

12 Stunden gekocht wurde. Der aus Alkohol umkrystallisierte Benzhydroläther zeigte den Schmp. 109°.

0.1470 g Sbst.: 0.4801 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.1109 g Sbst.: 0.3612 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.1, H 6.3  
Gef. » 89.07, 88.88, » 6.52, 6.36.

Straßburg, Chemisches Universitätsinstitut, im Januar 1911.

## 26. C. Liebermann und M. Zsuffa: Zur Carboxylierung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 19. Jan. 1911; vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

*Meso*-(9)-Anthracencarbonsäure (Anthroesäure) haben seinerzeit C. Graebe und C. Liebermann<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Anthracen mit Phosgen auf 200° dargestellt. Anthracen war damals, entgegen den unrichtigen Angaben Harnitzkis, der einzige Kohlenwasserstoff, der sich so carboxylieren ließ, da die Friedel-Craftssche Reaktion mit Aluminiumchlorid viel späteren Datums ist<sup>2)</sup>. Aber auch diese Reaktion ist für die Säuresynthesen nur ausnahmsweise brauchbar<sup>3)</sup> und gibt meist nur Spuren von Säuren, da sie meist über die Säurechloride hinaus zu den Ketonen fortschreitet. Gattermann<sup>4)</sup> hat aus diesem Grunde seine Harnstoffchlorid-Methode ausgearbeitet und mit gutem Erfolge auch für einige mehrkernige Kohlenwasserstoffe zur Anwendung gebracht. Auch Grignards Methode ist in einigen Fällen, indessen auf das Anthracen und ähnliche Kohlenwasserstoffe noch nicht, angewendet worden.

In der Absicht, eine bequemere als die bisherigen Carboxylierungsmethoden zunächst für das Anthracen zu finden, haben wir uns mit der Einwirkung des zwar schon von Fauconnier<sup>5)</sup> entdeckten, aber erst durch die neueren schönen Arbeiten von Staudinger<sup>6)</sup> zugänglich gewordenen Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe beschäftigt, weil aus Staudingers Arbeiten, wie auch dieser schon angibt, hervorgeht, daß es vielfach als Phosgen wirkt. Das Oxalylchlorid ist durch seine leichte Darstellbarkeit nach Staudinger, seine bequeme Handhabung und, da es auch käuflich beschafft werden

<sup>1)</sup> B. 2, 678 [1869].    <sup>2)</sup> C. r. 84., 1392, 1459 [1877].

<sup>3)</sup> B. 10, 1854, 2173 [1877]; 12, 1968 [1879].    <sup>4)</sup> A. 244, 47 [1887].

<sup>5)</sup> C. r. 114, 122 [1892].    <sup>6)</sup> B. 41, 3558 [1908]; 42, 3485, 3966 [1909].

kann, ein ausgezeichnetes Reagens geworden, das sich trotz des höheren Preises dem Chlorkohlenoxyd gegenüber sehr empfiehlt.

Im Stillen hofften wir auch, trotz der entgegenstehenden unterschiedenen Behauptung Ständingers<sup>1)</sup>, daß man mittels des Oxalylchlorids in der Friedel-Craftsschen Reaktion nicht zu *o*-Diketonen gelangen könne, dieses Ziel doch wenigstens bei gewissen Kohlenwasserstoffen vielleicht erreichen zu können. In beiden Punkten haben wir uns nicht getäuscht.

Es kamen zwei Versuchsreihen zur Ausführung. Die erste durch Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit Oxalylchlorid allein bei etwa 160–170°, die zweite in der Kälte unter Zusatz von Aluminiumchlorid anfangs für sich, später unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

Bei der ersteren Versuchsart wirkt Oxalylchlorid wie Phosgen Carbonsäuren bildend, aber viel leichter schon bei weniger hohen Temperaturen und mit weit besserer Ausbeute als Phosgen.

Namentlich war dies für das Anthracen der Fall, wo die Reaktion schon bei 160–170° mit einer Ausbeute von 70–80 % vom Anthracen verlief, während man mit Phosgen nur schwer bis auf  $\frac{1}{2}$  dieser Ausbeute kommt. Im übrigen ist auch das Oxalylchlorid bei dieser Art der Anwendung sehr wählerisch. Vom Benzol und Naphthalin wurde so gut wie kein Säurechlorid erhalten, dagegen solche vom Fluoren, Acenaphthen, Inden, Phenanthren, Reten und Chrysen, also Kohlenwasserstoffen, welche gewisse, leichter bewegliche Wasserstoffatome — diejenigen, welche auch bei der Oxydation leichter durch Sauerstoff ersetzt werden — enthalten.

Allerdings wurden Ausbeuten wie beim Anthracen nirgends erreicht; im allgemeinen blieben sie, wenn ohne Aluminiumchlorid gearbeitet wurde, zwischen 10–20 %. Erhalten wurden nur Monocarbonsäuren, selbst beim Anthracen führte eine nochmalige Behandlung des Anthroylchlorids mit Oxalylchlorid nicht zum Ersatz des zweiten *meso*-Wasserstoffs und zu der gesuchten Dicarbonsäure. Die erhaltenen Monocarbonsäuren sind außer der des Chrysens bereits bekannt, die Acenaphthen-carbonsäure ist mit der von Gattermann mittels des Harnstoffchlorids dargestellten identisch. Beim Anthracen führt erhöhte Temperatur, wie das Behla<sup>2)</sup> früher im diesseitigen Laboratorium für Phosgen beobachtet hat, zum Ersatz des zweiten *meso*-Wasserstoffs durch Chlor und, beim Oxalylchlorid glatt, zur Bildung von 10-Chlor-9-anthroylchlorid.

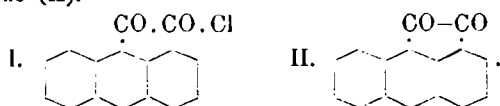
Ganz anders verlaufen die Reaktionen, wenn man der gekühlten Mischung von Kohlenwasserstoff und Oxalylchlorid Aluminiumchlorid

<sup>1)</sup> B. 41, 3561 [1908].

<sup>2)</sup> B. 18, 3169 [1885]; 20, 704 [1887].

zufügt. In allen Fällen und auch wenn mit Schwefelkohlenstoff verdünnt worden war, tritt alsbald intensive Schwärzung durch die ganze Masse ein. Trotzdem sind die Versuche nicht verloren, denn wenn man die schwarze Masse nachträglich Feuchtigkeit anziehen läßt, wird sie im Fall des Anthracens schön rot, im Fall des Naphthalins, Chrysens und Fluorens mehr oder weniger gelblich. Hier reagiert auch das Naphthalin. In allen Fällen entstehen Gemische von Säuren, die man mit Sodalösung ausziehen kann, und indifferenten Substanzen bisweilen neben noch unverändertem Kohlenwasserstoff. Die Säuren sind in der Hauptsache die auch bei den Versuchen ohne Aluminiumchlorid entstandenen. Sie entstehen hier in viel besserer Ausbeute, dagegen vielfach weniger rein, und sind dann oft schwerer zu reinigen. Beim Naphthalin entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoesäure neben einander in einer Rohausbeute bis über 80 %. Das indifferente Produkt haben wir bisher nur beim Anthracen untersucht. Es entsteht hier in reichlicher Ausbeute (ca. 60 % neben ca. 30 % Anthroesäure vom aus dem angewandten Anthracen theoretisch Berechneten) und ist durch seine schönen Eigenschaften leicht zu reinigen. Es bildet sublimiert schön rote, alizarinartige Nadeln und besitzt die Formel  $C_{14}H_6 \begin{matrix} \cdot CO \\ \cdot CO \end{matrix}$ . Wir

werden es Aceanthren-chinon nennen. Beim Anthracen kommt diese Verbindung offenbar so leicht zu Stande, weil, wie die Bildung des Benzanthrons, Flavanthrens und Pyranthrens zeigt, der *meso*-Kohlenstoff sehr geneigt ist, durch Ausnutzung selbst kleiner eingeschalteter Atomgruppen neue Ringe am Anthracenkern entstehen zu lassen. Daher zerfällt hier das offenbar in erster Linie entstandene Anthroylameisensäurechlorid (I) nicht so leicht wie in den anderen Fällen, sondern kondensiert sich sofort zu dem sehr beständigen, 5-gliedrigen Ring des *o*-Diketons (II).



Dies war auch der Gedanke, welcher uns zur Aufnahme der vorliegenden Arbeit veranlaßte. Wir hoffen, auch noch beim Naphthalin, Phenanthren und Chrysen zu ähnlichen Verbindungen zu gelangen.

### Experimentelles.

#### a) Versuche ohne Aluminiumchlorid.

Die Einschmelzrohre wurden allgemein mit je 2—3 g des Kohlenwasserstoffs und dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht desselben an Oxalylochlorid beschickt. Einige Kohlenwasserstoffe (Acenaphthen, Phenanthren,

Inden) lösten sich dabei in kleinen Mengen mit schwach oranger Farbe, ohne daß jedoch eine besondere Reaktion festgestellt wurde. Erhitzt wurde meist bei 160—170°; für Anthracen genügt 8—10-stündiges, für die übrigen Kohlenwasserstoffe empfiehlt sich ein 16-stündiges Erhitzen. Für Acenaphthen mußte die Temperatur auf 140—145° herabgesetzt werden, da sonst so starke Schwärzung eintrat, daß die Acenaphthencarbonsäure nicht mehr rein erhalten werden konnte. In den Röhren herrscht starker Druck. Nach dem Ablassen desselben kann etwa unverändert gebliebenes Oxalylchlorid durch Abdestillieren zurückgewonnen werden. Beim Anthracen besteht der Rohrinhalt aus gelbgrünen Nadeln des Anthroylchlorids. Nach schnellem Verdunsten des anhaltenden Oxalylchlorids an der Luft entzieht man die Carbonsäure mit, womöglich kalter, Sodalösung, da warme, namentlich kaustische Alkalilösungen, leicht etwas harzige Substanzen mit ausziehen, und die Carbonsäuren dann weniger rein ausfallen. Meist sind die Alkalisalze der Säuren in überschüssigem Alkali schwer löslich. Die Säuren lassen sich meist gut aus Benzol umkristallisieren. Sie sind, mit Ausnahme der gelben Anthroesäure, farblos bis höchstens schwach gelblich.

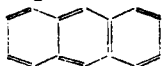
*meso*-Anthroesäure,  $C_{14}H_8 \cdot CO_2H$ .

0.1639 g Sbst.: 0.4838 g  $CO_2$ , 0.0670 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{10}O_2$ . Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 80.51, » 4.57.

Die Säure ist mit der Graebe-Liebermannschen identisch. Insbesondere geht sie bei der Oxydation glatt in Anthrachinon über. Beim Schmelzpunkt zersetzt sie sich lebhaft unter Kohlensäure-Entwicklung. Vorsichtig erhitzt, läßt sie sich aber zwischen Uhrgläsern größtenteils unzersetzt sublimieren. Der früher angegebene Schmelzpunkt 206° wurde aber nur beobachtet, wenn die Säure eine Spur chlorhaltig war; sonst wurde er etwas höher, bei 213—214°, ja bis 217° gefunden. Kleine Mengen der gechlorten Säure drücken den Schmelzpunkt stark herab. Um deren Bildung zu vermeiden, muß man die Reaktionstemperatur möglichst niedrig, bei 160°, halten. Wie bekannt, ist die Anthroesäure gelb, wie ja auch einige andere Anthracenderivate, speziell Dichlor- und Dibromanthracen. Vielleicht liegt den farbigen Anthracenderivaten die tautomere, chinoide Formel

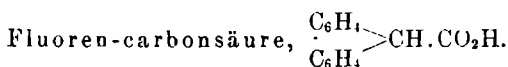


des Anthracens zugrunde.

(10)-Chlor-(9)-anthroesäure,  $C_{14}H_7Cl \cdot CO_2H$ .

Zur Darstellung derselben braucht man nur die Reaktionstemperatur auf 200° zu halten. Sie entstand so in einer Ausbeute von

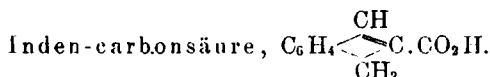
70 %. Sie ist in Benzol viel schwerer löslich als Anthroesäure und läßt sich so von dieser trennen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 258°, wie auch Behla angibt. Er erhielt aber aus Anthracen und Phosgen bei 250—270° bestenfalls nur 17 % Ausbeute. Übrigens chloriert sich Anthroesäure so leicht in 10-Stellung, daß dies auch schon durch 1-stündiges Erwärmen mit Phosphorpentachlorid geschieht. Eine zweite Carboxylgruppe ließ sich in Anthroesäure durch erneute Behandlung mit Oxalylchlorid nicht einführen. Es ergab sich lediglich eine etwas chlorhaltige Säure vom Schmp. 207° (Chlor = 1 %), die sich beim Titrieren in alkoholischer Lösung als einbasisch erwies.



Die Ausbeute war recht gering, 7—10 % vom Fluoren an Rohsäure. Der Rest des Fluorens war unverändert. Die Säure, aus Benzol umkrystallisiert, schmolz bei 220—222°. Sie ist mit der von P. Friedländer<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltenen identisch.

0.1404 g Sbst.: 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 4.76.  
Gef. » 80.44, » 5.06.



Der in der Kälte orange Rohrinhalt war nach dem Erhitzen auf 160° schwarz und zum Teil verkohlt. Es wurde daher nur auf 140—145°, 8 Stunden lang, erhitzt. Auch jetzt waren die Rohrwände mit schwarzer Masse mit bläulichem Reflex bedeckt. Heiße Soda-lösung zog die Säure aber nur noch ganz schwach gefärbt aus, durch Blutkohle trat vollständige Entfärbung ein. Die Ausbeute betrug 15 % vom angewandten Inden. Aus Benzol krystallisiert, schmolz die Säure bei 234°. Zwischen Uhrgläsern ist sie unzersetzt sublimierbar. Eine Spur sublimierte bereits beim Trocknen auf 110°.

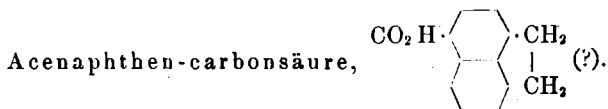
0.1745 g Sbst.: 0.4801 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.00.  
Gef. » 75.04, » 5.17.

Offenbar liegt die auf anderem Wege von Perkin und Révay<sup>2)</sup> erhaltene Säure (Schmp. angegeben 230°) vor.

<sup>1)</sup> B. 10, 536 [1877].

<sup>2)</sup> Soc. 65, 238 [1893].



Auch hier wurde wegen Schwärzung mit der Temperatur auf 140° heruntergegangen, aber 14 Stunden lang erhitzt. Die Rohausbeute an Säure betrug etwa 30%. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz sie bei 215—217°.

0.1603 g Stbst.: 0.4619 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.79, H 5.05.

Gef. » 78.58, » 5.12.

Sie ist mit der Säure identisch, welche Gattermann und Harris<sup>1)</sup> aus Acenaphthen und Harnstoffchlorid erhielten, der sie obige Formel zuerteilen. Doch bedarf diese Konstitutionsformel noch einer demnächst vorzunehmenden Nachprüfung, da die Carboxylgruppe sehr wohl auch ein Wasserstoff der CH<sub>2</sub>-Gruppen ersetzen könnte.



hat Hr. cand. Butescu auf Veranlassung des einen von uns mit Oxalylchlorid dargestellt. Die Ausbeute ist auch bei längerem Erhitzen sehr spärlich und wird erst bei Anwendung von Aluminiumchlorid gut. Aus Benzol krystallisiert, schmolz die Säure bei 248—250°. Von den beiden bekannten, über die Sulfosäuren dargestellten Phenanthrencarbonsäuren ist der hier beobachtete Schmelzpunkt für die Säure obiger Konstitution angegeben. Bei der Oxydation mit Chromsäure gab diese Säure dementsprechend auch reichlich Phenanthrenchinon. Sie scheint aber auch noch etwas der α-Säure (Carboxyl im Kern) zu enthalten.

0.1893 g Stbst: 0.5608 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.08, H 4.56.

Gef. » 80.80, » 4.53.

Chrysen-carbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Auf Chrysen wirkt Oxalylchlorid sehr langsam ein, so daß 2 Tage auf 170° erhitzt wurde. Die Säure ist in Benzol und Alkohol beträchtlich schwerer löslich als die vorhergehenden. Aus Alkohol läßt sie sich gut in farblosen Nadeln umkrystallisieren, die bei 303° schmelzen. Bessere Ausbeute gibt Aluminiumchlorid-Zusatz.

<sup>1)</sup> A. 244, 58 [1888].

0.1191 g Sbst.: 0.3659 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.81, H 4.41.

Gef. » 83.78, » 4.86.

Das Natriumsalz, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>.CO<sub>2</sub>Na, besitzt eine mittlere Löslichkeit und krystallisiert aus Wasser in länglichen Blättchen.

0.0947 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.0216 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Na. Ber. Na 7.80. Gef. 7.40.

#### b) Versuche mit Aluminiumchlorid-Zusatz.

Naphthoesäure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H. 10 g Naphthalin wurden mit 25 g Oxalylchlorid, 150 ccm Schwefelkohlenstoff und 15 g Aluminiumchlorid nach der weiter unten beim Anthracen gegebenen Vorschrift behandelt. Die Masse wurde dann mit wäßriger Salzsäure ausgelaugt und hierauf mit Soda ausgezogen. Die aus letzterer Lösung ausgefällte Säure wurde mehrmals aus Alkohol-Wasser-Mischung umkrystallisiert.

0.1508 g Sbst.: 0.4205 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.70, H 4.63.

Gef. » 76.05, » 4.59.

Die Säure zeigte einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt (132°). In bekannter Weise über die Calciumsalze zerlegt, gab sie (etwa 2 Tle.) α-Naphthoesäure (Schmp. 160°) und (1 Tl.) β-Naphthoesäure (182°).

#### Anthroesäure und Aceanthren-chinon.

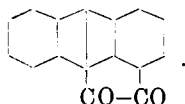
In einem mit Rührwerk, Quecksilberschluß und Kühler versehenen Kolben wurden 10 g feingepulvertes Anthracen mit 25 ccm Oxalylchlorid und 75 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung verrührt und 5 g sublimiertes Aluminiumchlorid zugefügt. Die Mischung wurde schwarz und dicklich. Nach 1-stündigem Rühren unter Kühlung wurden weitere 10 g AlCl<sub>3</sub> und 75 ccm Schwefelkohlenstoff zugegeben und weitere 4 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde mit wäßriger Salzsäure versetzt und der Schwefelkohlenstoff verjagt, wobei die ganze Masse schön orangerot und pulverig wurde. Mit 5-prozentiger Sodalösung wurde die Anthroesäure ausgezogen und dann aus dieser Lösung gefällt. Sie schmolz umkrystallisiert bei 214°.

0.1658 g Sbst.: 0.4981 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 81.93, » 4.71.

Aceanthren-chinon,



Das mit Soda extrahierte orange Produkt wurde getrocknet und sublimiert. Es sublimiert sehr leicht, äußerlich sieht es dann ganz wie sublimiertes Alizarin aus. Aus Benzol, in dem es sich auch im Sieden schwer löst, kommt es erst nach teilweisem Abdestillieren desselben in schönen roten Prismen heraus.

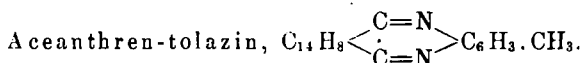
0.1662 g Sbst.: 0.5048 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.4703 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub> H<sub>8</sub> O<sub>2</sub>. Ber. C 82.76, H 3.45.  
Gef. » 82.83, 83.17, » 3.75, 3.74.

Unter obigen Reaktionsbedingungen war alles Anthracen verbraucht und die in der Einleitung angegebene Ausbeute erhalten worden. Die Ausbeute an Aceanthrenchinon ließ sich aber noch auf Kosten der Anthroensäure erhöhen. Als 10 g Anthracen, 25 g Oxalylchlorid, 75 ccm Schwefelkohlenstoff und 8 g Aluminiumchlorid erst 2 Stunden unter Eiskühlung gerührt, dann nach Zusatz von 7 g Aluminiumchlorid und 75 ccm Schwefelkohlenstoff weitere 4 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen waren, wurden bei der Aufarbeitung nicht weniger als 9 g Aceanthrenchinon neben 3 g roher Anthroensäure erhalten.

Aceanthrenchinon ist mit Pyrenchinon isomer. Von diesem unterscheidet es sich durch seine viel leuchtendere Farbe, seinen bei 270° liegenden Schmelzpunkt (Pyrenchinon 282°) und seine Lösung mit intensiver, rein grüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure (Pyrenchinon braun). Aceanthrenchinon ist in siedendem Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Natriumbisulfit geht es mit hellgelber Farbe in Lösung; durch kochende Salzsäure wird die gelöste Bisulfitverbindung zersetzt und das Chinon regeneriert. So läßt sich die Verbindung leicht reinigen. Chromsäure in kochendem Eisessig oxydiert zu Anthrachinon-carbonsäure, die in siedendem Alkohol leicht löslich ist und daraus in bei 284° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Über glühenden Zinkstaub destilliert, gibt das Chinon ein rotes, noch im Rohr zu Krystallen erstarrendes Öl, das in Alkohol sehr löslich ist, und umkrystallisiert farblose Nadeln, wohl des Kohlenwasserstoffs, gibt. Wird die heiße eisessigsäure Lösung des Chinons mit der alkoholischen Lösung der molekularen Menge *o*-Toluyldiamin versetzt, so fällt das Azin fast quantitativ in schönen orangegelben Nadeln oder Blättchen aus.





Aus siedendem Eisessig oder Alkohol, worin schwer löslich, umkrystallisierbar. Leicht löslich in Benzol, mit Ligroin fällbar. Die alkoholische Lösung fluoresciert grün. Die Substanz schmilzt bei 237°.

0.1538 g Sbst.: 0.4880 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O. — 0.1633 g Sbst.: 12.5 cem N (20.5°, 771 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.79, H 4.40, N 8.81.

Gef. » 86.54, » 4.73, » 8.88.

Ein ähnliches Verhalten wie das Anthracen zeigt in der obigen Oxalylchlorid-Aluminiumchlorid-Reaktion auch das Phenanthren. Neben reichlich Phenanthrencarbonsäure erhält man eine indifferente, rote Substanz.

Die vorstehende Arbeit wird fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 27. Johannes Scheiber und Hans Reckleben:

### Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kupfer-acetyläurs.

(2. Abhandlung.)

[Mitt. a. d. Institut v. E. Beckmann, Labor. f. angew. Chem. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Januar 1911.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> ist für Kupferacetylür das Bestehen einer monohydratischen und einer wasserfreien Form nachgewiesen worden, denen die Symbole C<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O bzw. C<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> entsprechen. Gleichzeitig wurde ferner die Unwahrscheinlichkeit einer von O. Makowka stammenden konstitutionellen Auffassung dargetan, derzufolge das hydratische Acetylür Dicuproacetaldehyd, Cu<sub>2</sub>CH.CHO, sein sollte<sup>2)</sup>. Als Gründe gegen diese Annahme konnten angeführt werden: 1. die quantitative Überführbarkeit von Kupferacetylür in Carbür durch zweistündiges Trocknen bei 100°<sup>3)</sup>, 2. das Fehlen von Acetaldehyd unter den Zersetzungsprodukten des Acetylürs mittels Salzsäure, 3. die Entstehung von Acetylen selbst bei Einwirkung eines so milden Agens wie Schwefelwasserstoff, 4. die Explosivität der Substanz. Ferner war 5. auch der Möglichkeit einer Isomerisation feuchten Acetylürs zu Dicuproacetaldehyd beim längeren Aufbewahren und beim Trocknen Rechnung getragen worden, aber erfolglos.

<sup>1)</sup> B. 41, 3816 [1908].

<sup>2)</sup> B. 41, 826 [1908].

<sup>3)</sup> Fr. 48, 536 [1909].