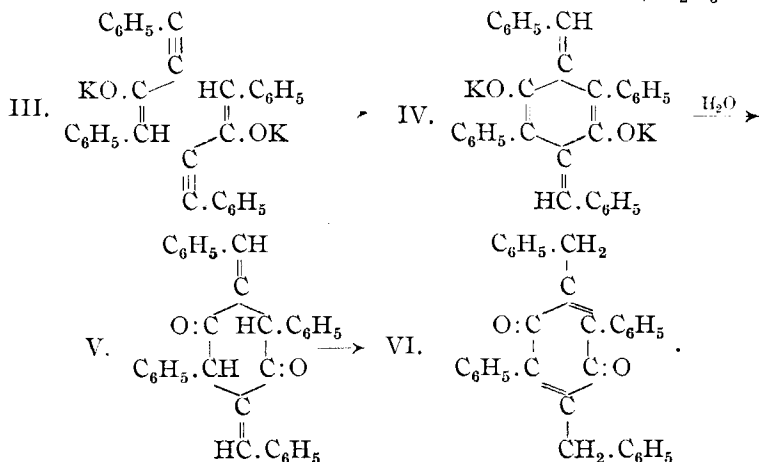
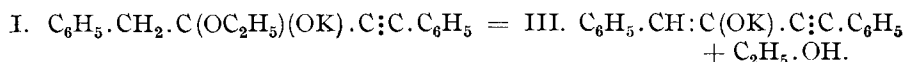
Wird die bei der Kondensation entstandene Kaliumverbindung (IV) nicht mit der wäßrigen Lösung einer Säure, sondern mit trockener Kohlen-säure zersetzt, so tritt zunächst ein farbloser Körper auf, der sich erst nach

¹⁾ Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 280226, 285770, 286920, 288271; vergl. auch H. Scheibler und A. Fischer, B. **55**, 2903 [1922].

²⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. **53**, 388 [1920].

³⁾ H. Scheibler und O. Schmidt, B. **58**, 1189 [1925]; H. Scheibler, E. Marhenkel und D. Bassanoff, B. **58**, 1198 [1925].

einiger Zeit in das gelb gefärbte Chinon umwandelt. Vielleicht liegt hier ein substituiertes Cyclohexan-Dienol (entsprechend IV) oder ein Diketon (V) vor.



Daß die Chinon-Bildung tatsächlich den angenommenen Verlauf nimmt und nicht etwa über ein 1,2-Diketon führt, so wie *p*-Xylochinon aus Diacetyl entsteht⁴⁾, geht daraus hervor, daß Acyl-acetylene bei der durch katalytische Einflüsse bewirkten Wasser-Addition 1,3-Diketone liefern; so läßt sich Benzoyl-phenyl-acetylen leicht in Dibenzoyl-methan und Acetyl-phenyl-acetylen in Benzoyl-aceton überführen⁵⁾.

2,5-Diphenyl-3,6-dibenzyl-1,4-chinon wird von Reduktionsmitteln verhältnismäßig schwer angegriffen, so gelang die Überführung in das Hydrochinon nicht mit schwefliger Säure in wäßriger oder in Eisessig-Lösung; erst die Anwendung von Zinkstaub und Eisessig hatte den gewünschten Erfolg.

In Gegenwart von Natriumäthylat oder alkohol. Kalilauge liefert das Chinon unter Vereinigung zweier Moleküle ein gleichfalls goldgelb gefärbtes Kondensationsprodukt. Es ist daher verständlich, daß der gleiche Körper auch erhalten wurde, als das Einwirkungsprodukt von Phenyl-acetylen auf Kalium-Phenyl-essigester nicht mit einer verd. Säure, sondern mit Wasser zersetzt worden war⁶⁾.

Außer 2,5-Diphenyl-3,6-dibenzyl-1,4-chinon, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$, wurde bei der Einwirkung von Phenyl-acetylen auf das Umsetzungsprodukt von Kalium mit Phenyl-essigester bisweilen noch ein anderer Körper mit der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ erhalten. Es zeigte sich, daß dieser seine Ent-

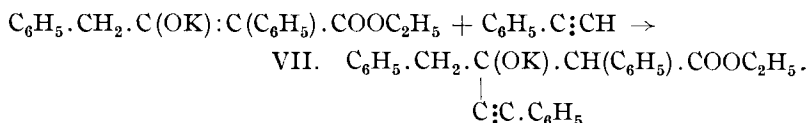
⁴⁾ H. v. Pechmann, B. **21**, 1417 [1888]; H. v. Pechmann und E. Wedekind, B. **28**, 1845 [1895].

⁵⁾ Nef, A. **308**, 277, 279 [1899].

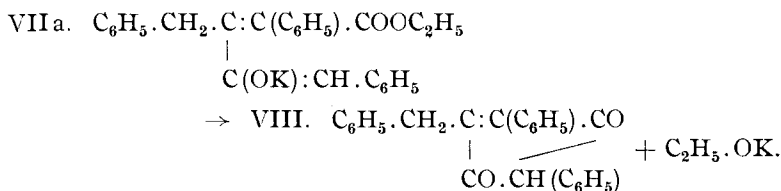
⁶⁾ Über Kondensationsprodukte von Chinonen vergl. L. Rügheimer und M. Hankel, B. **29**, 2180 [1896]. — C. Liebermann und Kliniski, B. **10**, 2177 [1877], **18**, 3193 [1885]. — K. Lagodzinski und M. Mateescu, B. **27**, 958 [1894].

stehung nicht der Wechselwirkung von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester verdankt, sondern daß er ein Umsetzungsprodukt der Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters mit Phenyl-acetylen ist. Wie mehrfach beobachtet⁷⁾, erhält man bei der Darstellung von Kalium-Phenyl-essigester nebenher je nach den Versuchs-Bedingungen noch wechselnde Mengen der Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters. Die Reaktion kann nun so geleitet werden, daß dieses Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Kalium-Phenyl-essigester und 1 Mol. freiem Phenyl-essigester ausschließlich gebildet wird⁸⁾. Bringt man alsdann Phenyl-acetylen zur Einwirkung, so entsteht nur der Körper $C_{24}H_{18}O_2$ und kein 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon.

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion in ihrer ersten Phase folgenden Verlauf nimmt: Zunächst lagert sich Phenyl-acetylen an die Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters an:



Die große Beständigkeit der aus dem Kondensationsprodukt bei der Zersetzung mit Wasser erhaltenen Verbindung, die sich z. B. im Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure kundgibt, wobei Lösung erfolgt, dann aber auf Zusatz von Wasser Abscheidung des unveränderten Körpers, spricht dagegen, daß eine Acetylen-Verbindung (VII) vorliegt. Vielmehr dürfte auch hier, ähnlich wie bei der Bildung von 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon, eine Kondensation unter Aufhebung der Acetylen-Bindung eintreten. Eine der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten, die zu einem Cyclopentan-Derivat von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_2$ führen würde, sei hier angegeben. Die Verbindung soll demnach unter Vorbehalt als 1-Benzyl-2.4-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (VIII) bezeichnet werden:



Beschreibung der Versuche.

2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon (VI).

In einem Kolben von 250 ccm Inhalt wurden 3.9 g metallisches Kalium (1 At.) in Pulverform mit 70 g absol. Äther überschichtet und mit 16.4 g Phenyl-essigester (1 Mol.) portionsweise umgesetzt. Dann wurden 10.2 g Phenyl-acetylen (1 Mol.) auf einmal eingetragen, das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Äther verdampft war, und hierauf 3 Stdn. am Rückflußkühler im Ölbade von 125–130° erhitzt, wobei

⁷⁾ H. Scheibler und O. Schmidt, B. 58, 1191 [1925]; H. Scheibler, E. Markhenkel und D. Bassanoff, B. 58, 1199 [1925].

⁸⁾ vergl. die auf S. 564 folgende Mitteilung.

sich eine dunkelbraune, zähe Masse bildete. Nach dem Erkalten wurde mit kalter verd. Schwefelsäure angesäuert, das entstandene Öl in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und dann mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurden Chloroform und unverändertes Phenyl-acetylen, worin sich das entstandene Reaktionsprodukt leicht auflöst, unter vermindertem Druck abgedampft. Der ölige Rückstand wurde nun in dem gleichen Volumen Chloroform gelöst und mit so viel absol. Alkohol (ca. 35 g) versetzt, bis eine anfängliche Ölabscheidung wieder in Lösung gegangen war. Beim Stehenlassen schied sich nach einiger Zeit das Chinon als eine gelbe Krystallmasse ab, deren Gewicht 3.8 g betrug (17% d. Th.).

Die chloroform-alkoholische Mutterlauge hinterließ nach Entfernung beider Lösungsmittel einen öligen Rückstand, der sich auch unter vermindertem Druck nicht destillieren ließ und sich beim Erwärmen in ein braunschwarzes Harz verwandelte.

Zur Reinigung des rohen Chinons diente absol. Alkohol oder Eisessig, woraus es in gut ausgebildeten, goldgelben Nadeln auskrystallisierte. Es schmilzt bei 156° (korr.).

0.1954 g Sbst. : 0.6232 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.0400 g Sbst. in 0.3692 g Campher: Δ = 10°.

C₃₂H₂₄O₂ (440.20). Ber. C 87.23, H 5.50. — Gef. C 86.98, H 5.52, M.-G. 433.

Das Chinon ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform und wird auch von Äther, wenn auch in geringerer Menge, aufgenommen. In Wasser und Alkohol löst es sich nicht. In Ligroin ist es in der Kälte unlöslich, in der Wärme schwerlöslich. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure tritt unter Rotfärbung Lösung ein, doch nicht ohne Veränderung des Chinons. Gegenüber kochender, verd. Salpetersäure ist es beständig. Es ist geruchlos, nicht sublimierbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und durch schweflige Säure kaum reduzierbar. Die Reduktion zum zugehörigen Hydrochinon gelang dagegen mit Zinkstaub und Eisessig (s. u.).

Das Chinon bildete sich auch, als Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester in Gegenwart von Benzol oder Toluol umgesetzt wurde. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde in diesem Falle unter vermindertem Druck abgedampft, zum Rückstand Äther gegeben und so lange trockne Kohlensäure eingeleitet, bis das Kaliumäthylat als äthylkohlen-saures Kalium ausgefällt worden war. Die ätherische Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Alkohol verrieben. Hierbei schieden sich zunächst farblose Krystalle ab, die sich erst nach einiger Zeit in das gelbe Chinon umwandelten.

2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-hydrochinon.

In einem Kolben von 100 ccm Inhalt wurde 1.1 g 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon in 40 g Eisessig aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine mit 4 g Zinkstaub in kleinen Portionen in Abständen von je 10 Min. versetzt. Die gelbe Farbe des Chinons wurde allmählich heller und war nach 2 1/2—3 Stdn. vollständig verschwunden. Es wurde dann noch etwa 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und noch warm vom unveränderten Zinkstaub abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser versetzt, wobei sich bald eine weiße, zähe Masse abschied, die sich an der Luft allmählich gelblich färbte, weil eine geringe Menge des gebildeten Hydrochinons sich wieder oxydierte.

Das Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen; es wog in trockenem Zustande 0.9 g, entspr. 82% der theoretischen Ausbeute.

Zur Reinigung wurde in absol. Alkohol in der Wärme gelöst. Hierbei färbte sich die Lösung allmählich gelb; sie wurde nach starkem Einengen mit wenig Äther versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Nach mehreren Stunden schied sich das Hydrochinon in farblosen, rosettenförmig angeordneten Nadelchen ab, die bei 111.5° (kor.) schmolzen.

Das Hydrochinon ließ sich gleichfalls aus viel kochendem Äther umkrystallisieren. Auch hier erforderte die Abscheidung längere Zeit. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, Äthyl- und Methylalkohol und nur in der Wärme löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

0.1604 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0362 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₂ (442.20). Ber. C 86.84, H 5.93. Gef. C 86.43, H 6.01.

Kondensation des 2,5-Diphenyl-3,6-dibenzyl-1,4-chinons in Gegenwart von Alkalialkoholat.

In einem Erlenmeyer-Kolben von 100 ccm Inhalt wurde 0.1 g metallisches Natrium in 20 g absol. Äthylalkohol aufgelöst. Zu dieser Lösung gab man 1 g Chinon, wobei eine orangerote Färbung auftrat. Nach zeitweisem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur ging das Chinon im Laufe von 1 Stde. mit roter Farbe in Lösung. Bald schied sich nun ein geringer Teil des Kondensationsproduktes in kleinen, gelben Kryställchen ab, die sich nach 24 Stdn. noch vermehrt hatten. Die abfiltrierten und mit Alkohol ausgewaschenen Krystalle wogen in trockenem Zustande 0.6 g. Zur Reinigung von etwa anhaftendem Natriumäthylat wurden die Krystalle mit wenig Wasser aufgekocht, abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Um den in der Mutterlauge noch enthaltenen Anteil des Kondensationsproduktes zu gewinnen, wurde mit Salzsäure angesäuert und die dabei ausfallende, gelbe, amorphe Masse mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt ließ sich nun pulvern und wurde in gleicher Weise wie das krystallinische gereinigt. Dann wurde es in möglichst wenig siedendem Chloroform, etwa 2 ccm, gelöst, mit 5 ccm absol. Alkohol versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht, um Chloroform zu entfernen. Hierbei schied sich das Kondensationsprodukt bereits in der Hitze in goldgelben, glänzenden Kryställchen ab (0.21 g), die unter dem Mikroskop gut ausgebildete, rhombische Formen zeigten. An Stelle von Alkohol kann man Chloroform auch durch Ligroin verjagen.

Der Körper schmilzt bei 256° (kor.), also beinahe 100° höher als das Chinon. Er ist unlöslich in Äther, Alkohol und in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Chloroform, und löst sich auch in viel kochendem Benzol. Er ist beständig gegenüber kochenden Alkalien und Säuren. In konz. Schwefelsäure löst es sich beim Schütteln nach einiger Zeit mit dunkelroter Farbe auf. Als das Produkt zwecks Acetylierung 5 Stdn. mit Essigsäure-anhydrid gekocht wurde, blieb es unverändert. Nach der Analyse enthält die Substanz 1 Mol. Alkohol in fester Bindung.

0.1830 g Sbst.: 0.5725 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.0320 g Sbst. in 0.3407 g Camphier: Δ = 4.5°.

C₆₆H₅₄O₅ (926.43). Ber. C 85.49, H 5.88. — Gef. C 85.32, H 5.99, M.-G. 835.

Die Kondensation gelingt auch mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge, doch ist die Ausbeute dann schlechter. Die Lösung nimmt in diesem Falle erst eine rote, dann eine schmutzig grüngelbe Farbe an, und es bildet sich zunächst ein unreines, braungelbes

Kondensationsprodukt. Doch läßt sich dieses leicht durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol in der oben angegebenen Weise in das reine, goldgelb gefärbte Produkt überführen.

Diese Verbindung bildet sich auch in geringer Menge bei der Kondensation von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester, wenn nicht, wie bei der Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon angegeben, angesäuert, sondern das mit Äther verriebene Reaktionsgemisch mit wenig Wasser zersetzt wird. Die hierbei entstehende alkohol. Kalilauge bewirkt alsdann die Kondensation des zunächst gebildeten Chinons.

1-Benzyl-2.4-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (VIII).

In einem 300 ccm fassenden Rundkolben wurden 3.9 g Kalium in der üblichen Weise unter Äther mit 16.4 g Phenyl-essigester umgesetzt (d. h. 1 Atom Kalium auf 1 Mol. Ester), dann wurden weitere 16.4 g desselben Esters zugesetzt und so lange erwärmt, bis der ganze Kalium-Phenyl-essigester in Lösung gegangen war, was etwa 1–2 Stdn. dauerte. Diese Lösung enthielt die Kaliumverbindung des α,γ -Diphenyl-acetessigesters. Es wurde dann die berechnete Menge Phenyl-acetylen (10.2 g = 1 Mol.), in 50 g Toluol gelöst, in den Kolben eingetragen. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade vollständig verdampft worden war, wurde das Reaktionsgemisch 6 Stdn. im Ölbade von 120° gekocht. Nach dem Erkalten wurde im Scheidetrichter mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, wobei das Produkt in der Toluol-Schicht suspendiert blieb. Zur Reinigung wurde das noch Verunreinigungen enthaltende Produkt (2 g) in möglichst wenig Benzol in der Hitze gelöst und noch warm mit Petroläther versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweisem Reiben mit einem Glasstab erfolgte Abscheidung rosettenförmig angeordneter Krystallnadelchen.

Um die noch in der Mutterlauge enthaltenen Anteile zu gewinnen, wurde das Toluol unter vermindertem Druck bei 50° völlig vertrieben, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und einen Tag stehen gelassen. Es schied sich dann noch 1.2 g der gleichen Substanz ab. Die Gesamtausbeute betrug 3.2 g oder 9% der Theorie.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 208° (korr.). Sie ist in Äther in der Kälte schwer, beim Kochen auch nur in geringer Menge löslich; leicht löslich ist sie in warmem Alkohol, Benzol und Toluol. Mit alkohol. Natriumalkoholat-Lösung erfolgt Orangefärbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet; hierbei wird das ursprüngliche Produkt zurückgebildet. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Veränderung, denn auch nach 3-wöchigem Stehen in der Kälte fiel er beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

3.349 mg Sbst.: 10.460 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 0.0283 g Sbst. in 0.3069 g Campher: $\Delta = 11^\circ$.

C₂₄H₁₈O₂ (338.14). Ber. C 85.17, H 5.36. Gef. C 85.18, H 5.51, M.-G. 335.

Die Bildung dieses Körpers wurde auch bisweilen bei der Kondensation von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester in Gegenwart von Toluol als Lösungsmittel beobachtet. Er schied sich dann beim Ansäuern des Reaktionsgemisches ab und blieb im Toluol suspendiert. Manchmal erschien er erst nach dem Verdampfen des Toluols auf Zusatz von wenig Äther. Beim Aufbewahren dieser Äther-Lösung schied sich zunächst das Chinon ab. Nachdem dieses abfiltriert und das Filtrat wieder stehen gelassen wurde, erfolgte nach einigen Stunden eine Krystallisation des Cyclopentendions,

die abgetrennt wurde. Aus der letzten ätherischen Mutterlauge schied sich merkwürdigerweise wieder das Chinon ab.

Als fertig gebildeter α, γ -Diphenyl-acetessigester mit Kaliumalkoholat und Phenyl-acetylen unter Toluol in Reaktion gebracht und mit verd. Essigsäure zersetzt wurde, konnte das Cyclopentendion nicht erhalten werden. Nach Abdampfen des Toluols und des Phenyl-acetylens krystallisierte der unveränderte α, γ -Diphenyl-acetessigester wieder aus.

**100. Helmuth Scheibler und Abbas Zafer Mahboub:
Die Einwirkung von Alkalimetallen auf Phenyl-essigester.
(VI. Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen
von Monocarbonylverbindungen.)**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Bei der Einwirkung von Halogen-alkyl- und Halogen-acylverbindungen¹⁾, von Kohlenoxyd²⁾, sowie von Phenyl-acetylen³⁾ auf das in überwiegender Menge aus Kalium-Phenyl-essigester, $C_6H_5.CH:C(OC_2H_5).OK$, bestehende Umsetzungsprodukt einer ätherischen Lösung von Phenyl-essigester mit Kaliumpulver wurden stets neben den erwarteten Verbindungen noch wechselnde Mengen von α, γ -Diphenyl-acetessigester bzw. dessen Derivaten erhalten. Auch Volhard, der Phenyl-essigester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat kondensieren wollte, machte bereits die Beobachtung, „daß Phenyl-essigester leichter mit sich selbst als mit Oxalester reagiert, indem 2 Mol. desselben unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol zu einer dem Acetessigester analogen Verbindung, dem Phenylacet-phenyl-essigester, zusammentreten“⁴⁾.

Es ist anzunehmen, daß sich die Kondensation des Phenyl-essigesters in entsprechender Weise wie die Acetessigester-Synthese abspielt, indem 1 Mol. Ester-Enolat mit einem nicht enolisierten Ester-Molekül in Reaktion tritt. Ein „primäres Reaktionsprodukt“, wie es bei der Essigester-Kondensation beobachtet wurde⁵⁾, wird aber, wie die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, nicht gebildet; vielmehr erfolgt sofort Abspaltung von 1 Mol. Alkohol⁶⁾ unter Bildung der Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters. Ist genügend Kalium vorhanden, so wird der in Freiheit gesetzte Alkohol in Form von Kaliumäthylat gebunden und kann den Kondensationsvorgang nicht störend beeinflussen. Es werden also bei

¹⁾ H. Scheibler, E. Marhenkel und D. Bassanoff, B. **58**, 1198 [1925].

²⁾ H. Scheibler und O. Schmidt, B. **58**, 1189 [1925].

³⁾ H. Scheibler und A. Mahboub, siehe die voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ Volhard, A. **296**, 1 [1897].

⁵⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. **55**, 789 [1922]; H. Scheibler, Z. Ang. **36**, 6 [1923].

⁶⁾ Hierdurch wird es auch verständlich, daß Phenyl-keten-acetal, $C_6H_5.CH:C(OC_2H_5)_2$, nicht in analoger Weise wie Keten-acetal und andere, durch aliphatische Reste substituierte Keten-acetale dargestellt werden kann, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf die primären Reaktionsprodukte der Ester mit Alkalialkylaten. — Vergl. H. Scheibler und H. Ziegner, B. **55**, 792 [1922], sowie eine demnächst erscheinende Abhandlung über Keten-acetale.