

Berechnet für $C_{12}H_{14}$		Gefunden
C	91.14	90.72 pCt.
H	8.86	9.21 „

Die Reducirbarkeit des Diphenyls scheint uns besonderes Interesse zu verdienen; denn es gehört nicht dem Typus der — im Allgemeinen leicht Wasserstoff aufnehmenden — Kohlenwasserstoffe an, welche als Combinationen mehrerer Benzolkerne aufgefasst werden, sondern stellt ein einfaches Substitutionsproduct des Benzols dar, welches — nach bisherigen Erfahrungen — der Wasserstoffaddition nicht so leicht zugänglich sein sollte. Auf welche Ursache dieses ausnahmsweise Verhalten zurückzuführen ist, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden.

Durch Zuführung von Brom zum Tetrahydrodiphenyl und nachherige Elimination von Bromwasserstoffsäure sind wir auch zur Kenntniss wasserstoffärmerer Derivate des Diphenyls gelangt, über welche wir demnächst im Zusammenhang mit anderen, zur Charakteristik partiell hydrirter aromatischer Kohlenwasserstoffe geeigneten Beobachtungen berichten werden.

627. Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren.

(Kingegangen am 14. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

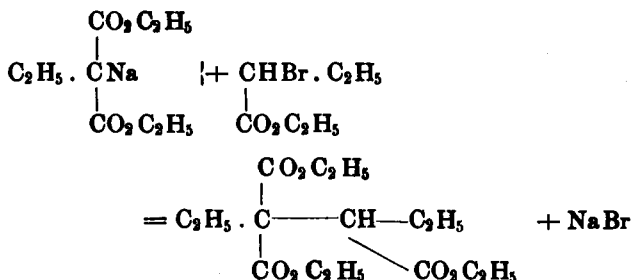
Schon vor Jahren hat Hell ¹⁾ aus α -Jodbuttersäureäthylester und Silberstaub den Diäthylbernsteinsäureester dargestellt, ohne jedoch die entsprechende Säure zu isoliren. Später hat R. Otto ²⁾ durch Reduction der Xeronsäure eine Säure erhalten, welche er ihrer Bildung gemäss als symmetrische Diäthylbernsteinsäure ansieht. Wegen Mangel an Material hat er diese Verbindung nicht näher untersucht und auch nicht den Ester dargestellt, um diesen mit dem von Hell erhaltenen vergleichen zu können. Diese Umstände, sowie das Interesse, welche derart zusammengestellte Säuren beanspruchen können, haben mich veranlasst, die erwähnte Säure durch directe Synthese darzustellen und näher zu untersuchen.

Ich habe die Malonsäureestermethode angewandt. Durch Einwirkung von α -Brombuttersäureester auf Aethylmalonsäureester und

¹⁾ Diese Berichte VI, 30.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 279.

Natriumäthylat wurde der Äthylbutenyltricarbonsäureester (Siedepunkt 280—282°) dargestellt:



Die durch Verseifen des Esters erhaltene Aethylbutenyltricarbonsäure (Schmelzpunkt 147°) wurde im Schwefelsäurebad auf ungefähr 150° erhitzt, wobei Kohlendioxyd entweicht. Die rückständige Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es wurden hierbei zwei Säuren erhalten, welche verschiedene Löslichkeit besitzen. Beide Säuren zeigten die gleiche Zusammensetzung, nämlich die der Diäthylbernsteinsäure, $C_8H_{14}O_4$.

0.196 g der schwerer löslichen Säure gab 0.1489 g Wasser und 0.3933 g Kohlensäure.

0.1868 g der leichter löslichen Säure gab 0.1428 g Wasser und 0.376 g Kohlensäure.

Ber. für $C_8H_{14}O_4$		Gefunden	
C	55.1	54.7	55.0 pCt.
H	8.1	8.4	8.5 „

Die erstgenannte Säure schmilzt in ganz reinem Zustande bei 189—190° und zeigt übereinstimmende Eigenschaften mit der von Otto erhaltenen Säure. Ihr Aethylester siedet bei 233° und kann somit als identisch angesehen werden mit dem von Hell erhaltenen, der bei 233—234° siedet.

Die leichter lösliche Säure schmilzt bedeutend niedriger, nämlich in der Regel bei 127°. Ich habe zwar in einigen Proben den Schmelzpunkt bei 133° gefunden, dann enthielt aber die Säure wahrscheinlich eine geringe Menge höher schmelzender Säure.

Nach den in dem letzt erschienenen Heft dieser Berichte veröffentlichten neuen Untersuchungen über *s*-Dimethylbernsteinsäure von Otto und Rössing existiren zwei solche Säuren, von denen die höher schmelzende beim Erhitzen in die niedrig schmelzende übergeht. Der Gedanke lag nahe, dass bei der Diäthylbernsteinsäure ein ähnlicher Vorgang stattfindet, was um so wahrscheinlicher erschien, da bei der Bildung der zweibasischen Säure aus der dreibasischen etwas Wasser abgespalten wird und Anhydrid entsteht, welches sich beim Kochen mit Wasser erst allmählich löst. Der Versuch hat die

Annahme bestätigt. Erhitzt man die reine bei 189—190° schmelzende Säure, so geht sie, wenn auch nicht ganz vollständig, in Anhydrid über, welches ungefähr bei 240° überdestillirt. Wenn dieses mit Wasser gekocht wird, erhält man eine Lösung, aus der nur oder in überwiegender Menge die bei 127° schmelzende Säure auskrystallisirt. Ob die beiden Säuren sich in Bezug auf Anhydridbildung verschieden verhalten, bleibt vorläufig unentschieden. Aus ihren Salzen freige-macht zeigen sie unveränderten Schmelzpunkt.

Die Löslichkeit der beiden Säuren ist, wie schon angedeutet, eine verschiedene. Nach einer Bestimmung lösen 100 Theile Wasser bei Zimmertemperatur (23°) 0.61 Theile der bei 189—190° schmelzenden und ungefähr 2.4 Theile der bei 127° schmelzenden Säure.

Die Krystalle der beiden Säuren zeigen schon dem blossen Auge ein ganz verschiedenes Aussehen. Mein College Professor Wük hat sie krystallographisch untersucht und theilt mit, dass die höher schmelzende in langgestreckten Nadeln krystallisirt, welche ein rechtwinkliges Axensystem zeigen und wahrscheinlich rhombisch sind. Die niedrigerschmelzende Säure dagegen bildet rhomboëdisch-tafelförmige Krystalle, welche ein schiefwinkliges Axensystem zeigen und wahrscheinlich monoklin sind.

Die beiden Säuren zeigen also in ihren physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform vollständige Verschiedenheit.

Eine ausführlichere Mittheilung über die beiden Säuren, sowie über ihre Salze werde ich an anderer Stelle veröffentlichen. Auch die Aethylmethylbernsteinsäure habe ich in Untersuchung genommen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

628. A. F. Holleman: Notizen über Phenylacetylen und Diphenyldiacetylen.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Folgenden theile ich einige Versuche mit, die auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. v. Baeyer ausgeführt wurden. Zunächst wurde nach einer besseren Methode gesucht zur Darstellung von Phenylacetylen, ausgehend einmal vom Aethylbenzol, das andere Mal von der Phenylpropiolsäure.

Die Ausbeute an Phenylacetylen aus Aethylbenzol nach dem Verfahren von Friedel und Bahlson¹⁾ bleibt weit hinter der theoreti-

¹⁾ Bull. soc. chim. 35, 55.