

durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure schmolz stets 3° — 4° niedriger als die aus Wasser krystallisirte.

Das Barytsalz ist schwer krystallisirbar; es bildet dünne Blättchen. Es löst sich in etwa 45 Theilen kalten Wassers, weit leichter in der Hitze. Sein Krystallwasser entweicht schon über Schwefelsäure.

0,5637 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0,0430 Gr. Wasser und gaben 0,2633 Gr. schwefelsauren Baryt.

	berechnet:	gefunden:
$2(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)$	— 298 — 63,28	—
Ba	— 137 — 29,10	29,4
$2\text{H}_2\text{O}$	— 36 — 7,62	7,63

Das Kupfersalz wird als ein blau-grüner amorpher Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von aethylbenzoesaurem Natron mit einer Lösung von Kupfervitriol versetzt wird.

0,2218 Gr. des bei 130° getrockneten Salzes gaben: 0,4827 Gr. Kohlensäure, 0,1004 Gr. Wasser und 0,0489 Gr. Kupferoxyd.

	berechnet:	gefunden:
C_{18}	— 216 — 59,75	59,34
H_{18}	— 18 — 5,00	5,02
Cu	— 63,5 — 17,57	17,61
O_4	— 64 — 17,68	—

Nach diesen Versuchen kann kein Zweifel darüber sein, daß die von Fittig aus Diaethylbenzol dargestellte Aethylbenzoesäure mit der synthetisch aus Aethylbenzol bereiteten Säure identisch ist.

153. C. Glaser: Beiträge zur Kenntnifs des Acetenylbenzols.

(Mittheilung X. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Das Acetenylbenzol oder Phenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}$, welches ich vor einiger Zeit aus der Phenylpropionsäure und aus dem Styrol dargestellt habe und das seitdem auch von Berthelot und von Friedel auf anderem Wege erhalten wurde, hat die bemerkenswerthe Fähigkeit, mit Metallen und Metalloxyden Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, welche alle Glieder der Acetylenreihe auszeichnet.

Gelegentlich der Abrundung dieses Gegenstandes für eine ausführliche Publikation habe ich einige ergänzende Beobachtungen bezüglich der eigenthümlichen Natur dieser Metallverbindungen gemacht, die ich in Nachfolgendem zusammenstelle.

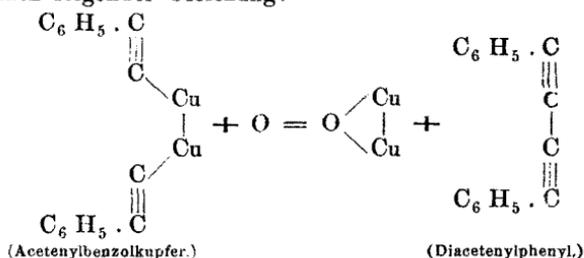
1) Kupferverbindung des Acetenylbenzols.

Beim Vermischen der Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür mit einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung von Acetenyl-

benzol scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, den ich gestützt auf einige Kupferbestimmungen als nach der Formel $(C_6H_5 \cdot C_2)_2 Cu + CuO$ zusammengesetzt ansah. Eine vollständige Analyse dieser Verbindung belehrte mich, daß die Substanz sauerstofffrei ist und derselben die Formel $(C_6H_5 \cdot C_2)_2 Cu_2$ zukömmt.

2) Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}$.

Schüttelt man Acetenylbenzolkupfer mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in starkem Alkohol bei Zutritt von Luft, so löst sich dasselbe vollständig auf; die Lösung enthält aber nicht mehr die unveränderte Kupferverbindung, sondern durch Einwirkung des Sauerstoffs haben sich Kupferoxydul und ein neuer Kohlenwasserstoff gebildet, nach folgender Gleichung:



Dem neuen Kohlenwasserstoffe, der zum Acetenylbenzol in derselben Beziehung steht, wie das Dibenzyl zum Toluol, wird wohl der Name Diacetenylphenyl zukommen. Derselbe scheidet sich in schönen, glänzenden Nadeln aus, wenn man die eben erwähnte alkoholische Lösung mit etwas Wasser verdünnt.

Das Diacetenylphenyl kann durch Umkrystallisiren aus heißem 50 % Alkohol leicht rein in zolllangen, glatten Nadeln erhalten werden. Dieselben schmelzen bei $97^{\circ} C$ und sind in Alkohol und in Aether leicht löslich. Wasser vermag selbst bei der Siedehitze nur wenig davon aufzulösen.

In einer Bromatmosphäre nimmt der neue Kohlenwasserstoff 4 Moleküle Br ohne Austritt von BrH auf und verwandelt sich dadurch in eine zähe vogelleimartige Masse. Starke Salpetersäure verharzt denselben, während verdünntere Säure ohne Einwirkung ist. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Substanz bei gelinder Wärme.

Das Diacetenylphenyl hat die dem Acetenylbenzol zukommende Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, verloren. Wie aus obiger Formel ersichtlich, sind gerade die Wasserstoffatome der Muttersubstanz, welche der Metallsubstitution fähig waren, eliminirt. Dagegen bildet der neue Kohlenwasserstoff eine schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die bei 108° schmilzt und nach Messungen des Hrn. vom Rath dem rhombischen Systeme angehört. Es gelang mir nicht, das Acetenylbenzol mit Pikrinsäure zu verbinden.

Der hier beschriebene Kohlenwasserstoff ist, so viel mir ersichtlich, die kohlenstoffreichste chemische Verbindung, indem er auf $4,95 \frac{1}{8}$ H $95,05 \frac{1}{8}$ C enthält, also mehr als manche Kohlensorten.

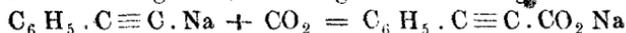
3) Acetenylbenzolsnatrium $C_6H_5 \cdot C_2Na$.

Wird in eine Auflösung von Acetenylbenzol in 10 Vol. wasserfreien Aethers Natrium in dünnen Scheiben gegeben, so scheidet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und unter Erwärmung ein weißes Pulver ab, das sich bei einem Ueberschusse von Natrium so lange vermehrt, als noch Acetenylbenzol in der Flüssigkeit ist.

Filtrirt man dieses Pulver ab und preßt es zwischen Fließpapier, so erwärmt sich dasselbe bei Zutritt der Luft und verglimmt dann unter Hinterlassung eines schwarzen schwammigen Rückstandes, der aus Kohle und kohlenurem Natrium besteht. Giebt man dagegen die Masse nach dem Abpressen schnell in Wasser, so zersetzt sich dieselbe in Natron und Acetenylbenzol. Die Bildung und die letzt-erwähnte Zersetzung dieser Substanz lassen dieselbe als ein Natrium-substitutionsproduct des Acetenylbenzols erscheinen, eine Ansicht, welche durch die nachfolgende Reaction bestätigt wird.

4) Synthese der Phenylpropionsäure.

Beim Behandeln der vorher beschriebenen Verbindung mit Kohlensäureanhydrid wird dieselbe mit größter Leichtigkeit in phenylpropionsaures Natrium übergeführt, nach folgender Gleichung:



Diese interessante Synthese ist mit ganz geringen Mengen des Acetenylbenzols leicht auszuführen; man hat nur nöthig, in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs Natrium einzutragen und einen mäßigen Strom trockner Kohlensäure durchzuleiten; es entsteht dann ohne Nebenproducte das Natriumsalz der Phenylpropionsäure, aus welchem die Säure sofort in reinem Zustande abgeschieden werden kann.

Ich habe vergeblich versucht, die der Phenylpropionsäure homologe Säure durch Einwirkung von Chloressigsäureäther auf das Acetenylbenzolsnatrium zu erhalten; ebensowenig ist es mir gelungen, die obige Reaction zur Synthese der Propionsäure aus Acetylen, Natrium und Kohlensäureanhydrid auszudehnen.

154. H. E. Roscoe: Ueber Vanadium.

Vanadium bildet drei verschiedene Chloride. Nämlich VCl_4 , VCl_3 , VCl_2 .

Das Tetrachlorid entsteht beim Verbrennen von Vanadium oder