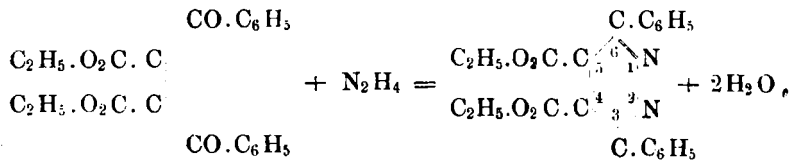


sungsmitteln in eine höher schmelzende Substanz von der gleichen Zusammensetzung überzuführen. Eine tiefer greifende Veränderung konnte hierbei nicht stattgefunden haben, da beide Ester durch Reduction in den Knorr'schen β -Dibenzoylbernsteinsäureester¹ übergehen. Den beiden Dibenzoyläthylendicarbonsäureestern müssen daher die beiden vorstehend angeführten Formeln I und II zugeschrieben werden.

Die Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln dem einen oder dem anderen Ester zukommt, ergab sich aus Versuchen, die Diketonnatur der beiden Körper festzustellen. Während die gebräuchlichen Ketonreagentien — Phenylhydrazin und Hydroxylamin — mit den Estern in wenig glatter Weise reagirten, sodass die Darstellung eines Dihydrazons und Dioxims misslang, führte die Anwendung von Hydrazinhydrat zum Ziel.

Die Einwirkung des Letzteren auf die beiden Ester führt zum 3.6-Diphenylpyridazin-4.5-dicarbonsäureester, vollzieht sich aber, je nach Wahl des Esters, mit sehr ungleicher Leichtigkeit. Während die von Härtel und dem Einen von uns als Dibenzoylfumarsäureester bezeichnete Substanz eine sehr gute Ausbeute an Pyridazinderivat ergibt, geht die Reaction bei dem durch Umlagerung entstandenen Ester nur träge und mit geringer Ausbeute vor sich.

Die maleinoide Form des Esters (Formel I, s. o.) stellt nun entschieden für die bei Einwirkung des Hydrazinhydrates stattfindende Ringschliessung die begünstigte Configuration dar:



während der Entstehung des Pyridazinringes aus dem fumaroiden Ester erst eine Umlagerung in die maleinoide Form vorangehen muss, die aber unter den gewählten Versuchsbedingungen nur zum geringen Theil eintritt und daher auch nur zu einer partiellen Umwandlung in den Pyridazinester führt.

Demnach kommt dem von Härtel und dem Einen von uns beschriebenen Ester (fälschlich als Dibenzoylfumarsäureester bezeichnet) die Formel I des Dibenzoylmaleinsäureesters (*cis*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureesters) zu. Der aus diesem durch Umlagerung entstandene Körper ist der wirkliche Dibenzoylfumarsäureester (*trans*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester, Formel II).

¹) Ann. d. Chem. 293, 74.

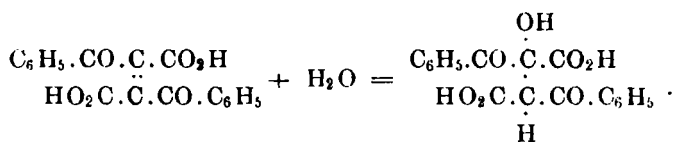
Durch Verseifung der beiden Ester hofften wir zu den entsprechenden freien Dicarbonsäuren zu gelangen.

Behandelt man Dibenzoylmaleinsäureester bei Zimmertemperatur mit alkoholischem Kali, so scheidet sich ein Salz aus, das der Hauptsache nach aus dibenzoylmaleinsäurem Kalium besteht, da das daraus dargestellte Silbersalz durch Behandlung mit Jodäthyl ein Gemisch giebt, das überwiegend aus dem ursprünglichen Ester neben wenig fumaroidem Ester besteht.

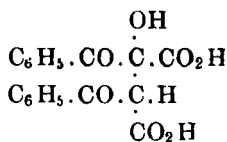
Wird das vorstehend erwähnte Kaliumsalz in Wasser gelöst und angesäuert, so fällt eine ölige Säure aus, die nach kurzer Zeit krystallinisch wird und hierbei in die schon von Härtel und dem Einen von uns beschriebene Dibenzoyläpfelsäure (l. c.) übergeht. Die ölig ausfallende Säure ist voraussichtlich Dibenzoylmaleinsäure, welche wir aber ihrer leichten Veränderlichkeit wegen bis jetzt nicht in reiner Form zu isoliren vermochten. Aus den Mutterlaugen von dem durch Verseifung des Esters erhaltenen dibenzoylmaleinsäuren Kalium krystallisirt nach einiger Zeit ein von diesem verschiedenes Salz aus, das beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung sofort eine Fällung von Dibenzoyläpfelsäure gab. Dasselbe Salz entsteht mit fast quantitativer Ausbeute durch Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters und ist dibenzoylfumarsäures Kalium, da es über das Silbersalz bei Behandlung mit Aethyljodid wieder in den reinen Dibenzoylfumarsäureester zurückgeführt werden kann.

Wie erwähnt, liefert dibenzoylfumarsäures Kalium beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung sofort Dibenzoyläpfelsäure.

Die freie Dibenzoylfumarsäure ist daher bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig, sondern addirt sofort die Elemente des Wassers.



Ob der Dibenzoyläpfelsäure obige Raum-Formel oder die aus dieser durch nachträgliche Umlagerung entstehende, begünstigtere Configuration:

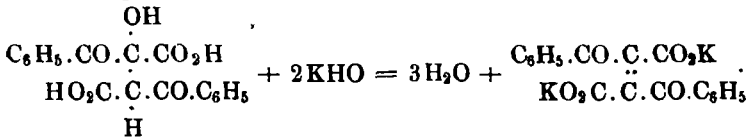


zugeschrieben werden muss, lässt sich nicht sicher entscheiden. Da die Säure beim Erhitzen und bei Gegenwart von Alkali (s. u.) leicht Wasser abspaltet, scheint uns die erstere Formel mehr Wahrschein-

lichkeit zu besitzen, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass sich aus dem Verhalten der Salze nicht mit Sicherheit auch auf die Configuration der freien Säure schliessen lässt.

Während sich Dibenzoyl-Fumar- und -Malein-Säure nur in ihren Estern und Salzen beständig erweisen, existirt umgekehrt die Dibenzoyl-äpfelsäure nur in freiem Zustande.

Beim Versuche, dibenzoyläpfelsaures Kalium darzustellen, resultirte das schon erwähnte Kaliumsalz der Dibenzoylfumarsäure, das durch Ueberführung in den Ester identificirt werden konnte.



Der so leichte Uebergang der Dibenzoyläpfelsäure in dibenzoylfumarsaures Salz legte die Frage nahe, ob die Säure nicht als Dibenzoylfumarsäure mit 1 Mol. Krystallwasser aufzufassen sei. Ihr Verhalten in der Wärme spricht jedoch gegen diese Annahme, denn es gelingt nicht, das Wasser ohne tiefer greifende Zersetzung der Säure (Kohlensäure-Abspaltung, vgl. die folg. Mitthlg.) zu entfernen.

Dibenzoylmaleinsäureester (*cis*-Dibenzoyläthylendicarbon-
säureester), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

Darstellung und Eigenschaften dieses Esters sind in der eingangs erwähnten Mittheilung F. Härtel's und des Einen von uns beschrieben worden.

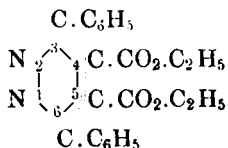
Beim Umkrystallisiren des Esters ist längeres Erhitzen der Lösungen über 70° zu vermeiden, da hierbei partielle Umlagerung in die *trans*-Form vor sich geht.

Die Ausbeute an Ester konnte bis auf 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Dibenzoylbernsteinsäureesters gesteigert werden.

Dibenzoylmaleinsäureester zeigt eine sehr charakteristische Farbenreaction. Uebergiesst man eine geringe Menge desselben mit concentrirter Schwefelsäure, so löst er sich darin mit orangegelber Farbe. Erwärmt man vorsichtig, so wird die Lösung erst dunkelgrün, dann tiefblau und schliesslich unter vorübergehender Aufhellung schön kirschroth. Erhitzt man weiter, so findet unter Zersetzung Braunfärbung statt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwinden die Färbungen.

Die blaue und grüne Zwischenfarbe tritt nur beim reinen Ester auf. Die Lösung eines Gemisches aus gleichen Theilen *cis*- und *trans*-Ester in concentrirter Schwefelsäure geht beim Erwärmen von orangegelb direct in rothviolett über.

3-6-Diphenylpyridazin-4-5-dicarbonsäureester,



Dibenzoylmaleinsäureester wurde in Eisessig gelöst, 50-procentiges Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss eingetragen und die gelbe Lösung ungefähr 10 Minuten rückfliessend gekocht. Auf Wasserzusatz fällt die neue Verbindung als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches durch Krystallisation aus Alkohol in langen, farblosen, flachen Nadeln oder länglichen Blättchen vom Schmp. 127—128° erhalten wird. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Essigester, Aether und Benzol.

Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

0.1913 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.095 g H₂O. — 0.207 g Sbst.: 14 ccm N (13°, 720 mm). — 0.1941 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 721 mm). — 0.2401 g Sbst.: 16 ccm N (11°, 726 mm).

C₂₂H₂₀N₂O₄. Ber. C 70.21, H 5.31, N 7.45.

Gef. » 70.21, » 5.52, » 7.56, 7.65, 7.58.

Auch durch Erhitzen des Dibenzoylmaleinsäureesters mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf 100° im Einschmelzrohr wurde das Pyridazinderivat in guter Ausbeute erhalten.

Die Einwirkung des Hydrazins auf den Ester vollzieht sich übrigens, wenn auch langsamer, schon bei Zimmertemperatur, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit salzsaurem Hydrazin und Natriumacetat versetzt. Bei Anwendung kleiner Mengen ist die Reaction nach 24 Stunden beendigt.

Diphenylpyridazindicarbonsäure, (C₆H₅)₂C₄N₂(CO₂H)₂.

Der Pyridazinester wurde in Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge alkoholisches Kali (2½ Mol.) hinzugegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade verwandelte sich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei des sich in feinen, weissen Nadeln abscheidenden Kaliumsalzes der Diphenylpyridazindicarbonsäure, das durch Filtriren und Waschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge getrennt wurde. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt die Säure beim Ansäuern krystallinisch aus. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, langen Nadeln, die 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten, den sie schon beim Liegen an der Luft theilweise, rasch und vollständig beim Erhitzen auf 100° abgeben.

0.5567 g Sbst.: 0.123 g Trockenverlust.

C₁₅H₁₂N₂O₄ + 2 C₂H₅.OH. Ber. C₂H₅.OH 22.25. Gef. C₂H₅.OH 22.09.

Die alkoholfreie Säure ist schwach gelblich gefärbt, leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und schmilzt bei 202° unter Zersetzung.

0.2051 g Sbst.: 0.5096 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 732 mm).

C₁₈H₁₂N₂O₄. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.

Gef. » 67.76, » 3.86, » 8.83.

Das Kaliumsalz C₁₈H₁₀N₂O₄K₂, wurde sowohl durch Verseifung des Esters, als auch aus der freien Säure mit alkoholischem Kali dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert daraus auf Zusatz von Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln.

0.2817 g Sbst.: 0.1181 g K₂SO₄.

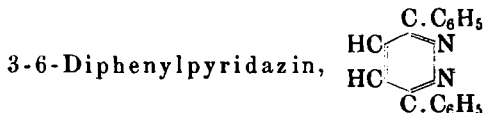
C₁₈H₁₀N₂O₄K₂. Ber. K 19.69. Gef. K 20.01.

Silbersalz, C₁₈H₁₀N₂O₄Ag₂. Durch Umsetzung des K-Salzes mit Silbernitrat in wässriger Lösung dargestellt, wird es in Form eines weissen, in Wasser sehr schwer löslichen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlages erhalten, der nicht sehr lichtbeständig ist.

0.4829 g Sbst.: 0.2578 g AgCl.

C₁₈H₁₀N₂O₄Ag₂. Ber. Ag 40.44. Gef. Ag 40.17.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfersulfat nach kurzer Zeit einen aus feinen, hellblauen Nadelchen zusammengesetzten Niederschlag. Zusatz von Eisenchlorid erzeugt eine gelbbraune, amorphe Fällung; Kobaltnitrat bewirkt erst nach einiger Zeit Abscheidung von langen, glänzenden, hellrosa gefärbten Nadeln.



Wird Diphenylpyridazindicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie sich z. Th. in Diphenylpyridazin und Kohlensäure. Die Ausbeute an freier Base lässt jedoch zu wünschen übrig. Weit glatter vollzieht sich die Spaltung bei 8 — 10-stündigem Erhitzen der Säure mit der 10-fachen Menge 5-procentiger Salzsäure im zugeschnittenen Rohr ¹⁾. Das Diphenylpyridazin ist als Chlorhydrat in der dunkelgefärbten Flüssigkeit enthalten und wird durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so die Base in farblosen, perlmutterglänzenden, grossen Blättern vom Schmp. 221—

¹⁾ Täuber, diese Berichte 28, 454.

222°, die sich schwer in Alkohol, garnicht in Wasser lösen und unzersetzt sublimiren.

0.1781 g Sbst.: 0.5386 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 14.8 ccm N (11.5°, 731 mm).

C₁₆H₁₂N₂. Ber. C 82.75, H 5.17, N 12.06.

Gef. » 82.47, » 5.37, » 12.06.

Das Diphenylpyridazin ist eine schwache Base, deren Salze nur bei Gegenwart überschüssiger Säure beständig sind. Zusatz von Wasser bewirkt Dissociation. Das Chlorhydrat scheidet sich aus concentrirter salzsaurer Lösung in feinen, verfilzten, schwach gelblichen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft die Salzsäure vollständig wieder abgeben. Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base Fällung von feinen, gelben Nadeln eines Goldsalzes, das ebenfalls keine constante Zusammensetzung besitzt und dessen Goldgehalt beim Auswaschen stetig abnimmt. Das gleiche Verhalten zeigt das hellbräunlich gefärbte Platinsalz.

Reduction des Dibenzoylmaleïnsäureesters.

Wie eingangs erwähnt, reagirt der Ester mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter Bildung amorpher Substanzen. Aus dem Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf den Ester konnte zwar neben viel rothem Harz eine krystallisirte, bei 102° schmelzende Substanz erhalten werden, deren Menge aber nicht einmal für eine Analyse ausreichte. Einen etwas unerwarteten Verlauf nahm die Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf den Ester. Als äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurden, machte sich Gasentwicklung bemerkbar, die nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde wieder aufhörte. Beim Verdünnen der Masse mit Alkohol schieden sich aus der rothen Lösung Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden und dann bei 128 — 130° schmolzen. Sie erwiesen sich stickstofffrei und konnten mit dem β -Dibenzoylbernsteinsäureester durch äussere Eigenschaften, Analyse und Ueberführung in den bei 152° schmelzenden Diphenylpyrroldicarbonsäureester identificirt werden.

0.2275 g Sbst.: 0.5754 g CO₂, 0.1206 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₆. Ber. C 69.1, H 5.75.

Gef. » 68.97, » 5.89.

Das Methylphenylhydrazin hatte somit reducirend auf den Ester eingewirkt.

Verseifung des Dibenzoylmaleïnsäureesters.

10 g des Esters wurden in absolutem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit 39 g 10-procentigem, alkoholischem Kali gemischt, wobei sich die klare Lösung intensiv gelb färbte. Nach ungefähr

1 Stunde hatte sich ein Kaliumsalz in kleinen, weissen Blättchen abgeschieden, das auf dem Filter gesammelt und durch Waschen mit Alkohol und Aether von anhängender Mutterlauge befreit wurde..

0.2711 g Sbst.: 0.1155 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{10}O_6K_2$. Ber. K 19.55. Gef. K 19.12.

Ein Theil des Salzes wurde in Wasser, von dem es leicht aufgenommen wird, gelöst und mit Silberlösung versetzt. Es schied sich das Silbersalz als mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag ab, der sich auch in heissem Wasser fast garnicht löste und sich am Licht allmählich dunkel färbte.

0.229 g Sbst.: 0.3335 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 0.079 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_6Ag_2$. Ber. C 40.14, H 1.85, Ag 40.14.

Gef. » 39.72, » 2.24, » 40.14.

Das Silbersalz wurde mit Jodäthyl in geringem Ueberschuss über-gossen, wobei rasch Umsetzung eintrat. Das überschüssige Jodäthyl wurde durch gelindes Erwärmen verflüchtigt und der Rückstand mit Aether digerirt. Die vom Jodsilber abfiltrirte, ätherische Lösung lieferte als Rückstand ein krystallinisch erstarrendes Oel, aus dem wir den Ester nach dem Umkrystallisiren in farblosen, bei 72 — 73° schmelzenden Krystallen erhielten. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, gab er die charakteristische Farbenreaction des Dibenzoyl-maleinsäureesters, wenn auch etwas weniger scharf als die ganz reine Verbindung.

Dieses Verhalten und der etwas niedrigere Schmelzpunkt weisen auf eine geringe Beimengung von fumaroidem Ester hin. Die Menge des Letzteren kann jedoch nicht bedeutend sein, da, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, ein Gemisch gleicher Theile der beiden Ester beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure die für den Maleinsäureester charakteristischen Zwischenfarben Grün und Blau nicht mehr zeigte. Demnach besteht auch das durch Verseifung des Esters entstandene Salz aus einem Gemisch von überwiegend dibenzoyl-maleinsäurem Kalium neben wenig dibenzoylfumarsäurem Kalium.

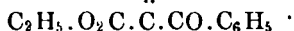
Die Darstellung der freien Dibenzoylmaleinsäure in reiner Form ist uns bis jetzt nicht gelungen. Säuert man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes an, so scheidet sich ein Oel ab, das voraussichtlich die gesuchte Säure darstellt, sich aber bald unter Wasseraufnahme in die krystallinische Dibenzoyläpfelsäure umwandelt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge von dem durch Verseifung des Esters gewonnenen dibenzoylmaleinsäuren Kalium krystallisiren nach längerem Stehen grosse, flache Nadeln eines Kaliumsalzes, das sich identisch erwies mit dem bei Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters ausschliesslich entstehenden Kaliumsalz der Dibenzoylfumar-säure (s. u.). Beim Ansäuern der wässrigen Lösung dieses Salzes

fällt sofort Dibenzoyläpfelsäure aus. Die letzten Mutterlaugen von der Verseifung lieferten geringe Mengen von Benzoësäure und einem nach Aethylbenzoat riechenden Oel, das nicht näher untersucht wurde.

Bei der Verseifung des Dibenzoylmaleïnsäureesters entstehen somit die Kaliumsalze der *cis*- und *trans*-Säure neben einander.

Dibenzoylfumarsäureester (*trans*-Dibenzoyläthylen-dicarbon säure ester).



Wie schon angeführt wurde, geht der Dibenzoylmaleïnsäureester beim Erhitzen in die fumaroïde Form über. Sehr glatt vollzieht sich die Umlagerung durch einstündiges Erhitzen des Esters mit der 3—4-fachen Menge Anilin bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. Da sich der Zutritt von Luft schädlich erweist — es werden dadurch aus dem Anilin harzige Producte gebildet —, so erhitzt man die Mischung zweckmässig in geschlossenen Gefässen (Druckflaschen). Zur Isolirung des umgelagerten Esters wurde das Anilin nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gelöst und das sich krystallinisch abscheidende Reactionsproduct unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurde der neue Ester rein in gut ausgebildeten, farblosen Prismen vom Schmp. 87·88° erhalten, die dem triklinen System angehören. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in fast allen anderen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Aus Benzol krystallisirt er in rautenförmigen Krystallen, die Krystallbenzol enthalten, aber an der Luft rasch verwittern. Im Allgemeinen erweist sich der fumaroïde Ester etwas schwerer löslich als die *cis*-Form. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1825 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₆. Ber. C 69.47, H 5.26.

Gef. » 69.25, » 5.48.

Man kann den Dibenzoylfumarsäureester auch durch längeres Erhitzen der maleïnoïden Modification für sich oder in alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf 100° erhalten. Die Umlagerung ist jedoch hierbei keine vollständige. So wurde z. B. nach der letzten Methode ein Product gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 65° zeigte.

Reiner Dibenzoylfumarsäureester löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe, die beim Erwärmen in Rothviolet übergeht. In der concentrirten schwefelsauren Lösung hält sich diese Färbung tagelang; auf Zusatz von Wasser verschwindet sie sofort.

Durch diese Farbenreaction unterscheidet sich der *trans*-Ester scharf von der *cis*-Form, bei welcher vor dem Uebergang in Roth die grüne und blaue Zwischenfarbe auftreten.

Dibenzoylfumarsäureester und Hydrazinhydrat.

Hydrazinhydrat wirkt auf den fumaroiden Ester nur schwierig ein, entsprechend der für die Ringschliessung weniger günstigen Configuration des Letzteren. Als genau unter den beim maleinoiden Ester angegebenen Versuchsbedingungen die Componenten in Eisessiglösung 10 Minuten erhitzt wurden, schied sich beim Eingiessen in Wasser ein Oel ab, das nach eintägigem Stehen noch flüssig blieb. Es wurde nun mit dem doppelten Volumen Alkohol gemischt, worauf sich nach 2 Tagen Krystalle abschieden, die bei 98° schmolzen.

Die Ausbeute an diesem Rohproduct beträgt höchstens 30 pCt. vom Gewicht des angewandten Esters. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Verbindung in farblosen, bei 127—128° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich als identisch mit Diphenylpyridazindicarbonylsäureester erwiesen.

0.214 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 726).

$C_{22}H_{20}N_2O_4$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.64.

Reduction des Dibenzoylfumarsäureesters.

Ebenso wie auf den *cis*-Ester wirkt Methylphenylhydrazin auch auf die fumaroide Modification reducirend ein unter Bildung von β -Dibenzoylbernsteinsäureester. Die Ausführung des Versuchs geschah in der schon angegebenen Weise.

Das Reductionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, war völlig frei von Stickstoff und schmolz bei 129°.

0.2094 g Sbst.: 0.5304 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

$C_{22}H_{22}O_6$. Ber. C 69.10, H 5.75.

Gef. » 69.09, » 5.89.

Die Behandlung des Dibenzoylfumarsäureesters mit Phenylhydrazin führt zu amorphen, harzigen Producten.

Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters.

Eine alkoholische Lösung von 10 g des Esters wurde mit 39 g 10-procentigem, alkoholischem Kali bei Zimmertemperatur gemischt. Die Lösung färbt sich erst dunkelgelb, nach kurzer Zeit geht die Farbe in hellgelb über, zugleich beginnt die Krystallisation des sich in weissen Nadeln ausscheidenden Kaliumsalzes. Das durch Waschen mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge getrennte Salz, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, krystallisirte in schönen, weissen, flachen Nadeln oder länglichen Blättern, die Krystallalkohol enthalten, den sie beim Auf-

bewahren im Exsiccator rasch abgeben. Das Salz ist reines dibenzoylfumarsaures Kalium, wie aus seiner Ueberführung in den ursprünglichen Ester (s. u.) hervorgeht.

Die Ausbeute ist quantitativ.

0.2872 g Sbst.: 0.1233 g K_2SO_4 . — 0.2243 g Sbst.: 0.0959 g K_2SO_4 .
 $C_{18}H_{10}O_6K_2$. Ber. K 19.55. Gef. K 19.26, 19.17.

Das Silbersalz, $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$, wurde aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes in Form eines schwach gelblichen Niederschlages erhalten, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk zugespitzter Prismen darstellte.

0.3571 g Sbst.: 0.1428 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_6Ag_2$. Ber. Ag 40.14. Gef. Ag 39.99.

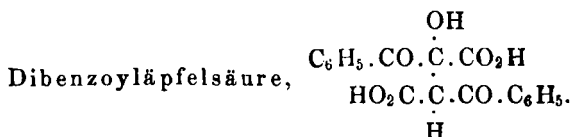
Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde Dibenzoylfumarsäureester mit fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

0.2152 g Sbst.: 0.5485 g CO_2 , 0.1066 g H_2O .

$C_{22}H_{20}O_6$. Ber. C 69.47, H 5.26.

Gef. » 69.52, » 5.53.

Bei der Verseifung des Esters entsteht somit ausschliesslich dibenzoylfumarsaures Salz.



Wird die wässrige Lösung des dibenzoylfumarsauren Kaliums angesäuert, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, verwandelt sich aber sofort in einen Krystallbrei von Dibenzoyläpfelsäure. Die Ausbeute an Säure ist quantitativ. Einige Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in der erwähnten Mittheilung von Paal und Härtel (l. c.) angegeben worden. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt die Säure die schöne rothviolette Farbenreaction, die auch der Dibenzoylfumarsäureester zeigt. Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigester, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

0.179 g Sbst.: 0.4136 g CO_2 , 0.0707 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_7$. Ber. C 63.16, H 4.09.

Gef. » 63.11, » 4.38.

Wie schon eingangs erwähnt, gelingt es nicht, Salze der Dibenzoyläpfelsäure darzustellen. Die feingepulverte Säure wurde in Wasser suspendirt und in der Kälte die berechnete Menge Normal-Kalilauge zugegeben. Es trat langsam vollständige Lösung ein. Auf Zusatz von Silbernitrat fiel ein weisser, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus, der sich als dibenzoylfumarsaures Silber erwies.

0.3568 g Sbst.: 0.1429 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_6Ag_2$. Ber. Ag 40.14. Gef. Ag 40.05.

Dibenzoyläpfelsaures Silber würde 38.85 pCt. Silber enthalten. Aus obigem Silbersalz konnte durch Behandlung mit Aethyljodid Dibenzoylfumarsäureester mit quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden.

Der Umstand, dass es nicht gelang, dibenzoyläpfelsaure Salze darzustellen, erweckte in uns die Vermuthung, dass in der Verbindung die 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Dibenzoylfumarsäure vorliegen könnte. Dagegen spricht jedoch, dass sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren der Säure aus wasserfreien Lösungsmitteln ihre Zusammensetzung nicht ändert und ferner ihr Verhalten in der Wärme. Eine abgewogene Menge der Säure wurde 3 Stdn. in vacuo auf 100° erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug 1.63 pCt. vom Gewicht der angewandten Substanz, während sich für eine Säure, $C_{18}H_{12}O_6 + H_2O$, 5.26 pCt. Wasserverlust berechnen. Nach dem Erhitzen konnte auch festgestellt werden, dass theilweise eine tief eingreifende Zersetzung stattgefunden hatte. Als dann das Erhitzen auf 100° im Vacuum weitere 7 Stdn. fortgesetzt worden war, hatte die Säure um 15.36 pCt. an Gewicht abgenommen. Zugleich war sie zum grössten Theil zersetzt worden. Trotzdem liess sich aus dem Rückstand durch Krystallisation aus Essigester-Ligroin ein Theil der Säure vollkommen unverändert zurückgewinnen. Dieses Verhalten spricht unseres Erachtens gegen die Annahme eines Krystallwassergehalts der Säure.

633. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber die beiden stereoisomeren *symm.* Dibenzoyläthylene.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

Wird Dibenzoyläpfelsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in ein Gemisch zweier Substanzen über, die keine sauren Eigenschaften mehr zeigen und beide dieselbe empirische Zusammensetzung, der Formel C_8H_6O entsprechend, besitzen. Die in überwiegender Menge entstehende, niedriger schmelzende Verbindung liefert bei der Reduction Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan); die aus der Analyse abgeleitete Formel C_8H_6O ist daher zu verdoppeln:



Ferner addirt die Substanz mit Leichtigkeit zwei Atome Brom unter Bildung einer gut krystallisirenden Verbindung $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ und 1 Mol.