

**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 Bahlson<sup>1)</sup> bleibt weit hinter der theoreti-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 35, 55.

sehen zurück. Auf folgende Weise wird sie besser. Die Umwandlung von Aethylbenzol in Monobromstyrolen wird in der von den genannten Chemikern beschriebenen Weise ausgeführt. Anstatt dies aber mit Kali in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, gelingt die Abspaltung von Bromwasserstoff hieraus auch durch anhaltendes Kochen am Rückflusskühler mit sehr concentrirtem, überschüssigem alkoholischem Kali, worin man noch gepulvertes Kali bringt. 2 g vom so gewonnenen Product gaben 1.25 g Kupferphenylacetylen, oder 0.8 g Phenylacetylen. Es bestand also zu 40 pCt. aus den Kohlenwasserstoff.

Glaser <sup>1)</sup> bekam Phenylacetylen aus Phenylpropiolsäure durch Erhitzen mit Wasser auf 120°. Im offenen Gefäss gelingt die Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure durch langsame Destillation mit der doppelten Gewichtsmenge Phenol. Das Destillat wird mit Natronlauge gesättigt und nun im Dampfstrom das Phenylacetylen übergetrieben. Ausbeute aus 10 g Säure: 2.5 g. Es ist bei dieser Darstellungsweise namentlich darauf Acht zu geben, dass beide Substanzen gut trocken sind, da sonst erhebliche Mengen Acetophenon auftreten können.

Jodphenylacetylen,  $C_6H_5 \cdot C : CJ$ . Diese Verbindung wurde in derselben Weise dargestellt, wie v. Baeyer die Jodverbindungen der fetten Acetylenverbindungen bereitet hat. <sup>2)</sup> Es wurde so eine braungelbe Flüssigkeit erhalten mit dem charakteristischen Geruch der Jodacetylenverbindungen; mit ammoniakalischer Silberlösung bildete sie Phenylacetylen Silber. Beim Erhitzen trat Zersetzung ein.

Das Diphenyldiacetylen wurde nach der Methode von v. Baeyer und Landsberg <sup>3)</sup> dargestellt. Man reinigt es am besten durch Kochen der alkoholischen oder essigsäuren Lösung mit Thierkohle. Den Schmelzpunkt fand ich bei 88° und nicht, wie Glaser (l. c.) angiebt, bei 97°. Nachstehende Analysen bewiesen die Reinheit meines Präparates:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{10}$
C	94.91	94.61	95.05 pCt.
H	5.36	5.46	4.95 „

Wenn das Diphenyldiacetylen in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt wird, so bildet sich eine ölige Substanz, welche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung schwach auf Phenylacetylen reagirt. Es ist diese Spaltung ein Analogon von derjenigen, welche die Diacetylen-dicarbonssäure unter Einwirkung reducirender Agentien zeigt <sup>4)</sup>, indem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 151.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2269.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 57.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 680.

sie in Propionsäure verwandelt wird; hier wie dort wird das Molekül bei der mittleren einfachen Bindung gesprengt.

Wenn in essigsaurer oder ätherischer Lösung Brom im Verhältniss von 4 Atomen auf 1 Molekül des Diphenyldiacetyls unter Abkühlung zugefügt wurde, verschwand das Brom nur theilweise. Nach einiger Zeit fingen sich an Krystallblättchen auszuscheiden, die sich durch weiteres Kühlen noch vermehrten. Aus Aether umkrystallisirt erhält man zwei Arten von Krystallen: farblose, kleine, prismatische vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  in geringer Menge und als Hauptproduct grössere gelbe, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $149\text{--}153^{\circ}$  schmelzen. Die bei  $173^{\circ}$  schmelzende Verbindung hat annähernd den Bromgehalt eines Tetrabromadditionsproductes. Die anderen hatten in zwei verschiedenen Darstellungen einen Bromgehalt von 53.6 bzw. 54.6 pCt., was hinweist auf eine Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ , welche 54.3 pCt. Brom verlangt. Durch sehr häufiges fractionirtes Krystallisiren konnte sie aber nicht zerlegt werden.

Hrn. Prof. v. Baeyer sei schliesslich mein bester Dank gesagt für das rege Interesse, welches er mir bei diesen Versuchen stets gezeigt hat.

### 629. Ferd. Tiemann: Ueber das Nitril der Salicylsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXX, eingegangen am 17. November.]

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Salicylsäurenitrils ist bereits im Jahre 1856 durch Erhitzen von Salicylsäureamid auf  $270\text{--}300^{\circ}$  von H. Limpricht<sup>1)</sup> dargestellt und als Salicylsäureimid beschrieben worden. Dieselbe Verbindung hat L. Henry<sup>2)</sup> als normales Salicylsäurenitril angesprochen. E. Grimaux<sup>3)</sup> hat darauf hingewiesen, dass der von H. Limpricht dargestellte Körper, welcher erst bei  $280\text{--}285^{\circ}$  schmilzt, gegen chemische Agentien, z. B. concentrirte Schwefelsäure äusserst beständig ist und sich nur durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure umwandeln lässt, nicht das normale sondern nur ein polymeres Salicylsäurenitril sein könne. Grimaux

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 98, 256.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 490.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. 13, 25.