

Zusammenfassung.

1. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in ganz analoger Weise wie das Ozon, wenn man dafür Sorge trägt, daß einmal entstandenes Wasserstoffsuperoxyd sich nicht längere Zeit in Temperaturen aufhält, bei denen sein Gleichgewichtsbetrag minimal, seine Zerfallsgeschwindigkeit aber groß ist.

2. So bildet es sich beim Anblasen von Nernst-Stiften mit Wasserdampf, wenn man Anblasegeschwindigkeit anwendet, bei denen der Sauerstoff Ozon liefert.

3. Es bildet sich bei genügend schnellem Durchleiten von Wasserdampf-Sauerstoff-Gemischen durch von außen erhitzte Magnesia-capillaren.

4. Ferner gewinnt man es in relativ reichlicher Menge, wenn man Wasserstoffflammen mit Wasserdampf anbläst.

5. Bläst man Funkenstrecken oder Hochspannungslichtbögen mit Sauerstoff an, so erhält man Ozon; bläst man mit Wasserdampf, so erhält man Wasserstoffsuperoxyd. In stagnierender Luft liefert der Funke vorwiegend Stickoxyd.

6. Schließlich liefert die Ozonröhre Wasserstoffsuperoxyd, wenn man bei genügend hoher Temperatur Gemische von Sauerstoff und Wasserdampf in ihr durchläßt.

7. Es bildeten sich, wie an dem Geruch zu erkennen ist, neben Wasserstoffsuperoxyd immer Spuren von Ozon.

Berlin, März 1908.

173. R. Stollé: Zur Einwirkung von Magnesium auf Bromessigsäureester.

(Eingegangen am 14. März 1908.)

J. Zeltner hat nach seiner im letzten Heft dieser »Berichte« erschienenen Abhandlung »Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester, Eine neue Synthese der β -Ketonsäureester« bei Einwirkung von Magnesium auf Bromessigsäureester und der üblichen Verarbeitung des Gemisches nur harzige Produkte erhalten können. Ich habe vor längerer Zeit¹⁾ die gleiche Reaktion studiert und feststellen können, daß Acetessigester und γ -Brom-acetessigester entstehen. Die Bildung des letzteren war schon von Hann und

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. angew. Chem. **1906**, I, 456. Sitzungsbericht der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg.

Lapworth ¹⁾ bei der Einwirkung von Bromessigester und Magnesium auf Essigester beobachtet und auf die Reaktion zwischen zwei Molekülen Bromessigester ohne Mitwirkung des Essigesters zurückgeführt worden.

140 g Bromessigester wurden mit der doppelten Menge trocknen Äthers verdünnt und nach Zugabe von 20 g Magnesiumspänen und einem Körnchen Jod schwach erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, das Produkt dann vorsichtig mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und eingedunstet. Der ölige Rückstand (etwa 50 g) wurde im Vakuum zunächst auf 100° erhitzt, wobei bei 20 mm Druck etwa 16 g rohen Acetessigesters übergingen. Derselbe wurde durch nochmalige Destillation im Vakuum gereinigt und durch Überführung in Phenylmethylpyrazolon identifiziert. Der Kolbeninhalt hatte während des Abdestillierens des Acetessigesters dunkelbraune Färbung und saure Reaktion angenommen, wurde daher wieder mit Äther aufgenommen, mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Der Rückstand lieferte, unter vermindertem Druck erhitzt, eine bei etwa 18 mm und 140° übergehende Fraktion rohen γ -Bromacetessigesters, aus der die reine Kupferverbindung vom Zersetzungspunkt 162° gewonnen wurde. Bei weiterem Erhitzen trat starke Zersetzung ein, und der Rückstand verharzte vollständig. Ein Versuch, den wohl vor allem störend wirkenden, da anscheinend nicht ohne teilweise Zersetzung ²⁾ destillierenden γ -Bromacetessigester durch wiederholtes Behandeln des erstgewonnenen Reaktionsproduktes mit Magnesium in einen bromfreien Körper zu verwandeln, führte nicht zum Ziel. Die höher und zum Teil nicht unzersetzt siedenden Anteile stellen wohl Kondensationsprodukte des zunächst entstehenden Acetessigesters und γ -Bromacetessigesters (Dehydracetsäure, Isodehydracetsäure, Succinylobernsteinsäureester, dessen Vorhandensein vielleicht die ausgesprochene Fluorescenz der ätherischen Lösung andeutet) dar.

Heidelberg. Chem. Institut d. Universität. 12. März 1908.

¹⁾ Chem. Zentralbl. **1903**, II, 344. Proc. Chem. Soc. **19**, 189. Vergl. auch Ann. d. Chem. **249**, 181 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. **278**, 77, [1894].
