

bei denen die Abspaltung von Brom- und Wasserstoff an benachbarten Kohlenstoffatomen von vornherein ausgeschlossen zu sein schien. Eine solche Säure war in der α -Bromphenylelessigsäure voranzusehen, und ich habe daher es unternommen in Gemeinschaft mit S. Wein-zweig die Einwirkung des Silbers auf den α -Bromphenylelessigsäure-ester näher zu studiren. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung wird die folgende Mittheilung nähere Angaben bringen.

Stuttgart, September 1895.

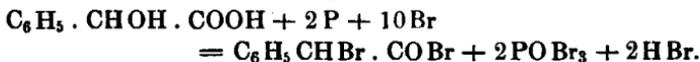
Technische Hochschule, Laboratorium für allg. Chemie.

485. Carl Hell und S. Wein-zweig: Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Im Anschluss an die theoretischen Erwägungen der vorhergehenden Abhandlung theilen wir in Nachfolgendem die Resultate mit, die wir bei der Einwirkung des Silbers auf die Phenylbromessigsäure bezw. deren Aethylester erhalten haben.

Zur Darstellung der Phenylbromessigsäure gingen wir wie Glaser und Radziszewski¹⁾ von der Mandelsäure aus, nur versuchten wir, die Anwendung starker Bromwasserstoffsäure, die ein Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren verlangt, zu umgehen, und mittels Phosphorbromid auf einfacherem Wege und in offenen Gefässen zum Ziel zu gelangen. Da bei der Reaction des Phosphorbromids auf die Mandelsäure zuerst Phenylbromacetyl-bromid sich bildet, so war es möglich, nach Belieben durch Zersetzung des Reactionsproductes durch Wasser die freie Phenylbromessigsäure oder durch Zersetzung mit Alkohol den Ester derselben darzustellen. Zuerst wandten wir die Ingredienzien Mandelsäure, Phosphor und Brom in einem der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss an.



Es zeigte sich jedoch, dass dieses Verhältniss nicht unbedingt nothwendig ist, und dass auch mit einer viel geringeren Phosphor- und Brommenge befriedigende Ausbeuten erhalten werden. Die Reaction selbst führten wir in folgender Weise aus. Die Mandelsäure wurde mit dem Phosphor durch Zusammenreiben möglichst innig gemischt, und die Mischung in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gebracht; am Ausgangsende des Kühlers war ein Absorptions-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 142.

apparat angebracht, um die sich reichlich entwickelnde Bromwasserstoffsäure aufzufangen. Das Brom wurde mittels eines Tropftrichters sehr langsam und vorsichtig zugetropft. Die ersten Tropfen wirkten äusserst heftig ein, sodass eine starke Abkühlung des Kolbens nöthig wurde; nach und nach nahm die Heftigkeit der Reaction ab, und nachdem ungefähr die Hälfte der berechneten Brommenge eingetragen war, war eine Temperaturerhöhung beim Zugeben des Broms kaum mehr zu bemerken, sodass der Rest des Broms in rascherem Tempo zufliessen gelassen werden konnte. Nachdem die gesammte Menge des Broms in den Kolben eingeführt war, erwärmte man denselben so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff nachliess, und versetzte dann zur Ueberführung in den Aethyl-ester das Einwirkungsproduct mit starkem Alkohol. Auch hier ist grosse Vorsicht nöthig, da die Einwirkung anfangs äusserst heftig und unter starker Wärmeentwicklung von Statten geht. Nachdem etwa die dreifache Menge Alkohol hinzugefügt war, wird das Ganze noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, ein Theil des Alkohols abdestillirt und schliesslich aus dem Rückstand durch Wasser ein schweres Oel abgeschieden, aus dem durch Destillation im Wasserdampfstrom der reinere Phenylbromessigester als ein schweres, schwach gelblich gefärbtes, anfangs angenehm, später stark riechendes und die Augen zu Thränen reizendes Oel überging.

Da die Ausbeute an dem Phenylbromessigester viel zu wünschen übrig liess, und in der Regel 50 pCt. der theoretischen nicht überstieg, so haben wir uns bemüht, theils durch Abänderung der Verhältnisse zwischen Mandelsäure, Brom und Phosphor, theils durch vorhergehende Reindarstellung des Bromphosphors die Ausbeute günstiger zu gestalten. Da bei der anfänglichen Heftigkeit der Reaction ein Theil des Phosphors zur Entzündung gelangen kann, so ist es zweckmässig, den Kolben vorher mit trockenem Kohlensäuregas anzufüllen, bezw. durch Hindurchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes während des Eintragens des Broms die Luft möglichst auszuschliessen.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, durch Zusammenbringen von Brom und Phosphor die nöthige Menge Bromphosphor zuerst darzustellen und dann erst mit der Mandelsäure in Berührung zu bringen. Die Einwirkung auf die Mandelsäure geht dann auch am Anfang viel weniger energisch vor sich, sodass man grössere Quantitäten auf einmal in Reaction bringen kann, wodurch sich neben einer besseren Ausbeute ein erheblicher Zeitgewinn herausstellt.

Um zu erfahren, ob auch die angewandten Mengen von Brom und Phosphor einen merklichen Einfluss auf die Reaction ausüben, und ob nicht schon ein Theil der bei der Reaction frei werdenden Bromwasserstoffsäure auf die Mandelsäure unter Bildung von Phenyl-

bromessigsäure einwirkt, sodass schon mit einer viel geringeren Menge Brom und Phosphor ein günstiges Resultat erreicht werden kann, haben wir vergleichende Versuche angestellt, bei denen nur die Hälfte resp. der vierte und achte Theil der von der obigen Gleichung geforderten Brom- und Phosphormenge zur Anwendung kamen. In einer Reihe von Versuchen wurden 15 g, bei einer anderen 25 bis 30 g Mandelsäure angewandt. Das Ergebniss dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Anzahl der Versuche	Menge der Mandelsäure in Gramm	Menge des Phenylbromessigesters in Gramm	theoretische Ausbeute in Procenten	sonstige Versuchsbedingungen	Auf 1 Mol. Mandelsäure 2 P und 10 Br
1	15	12	50	Luftzutritt	} Auf 1 Mol. Mandelsäure 2 P und 10 Br
2	15	15	62	»	
4	30	19.3	40	»	
2	15	15.5	64	} vorher mit Kohlensäure gefällt	
2	25	22.5	56	»	
2	25	23.5	58	PBr ₅ vorher dargestellt	
1	15	14	58	die Hälfte PBr ₅	
1	15	13.5	57	ein Viertel »	
1	25	10	50	die Hälfte »	
1	25	9.5	47	ein Viertel »	
1	25	9	44	ein Achtel »	

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, übt die Verringerung der Brom- und Phosphormenge keinen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute an Phenylbromessigester aus, während eine Vermehrung der absoluten Menge der Ingredienzien die Ausbeute oft erheblich verringert. Immer wenn die Menge der in Arbeit genommenen Mandelsäure 15 g überstieg, konnte eine Abnahme der procentischen Ausbeute nachgewiesen werden.

Die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen und durch Destillation im Wasserdampfstrom vorläufig gereinigten Phenylbromessigsäureestermengen wurden nun vereinigt und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. In kleinen Quantitäten liess sich derselbe auch unter gewöhnlichem Luftdruck anscheinend ohne Zersetzung zwischen 250 und 255° überdestilliren; bei Anwendung grösserer Mengen trat jedoch stets merkliche Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Bei einem Vacuum von 25 mm Druck liessen sich jedoch auch grössere Mengen ohne jegliche Zersetzung destilliren, wobei der Siedepunkt ziemlich constant bei 175° lag. Bei der Destillation mittels Wasserdämpfen hinterblieb im Kolben eine zähe, nicht krystallisirende und auch nicht mehr flüchtige Masse, welche einen ziemlich höheren Bromgehalt (48.09 pCt. Brom) besass

und vermuthlich aus dem Ester einer höher bromirten Phenyllessigsäure bestand: Dibromphenyllessigester verlangt 49.69 pCt. Brom.

Der durch Destillation im Vacuum gereinigte Phenylbromessigsäureäthylester stellt eine ganz farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht $d_{\frac{20}{4}} = 1.4153$.

Zwei Brombestimmungen ergaben:

32.56 und 32.70 pCt. $C_{10}H_{11}BrO_2$ verlangt 32.9 pCt. Br.

Bringt man das durch Einwirkung von Bromphosphor auf Mandelsäure erhaltene Product statt mit Alkohol mit Wasser zusammen, so lässt sich hierbei ebenso leicht die freie Phenylbromessigsäure erhalten, nur ist es hier wegen der Heftigkeit der Reaction angezeigt, das Reactionsproduct in kleinen Portionen in das Wasser einzutragen und nicht umgekehrt zu verfahren. Die Phenylbromessigsäure scheidet sich dabei zunächst als schweres Oel ab, das aber bald beim Stehen krystallinisch erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff die Säure vom constanten Schmelzpunkt 83° lieferte.

Die Einwirkung des durch Reduction von Chlorsilber mit Eisenabfällen dargestellten, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure gereinigten und gut getrockneten Silbers auf den Phenylbromessigester beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie sich an der eintretenden Temperaturerhöhung und Färbung des Silbers leicht wahrnehmen liess. Zur Beschleunigung der Reaction wurde jedoch das Kölbchen mit seinem Inhalt noch 6—8 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf $170-180^{\circ}$ erhitzt. Das Auftreten von niedriger siedenden Körpern konnte nicht beobachtet werden, dagegen färbte sich der Inhalt dunkelbraun und erstarrte nach dem Erkalten zu einer compacten Masse, welche zur Trennung von dem Bromsilber einer erschöpfenden Extraction mit Aether unterworfen wurde. Nachdem ein Theil des Aethers abdestillirt war, konnte durch Hinzugeben einiger Krystalle, die man vorher durch Verdunsten der ätherischen Lösung auf einem Uhrglas erhalten hatte, eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages herbeigeführt werden, welcher durch Abfiltriren getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, glanzlosen Nadeln erhalten werden konnte, die constant bei 136° schmolzen, bei der Analyse der Zusammensetzung eines Diphenylbernsteinsäureesters, $C_{20}H_{22}O_4$,

Procente: C	73.35,	73.27	statt	Procente: C	73.62,
» H	6.50,	6.87		H	6.74,

entsprachen, und ihrem Schmelzpunkt, äusserem Aussehen u. s. w. nach vollständig dem von Reimer¹⁾ aus der β -Dibenzyldicarbonsäure dargestellten Ester entsprechen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1804.

Nach Abscheidung dieses Esters liess sich aus dem ätherischen Filtrat durch weiteres Verdunsten des Lösungsmittels ein zweiter Ester gewinnen, welcher in seinem Aussehen, seinen Löslichkeitsverhältnissen und seinem Schmelzpunkt nicht unwesentlich von dem vorherigen abwich und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkt von 84° erhalten werden konnte. Seine Analyse ergab auch wieder die Zusammensetzung eines Diphenylbernsteinsäureesters.

Procente: C	73.51 und 73.39	73.62.
» H	6.54 » 6.57	statt 6.74.

Seine Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, welche Reimer durch Esterification seiner α -Dibenzylcarbonsäure erhalten hatte.

Nachdem die beiden krystallisirten Ester aus der Aetherlösung sich abgeschieden hatten, hinterblieb beim weiteren Verdunsten der ätherischen Mutterlauge schliesslich noch eine dickflüssige, braun gefärbte Masse, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallisirte und aus welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen unverändert gebliebener Phenylbromessigester abdestillirt werden konnte, während nur noch ein geringer, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Theil zurückblieb. Derselbe bildet eine zähe Masse, die auch nach langem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte und auch beim Verseifen mit alkoholischem Kali eine nicht krystallisirende ölige Säure lieferte. Wir haben versucht, durch Darstellung eines Silbersalzes noch weiteren Einblick in die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erhalten, jedoch ohne nennenswerthen Erfolg. Das Silbersalz fällt in Form schmutziger, unlöslicher Flocken aus, welche beim Glühen 38.24 und 39.37 pCt. Silber hinterliessen, während diphenylbernsteinsäures Silber 44.6 pCt. Silber verlangt.

Abgesehen von dieser übrigens nur in geringer Menge entstehenden, einer weiteren Reinigung unzugänglichen Substanz verläuft die Einwirkung des Silbers auf den Phenylbromessigsäureäthylester im Wesentlichen glatt unter Bildung der zwei isomeren Diphenylbernsteinsäureester.

Zur weiteren Charakterisirung und Identificirung der entstandenen Producte haben wir noch die Verseifung dieser Ester ausgeführt und stiessen hierbei auf eigenartige interessante Verhältnisse.

Wie schon erwähnt stimmte der eine in Alkohol leichter lösliche, bei 84° schmelzende Ester in seinem Verhalten mit dem von Reimer¹⁾ durch Esterification der von Franchimont²⁾ mittels Cyankalium aus Phenylbromessigsäure und von dem Erstgenannten durch Reduction des Stilbendicarbonsäureanhydrids erhaltenen α -Dibenzylcarbonsäure

¹⁾ Diese Berichte 14, 1804.

²⁾ Diese Berichte 5, 1048.

erhaltenen Ester, der in Alkohol schwerer lösliche bei 136° schmelzende dagegen mit dem von Reimer¹⁾ aus der β -Dibenzylidicarbonsäure gewonnenen Ester überein. Man hätte daher erwarten sollen, dass bei der Verseifung des bei 84° schmelzenden Esters die bei 183° schmelzende α -Dibenzylidicarbonsäure, bei der Verseifung des bei 136° schmelzenden Esters die bei 229° schmelzende β -Dibenzylidicarbonsäure entstehen soll. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Verseifung des bei 84° schmelzenden Esters.

Die Verseifung des Esters vom Schmp. 84° ging ohne Schwierigkeit von statten. Bei Anwendung von etwa der doppelten Menge alkoholischen Kalis, als zur Verseifung nothwendig war, trat schon nach kurzer Zeit die Abscheidung des in dem Alkohol unlöslichen Kalisalzes der neuen Säure ein, das abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die durch Schwefelsäure daraus abgeschiedene Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete so farblose dicke Prismen, die noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt zuerst bei 183° , wird dann wieder fest, um gegen 222° sich wieder zu verflüssigen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther. Sie stimmt in ihrem Verhalten vollständig überein mit der α -Diphenylbernsteinsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_4 + H_2O$.

Procente: C 66.67, H 5.55.

Gef. » » 66.23, » 5.71.

Wir haben auch noch einige Salze dieser Säure dargestellt und näher untersucht. Das Baryumsalz wird aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes durch Chlorbaryum als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, der im lufttrockenen Zustand noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser einschliesst, das er jedoch schon beim Stehen über Schwefelsäure vollständig verliert. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab: 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0.098 Thle. Salz²⁾. Baryumgehalt: gef. 33.56, ber. 33.82 pCt. Ba. Das Zinksalz lässt sich auf analoge Weise als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der lufttrocken noch etwas Wasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) enthält, das jedoch über Schwefelsäure entweicht. Löslichkeit: 100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 0.046 Thle. Salz. Zinkgehalt: gef. 19.28, ber. 19.51 pCt. Zn.

Verseifung des bei 136° schmelzenden Esters.

Man hätte nun erwarten sollen, dass aus dem bei 136° schmelzenden Ester die bei 229° schmelzende β -Dibenzylidicarbonsäure er-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1804.

²⁾ R. Anschütz und Bendix (Ann. d. Chem. 259, 69) fanden als Krystallwassergehalt 2 Mol., als Löslichkeit 1 g in 312 ccm H_2O .

halten wird, allein es zeigte sich, dass hierbei auch die α -Dibenzyl-dicarbonssäure resultirte. Die Verseifung lässt sich auch hier ohne nennenswerthe Schwierigkeit ausführen. Schon nach zweistündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali hatte sich eine erhebliche Menge des Kalisalzes krystallinisch ausgeschieden und nach 4—5 Stunden konnte die Verseifung, da keine Zunahme der Salzabscheidung mehr erfolgte, als beendet angesehen werden.

Das angeschiedene Kaliumsalz zeigte bezüglich der Löslichkeit und Aussehen keinen Unterschied von dem Salze der α -Säure. Auch das Baryumsalz zeigte die grösste Uebereinstimmung mit dem beschriebenen Salz der α -Säure, es war namentlich in Wasser nahezu unlöslich, während nach Reimer das Baryumsalz der β -Säure in Wasser löslich sein soll. Die aus diesen Salzen abgeschiedene freie Säure erwies sich als völlig identisch mit der α -Dibenzyl-dicarbonssäure, sie bildete aus Wasser krystallisirt dicke farblose Prismen, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösten, bei 183° schmolzen, dann wieder erstarrten und gegen 222° aufs Neue schmolzen. Der aus dieser Säure durch Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol gewonnene Ester zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 84° und nicht mehr 136° wie vor der Verseifung.

Um festzustellen, ob die α -Säure das einzige Product der Verseifung ist, wurde das Ammonsalz der gesammten durch Zersetzung der verseiften Masse mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnenen Säure mit Chlorbaryum versetzt, das ausgeschiedene unlösliche Baryumsalz abfiltrirt, das Filtrat wieder mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand, so dass sich hieraus die Abwesenheit einer zweiten Säure, besonders der ein leichter lösliches Baryumsalz gebenden β -Diphenylbernsteinsäure, ergibt.

Wir konnten uns diese eigenthümlichen Verhältnisse, dass beim Verseifen zweier in ihren Schmelzpunkten und im Aussehen so verschiedener Ester eine und dieselbe Dicarbonssäure gebildet werde, anfänglich nicht recht erklären, und fassten zunächst die Möglichkeit ins Auge, ob der bei 136° schmelzende Ester nicht etwa der saure Ester der α -Dibenzyl-dicarbonssäure wäre, dessen Schmelzpunkt nach Franchimont bei 140° , also sehr nahe dem von uns beobachteten 136° liegen soll. Allein diese Möglichkeit erschien ausgeschlossen, nachdem sich bei unseren Versuchen herausstellte, dass die bei 136° schmelzende Verbindung weder in Ammoniak noch in Sodalösung löslich war, und auch die Elementaranalyse, wie schon oben mitgetheilt, zu der Formel eines neutralen Esters der Diphenylbernsteinsäure sehr gut gestimmt hatte, zu der Formel eines sauren Esters dagegen viel schlechter stimmen würde.

Es muss daher als zweifellos angenommen werden, dass die bei 136° schmelzende Verbindung zwar dem β -Diphenylbernsteinsäureester entspricht, dass aber bei der Verseifung die β -Diphenylbernsteinsäure durch das überschüssige Alkali eine Umwandlung in die isomere α -Säure erfährt. Die Annahme erscheint um so zulässiger als schon von Reimer beobachtet wurde, dass die β -Säure beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° in die α -Säure umgewandelt wird.

Andererseits hatte Reimer die Beobachtung gemacht, dass die freie α -Säure beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure auf 200° in die β -Säure übergeführt werden kann.

Es schien daher von Interesse die Verseifung der beiden Ester mittels starker Bromwasserstoffsäure zu bewerkstelligen, weil man auf diese Weise eher hoffen konnte, zur freien β -Diphenylbernsteinsäure zu gelangen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Ester der β -Säure mit etwa dem 4fachen Volumen einer Bromwasserstoffsäure von 1.67 spec. Gewicht in Röhren eingeschmolzen und, da beim Erhitzen im Wasserbade noch keine Einwirkung stattfand, auf 120—130° erhitzt. Bei dieser Temperatur war nach einigen Stunden die Verseifung grösstentheils eingetreten, und der Röhreninhalt löste sich, nachdem durch Auswaschen mit Wasser die Bromwasserstoffsäure beseitigt war, bis auf einen kleinen Rückstand in verdünntem Ammoniak auf.

Aus der Ammonsalzlösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure die organische Säure als gelatinöser Niederschlag aus, der sich schon durch sein Aussehen als verschieden von der stets krystallinisch ausfallenden α -Säure erwies. Die Säure wurde hierauf zur weiteren Reinigung in das Baryumsalz verwandelt, welches in Wasser löslich war, wie es das der β -Säure sein sollte. Die aus dem Baryumsalz wieder abgeschiedene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure stellte sich in der Form kleiner Nadeln dar und schmolz constant bei 229°. Die Zusammensetzung war die einer Diphenylbernsteinsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$.

Procente: C 71.11, H 5.18.

Gef. » » 70.72, 71.39, » 5.35, 5.00.

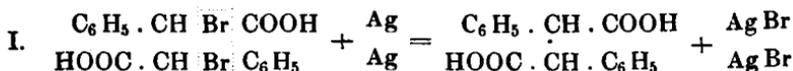
In derselben Weise wurde nun auch die Verseifung des bei 84° schmelzenden Esters der α -Diphenylbernsteinsäure vorgenommen. Auch hier erwies sich die Temperatur des Wasserbades als unzureichend für die Zersetzung, aber auch bei 120—130° blieb die Reaction noch sehr unvollständig, eine merkliche Einwirkung trat erst bei 150—160° ein. Der Röhreninhalt wurde in derselben Weise behandelt und lieferte genau dieselbe Säure wie der β -Ester, die bei 229° schmelzende β -Diphenylbernsteinsäure. Das Auftreten von α -Diphenylbern-

steinsäure war nicht nachzuweisen, die Umwandlung durch die Bromwasserstoffsäure war eine vollkommene¹⁾.

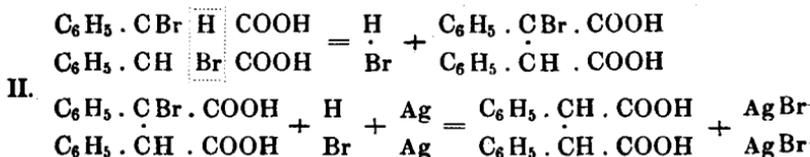
Durch die vorstehende Untersuchung ergibt sich, dass ähnlich wie bei allen bis jetzt studirten Einwirkungen des fein vertheilten Silbers auf α -halogenirte Säureester, die Ester zweier isomerer Diphenylbernsteinsäuren gebildet werden, welche gegenseitig in einander umgewandelt werden können.

Aber während bei den früheren Versuchen mit den halogenirten Fettsäureestern die Reaction sich stets dadurch complicirte, dass neben den isomeren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in zum Theil oft überwiegender Menge die Ester einer ungesättigten Säure der Acrylsäurereihe bezw. deren Polymerisationsproducte und wieder zurückgebildeter Fettsäuren auftreten, sind bei der Phenylbromessigsäure derartige Nebenproducte entweder gar nicht oder jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge aufzufinden.

Die Reaction verläuft hier fast ausschliesslich entweder nach dem Schema



oder nach dem gleichfalls möglichen Schema



Wie bei der Constitution der Phenylbromessigsäure zu erwarten war, hat dagegen die Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen in einem und demselben Molekül gar nicht stattgefunden, d. h. nicht stattfinden können, und damit im Zusammenhang ist auch das Auftreten von reducirter Phenylessigsäure unterblieben. Auch die Möglichkeit, welche in der vorhergehenden Abhandlung discutirt wurde, dass eine Abspaltung von Brom und Wasserstoff, die sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, bezw. eine doppelte Abspaltung von Bromwasserstoff aus zwei Molekülen in der dem obigen Schema II entsprechenden Weise und Zusammen-

¹⁾ Die hier mitgetheilten Resultate sind schon im Jahre 1889/90 gefunden und in einer der Universität Bern 1890 vorgelegten Inaugural-Dissertation ausführlich mitgetheilt worden. Inzwischen erschienen die interessanten Untersuchungen von Anschütz und Bendix über die beiden Diphenylbernsteinsäuren in den Annalen 259, 61. Ich habe daher die Untersuchung der beiden Säuren nicht weiter verfolgt, obgleich das Studium ihrer Umwandlungsbedingungen manche interessanten Gesichtspunkte dargeboten hätte. C. H.

treten der frei gewordenen Säurereste zu einer ungesättigten Dicarbonsäure scheint angesichts der Unmöglichkeit, unter den Producten der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigsäureester Stilbendicarbonsäure oder das Diphenylmaleinsäureanhydrid aufzufinden, gleichfalls ausgeschlossen zu sein.

Unter allen Umständen bestätigen aber die bei der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigester erhaltenen Resultate, die in der vorhergehenden Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass die bei den gebromten Säuren der aliphatischen Reihe beobachtete Bildung von Acrylsäurehomologen nichts zur Entstehung der Dicarbonsäuren beitragen kann, und dass daher auch die von V. Meyer und Auwers gemachten Voraussetzungen in Bezug auf die Bildung von Trimethylglutarsäure bei der Einwirkung von Silber auf α -Monobromisobuttersäure nicht ganz zutreffend sein werden.

Stuttgart, September 1895.

Technische Hochschule, Laborat. für allgem. Chemie.

486. A. Pinner: Ueber die Existenz der aus der Blausäure entstehenden Imidoäther.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Nef: Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In der letzten seiner ausführlichen Abhandlungen über das zweiwerthige Kohlenstoffatom beschreibt Hr. J. U. Nef¹⁾ auch eine Wiederholung meiner Angaben über Darstellung des salzsauren Form-

imidoäthers, $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$, und stellt die Behauptung auf,

»salzsaures Formimidoäthyl existirt nicht«. Vielmehr soll das von mir erhaltene Salz ein Gemisch von nicht weniger als fünf Salzen sein, obwohl, wie er selbst hervorhebt, die Krystalle durchsichtige lange Nadeln sind: »sie machen alle den Eindruck eines vollkommen homogenen Körpers«. Es müssen also recht zwingende Gründe sein, welche Hrn. Nef zu seiner so zweifelfrei aufgestellten Behauptung, dass diese so homogen aussehenden Krystalle ein Gemenge von fünf Substanzen darstellen, geführt haben. Aber schon wenn man die Abhandlung etwas sorgfältig durchliest, ist man erstaunt über die schwachen Stützen, welche er für seine Behauptung beizubringen vermag. Wer aber den Chemismus der Bildung der Imido-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 328.