vielleicht auffallend, erklärt sich aber ungezwungen durch die Möglichkeit intramolekularer Umlagerung im Momente der Abspaltung der Hydroxylgruppen, also des status nascens einzelner Kohlenstoffvalenzen.

Leipzig. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

429. August Pusch: Ueber ein bromhaltiges Nebenproduct von der Darstellung der Diphenacylessigsäure aus Bromacetophenon.

[Mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

Bei der in vorstehender Abhandlung erwähnten Darstellung des Diphenacylmalonsäureesters aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester haben Kues und Paal ein in feinen Nadeln krystallisirendes bromhaltiges Nebenproduct gewonnen, ohne es weiter zu untersuchen. Ich begegnete augenscheinlich dem gleichen oder einem ihm doch sehr nahestehenden Körper beim Umkrystallisiren der aus Bromacetophenon nach dem Verfahren der genannten Forscher gewonnenen Diphenacylessigsäure. Die Benzolmutterlaugen schieden schliesslich anders als Diphenacylessigsäure aussehende Nadeln ab, welche gesammelt und in wenig heissem Benzol gelöst wurden. Beim Ueberschichten mit etwas Ligroin schoss die Verbindung in prachtvollen seideglänzenden Nadeln an, deren Schmelzpunkt bald auf die constante Höhe von $159-160.5^{\circ}$ gebracht werden konnte.

Die Elementaranalysen führten zur Formel $C_{18}H_{15}BrO_3$.

Ber. Procēte: C 60.17, H 4.19, Br 22.27.

Gef. » » 60.46—60.44, » 4.14—4.09, » 22.11—22.12.

Die Molekulargrösse ergab sich durch Ermittlung der Siedepunkterhöhung absoluten Alkohols im Beckmann'schen Apparate zu $354.3-358.3-346.5$ und berechnet sich aus obiger Formel zu 359 .

In warmem Alkohol ist der Körper leicht, in kaltem sehr schwer, in wässriger Sodalösung nicht löslich. Durch concentrirte Natronlauge wurde er gelb gefärbt und ging langsam unter Bildung geringer Mengen eines obenauf schwimmenden Oels in Lösung. Die letztere enthielt neben Bromnatrium eine bromfreie Säure, die durch Schwefelsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Sie hinterblieb nach dem Abdunsten des letzteren als bald krystallinisch erstarrendes Oel und liess sich aus warmem Benzol umkrystallisiren, wodurch ihr Schmelzpunkt bei $116-117^{\circ}$ constant wurde. Leider reichte das Material zur Analyse nicht vollständig aus. Die bromhaltigen Nadeln scheinen eine Keton-Carbonylgruppe zu enthalten, denn eine warm

gesättigte alkoholische Lösung schied nach Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin beim Erkalten nichts mehr ab, liess aber auf Wasserzusatz gelbe Nadelchen fallen, die augenscheinlich ein Hydrazon sind.

Ueber die Constitution dieser jedenfalls in ziemlich complicirter Reaction entstehenden bromhaltigen Verbindung lässt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Vielleicht giebt die Thatsache einen Fingerzeig, dass ihre Molekularformel sich aus der Summe der Formel der Phenacylessigsäure und des Bromacetophenons durch Subtraction von 1 Mol. Wasser ergibt

Phenacylessigsäure aber ein Abkömmling des Phenacylmalonsäureesters ist, der bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester neben Diphenacylmalonsäureester entsteht.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

430. C. Willgerodt: Ueber die Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem aus Calciumcarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylen Silber-Silbernitrats, sowie über die Darstellung fett-aromatischer Jodinverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Darstellung reinen Acetylens durch Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus demselben.

Das mir zur Entwicklung von Acetylen gas zu Gebote stehende Calciumcarbid enthält Phosphorcalcium; und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass eine solche Verunreinigung immer vorhanden sein muss, wenn das Ausgangsmaterial jenes Präparats phosphorsauren Kalk enthält, da derselbe bei der bekannten Fabrication des Calciumcarbids zu Phosphorcalcium reducirt werden wird. Bei Umsetzung eines so verunreinigten Calciumcarbids mit Wasser wird dann selbstverständlich ausser dem Acetylen auch Phosphorwasserstoff entwickelt, der erstere Verbindung verunreinigt. Dass dieses Gas vorhanden ist, giebt sich schon durch den Geruch des aus dem Calciumcarbid dargestellten Acetylens kund; bewiesen wird seine Anwesenheit aber in der Weise, dass das aus dem Calciumcarbid mittels Wasser entwickelte Gasgemenge durch eine wässrige Silbernitratlösung geleitet wird, wobei sich alsbald in der Zuleitungsröhre da, wo dasselbe mit der Silbernitratlösung zusammentrifft eine feste dunkle Verbindung abscheidet, die als Phosphorsilber angesprochen werden muss. Taucht die Gasleitungsröhre tief in das gelöste Silbersalz ein, so scheidet sich in dem Gefäss, das die Lösung enthält, zunächst weisses Acetylen-