bei 80° dagegen, mit der doppelten Zinkmenge:

	a.	b.
während $\frac{1}{4}$ Stunde	96,56 pC.	—
„ $\frac{1}{2}$ „	96,27 „	83,20 pC.
„ 1 „	99,75 „	97,91 „
bei 100°:		
während $\frac{1}{2}$ Stunde	98,40 pC.	85,25 pC.

Es ist indessen bei diesen Versuchen wohl zu beachten, dass das Verfahren mit beträchtlich grösseren Unsicherheiten behaftet ist, als dasjenige zur Ermittlung der Zersetzungsbeträge der beiden Bromdimethyläthylene, $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CBrCH}_3$, mittels alkoholischer Kalilösung. Im letzteren Falle kommen homogene Lösungen der Ingredienzien in Anwendung, während hier der die Abspaltung bewirkende Zinkstaub sich mit der zu zersetzenden organischen Verbindung nicht gleichförmig mischen lässt.

Die Versuche sollen gelegentlich womöglich unter gleichartigen Bedingungen wiederholt und dann besondere Sorgfalt auf die jedesmalige Benutzung ganz frischer Präparate verwendet werden, um zu ermitteln, ob nicht auch die Dimethylacetylendibromüre, die sich ja bei längerem Stehen ebenfalls etwas verändern, theilweise etwas in einander übergehen.

II. Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglinsäure und Angelicasäure;

nach Versuchen von *H. P. Talbot* und *M. Henze*.

In meinem Laboratorium zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche, Halogensubstitutionsproducte geometrisch-isomerer ungesättigter Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel

durch nascirenden Wasserstoff in diese selbst überzuführen, sind bisher meist erfolglos geblieben. Abgesehen von ganz

gesättigten Producten bilden sich gewöhnlich beide Kohlenwasserstoffe gleichzeitig, zuweilen die nicht zu erwartende Modification sogar in überwiegender Menge. Dabei findet wahrscheinlich nicht einfache Ersetzung des Halogens durch Wasserstoff, sondern zweifellos zunächst eine vollständige oder beginnende Addition und dann erst die Abspaltung von Halogenwasserstoff statt, z. B.:

Einen gut gangbaren Weg zur Bereitung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bieten dagegen vielleicht die Spaltungen der Natriumsalze von Halogenwasserstoff-Additionsproducten geometrisch-isomerer $\alpha\beta$ -ungesättigter Säuren dar. So darf z. B. erwartet werden, dass die Tiglinsäure und Angelicasäure sich in die geometrisch-isomeren Dimethyläthylene verwandeln lassen:

Dieser Weg schien um so mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten, als es Ernst Schmidt²¹⁾ bereits im Jahre 1881 unter Fittig's Leitung gelungen war, durch Addition von Jodwasserstoff an Tiglinsäure und Angelicasäure zwei verschiedene β -Jod- α -methylbuttersäuren darzustellen, die freilich nach Fittig²²⁾ beim Erwärmen ihrer Salzlösungen das gleiche Pseudobutylen liefern sollen. Da die Methoden der Untersuchung geometrisch-isomerer Verbindungen damals noch wenig entwickelt waren und wesentliche Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften der beiden Modificationen des symmetrischen Dimethyläthylens in keinem Falle zu erwarten sind, so konnte die erwähnte Angabe Fittig's noch immer auf einem sehr erklärlichen Irrthum beruhen. Es erschien daher eine Revision dieser Versuche geboten.

Ich habe zunächst Herrn Henry Paul Talbot²³⁾ mit einer Wiederholung derselben betraut. Es gelang ihm zwar nicht, die beiden erwarteten stereoisomeren Dimethyläthylene zu isoliren, wohl aber wies er ihre Existenz durch die Verbindung mit Brom zu nicht identischen Dibromüren nach, welche mittels Alkali in wiederum nicht identische ungesättigte Monobromüre — die beiden bekannten Brompseudobutylene — übergingen, welche mit wesentlich verschiedener Geschwindigkeit durch Alkalien zersetzt wurden. So gab der Kohlenwasserstoff aus Tiglinsäure ein höher siedendes und schwerer zersetzbares Brombuten als der aus Angelicasäure dargestellte. Ersterer musste, wie die Theorie voraussah, das plansymmetrische Pseudobutylen gewesen sein, denn nur dieses kann schwer zersetzbares Brombutylen liefern:

²¹⁾ Diese Annalen **208**, 253.

²²⁾ Diese Annalen **216**, 161 u. 162 Anm.

²³⁾ Dissertation, Leipzig 1890.

Aus der Angelicasäure dagegen musste thatsächlich das centrisc-symmetrische Dimethylacetylen entstanden sein, denn nur dieses konnte in entsprechender Vorgangsfolge in das durch Alkali leicht angreifbare plansymmetrische Bromdimethyläthylen übergehen:

Herr Talbot hatte damals sowohl viel Zeit als grosse Mengen der kostbaren Ausgangsmaterialien auf die resultatlosen Versuche verwendet, zwei verschiedene Bromwasserstoff-Additionsproducte der ungesättigten Säuren darzustellen. Infolge dessen verfügte er bei den entscheidenden Zersetzungen nicht mehr über genügendes Material, um die äusserst flüchtigen Kohlenwasserstoffe auf ihre schwer bestimmbaren Siedepunkte zu untersuchen, resp. sie eventuell durch fractionirte Destillation zu reinigen. Eine Wiederholung seiner Versuche wurde schon damals in Aussicht genommen, aber bis zur vollständigen Erledigung der noch obwaltenden Dunkelheiten und Widersprüche in unserer Kenntniss der Stereoisomeren der Formel

zurückgestellt. Nach Abschluss der vorstehend mitgetheilten Untersuchungen über diese Körper habe ich meinen damaligen Vorlesungsassistenten, Herrn Martin Henze veranlasst, die Arbeit wieder aufzunehmen. Er hat sie mit Erfolg zu Ende geführt²⁴⁾.

1. Die Addition von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff an Tiglinsäure und Angelicasäure;

von H. P. Talbot.

In Fittig's Laboratorium hatte A. Pagenstecher²⁵⁾ schon im Jahre 1879 das Verhalten der Tiglinsäure und An-

²⁴⁾ Dissertation, Leipzig 1897.

²⁵⁾ Diese Annalen **195**, 108 u. f.

gelicasäure gegen bei 0° gesättigte wässrige Bromwasserstofflösung untersucht und war dabei zu dem Ergebnisse gekommen, dass die beiden Producte keinerlei Verschiedenheit zeigen.

Ich habe diese Versuche mit dem gleichen Erfolge nicht nur wiederholt, sondern auch die Addition des Bromwasserstoffs zu den in Aether, Chloroform und Petroläther gelösten Säuren durchgeführt und nie ein anderes Product isoliren können als bei 66—66,5° schmelzende Pagenstecher'sche Hydrobromtiglinsäure. Die Angelicasäure liefert allerdings meist gewisse Mengen öligler Nebenproducte, die aber bromärmer sind und daher die an sich schon öligen Gemische von Hydrobromtiglinsäure mit Angelicasäure zu sein scheinen.

Die Anlagerung von Jodwasserstoff an die beiden ungesättigten Säuren führte ich zunächst nach dem von Ernst Schmidt²⁶⁾ beschriebenen Verfahren mittels der zehnfachen Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure aus. Die Erscheinungen waren die von Schmidt beschriebenen.

Die Lösung der *Tiglinsäure* erstarrte nach 18stündigem Stehen zu einem Brei glänzender Blättchen, die vor der Saugpumpe auf Glaswolle gesammelt, mit etwas Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst, über Natronkalk getrocknet und aus Petroläther umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt wurde bald bei 86,5—87° constant (E. Schmidt 86,5°). Das in gleicher Weise dargestellte Additionsproduct der *Angelicasäure*, dessen Schmelzpunkt E. Schmidt zu 46° angiebt, indem er jedoch bemerkt, dass ein kleiner Theil der Verbindung bis gegen 76° ungeschmolzen blieb, verflüssigte sich nach dem Trocknen zwischen 44° und 45°, nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther jedoch ganz unscharf zwischen 46° und 70° und gab bei Wiederholung des Reinigungsverfahrens eine geringe Menge von bei 84—86,5° schmelzenden blättrigen Krystallen der Hydrojodtiglinsäure. Die Hauptmenge der Hydrojodangelicasäure wurde um 50° herum flüssig, liess sich jedoch nicht auf scharfen Schmelzpunkt bringen.

²⁶⁾ Diese Annalen **208**, 254.

Besser und auch betreffs der Ausbeute vortheilhafter gelang die Reindarstellung beider Additionsproducte in Chloroformlösung.

Durch acidimetrische Bestimmung ergab sich, dass mit Eis gekühltes reinstes Chloroform für jeden Cubikcentimeter etwa 0,07 g Jodwasserstoffgas absorhirt.

Abgewogene Quantitäten der Tiglinsäure und Angelicasäure wurden in möglichst wenig Chloroform gelöst, mit dem anderthalb- bis zweifachen Volum der berechneten Menge der Jodwasserstoff-Absorption vermischt und sieben Tage lang kühl stehen gelassen. Darauf wurden Lösungsmittel und Jodwasserstoff im trocknen Luftstrome abgedunstet. Es hinterblieben von freiem Jod schwach gefärbte, feste, krystallinische Massen, die zwischen Papier abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt wurden.

Einmaliges Behandeln ergab aus dem Producte der Tiglinsäure farblose, blättrige Krystalle von reiner Hydrojodtiglinsäure, die bei $86,5-87^{\circ}$ schmolzen, in vorzüglicher Ausbeute: 95 pC. der Theorie.

Die Menge des fast farblos gepressten Additionsproductes der Angelicasäure betrug 96 pC. der Theorie. Es war in Petroläther viel leichter löslich als die Hydrojodtiglinsäure. Die Lösung in möglichst wenig warmem Petrolpentan lies beim Erkalten die Hauptmenge der Substanz in Prismen von $58,5^{\circ}$ bis $60,5^{\circ}$ Schmelzp. anschliessen. Bei theilweisem Verdunsten der Mutterlauge im trocknen Luftstrome wurde eine zweite, bei $56-58^{\circ}$ schmelzende, dann eine dritte Portion von $51-56^{\circ}$ Schmelzpunkt erhalten. Die letzten Mutterlaugen lieferten geringe Mengen eines Rückstandes, der bei 42° erweichte und bei 50° vollkommen flüssig war.

Aus diesem letzten Gemisch wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Petrolpentan eine kleine Menge zwischen 84° und 86° schmelzender blättriger Hydrojodtiglinsäure gewonnen, während die übrigen, zwischen 51° und 56° schmelzenden Antheile grösstentheils prismatische

Krystalle mit dem Schmelzp. 58—60,5° gaben. Aus den vereinigten, bei dieser Temperatur sich verflüssigenden Portionen wurde die reine Hydrojodangelicasäure (59,5—60,5° Schmelzp.) in grosser Menge (54 pC. der Theorie) erhalten.

Jodbestimmungen nach Carius:

I. 0,1427 g gaben 0,1473 AgJ.

II. 0,2923 g „ 0,3015 AgJ.

	Berechnet für $C_6H_9JO_2$	Gefunden	
		I.	II.
J	55,70	55,77	55,72

Bei einer Neudarstellung der Hydrojodangelicasäure wurde bei Ausschluss von Licht gearbeitet. Es resultirten 98 pC. Rohsäure, aus der mehr als 70 pC. der reinen, bei 60° schmelzenden Säure gewonnen wurden.

Ein sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren derselben ist nicht räthlich, da sich dabei die Menge der niedriger schmelzenden Producte vermehrt. Es beruht dies auf langsamer Umwandlung der Hydrojodangelicasäure in die stabilere Hydrojodtiglinsäure, von der sich gewisse Quantitäten isoliren lassen, wenn die Lösung der ersteren lange Zeit im Sieden erhalten wird.

Die beiden isomeren Hydrojodsäuren unterscheiden sich wesentlich in ihrer *Löslichkeit* in Petroläther und auch in Wasser.

Zur Bestimmung wurden dieselben in fein gepulvertem Zustande neben einander unter Umschütteln je einen Tag lang mit unzureichenden Quantitäten Petroläther in Berührung gelassen, darauf gewogene Mengen filtrirter Lösungen in tarirten Gläsern zur Trockne gebracht, die Rückstandsmenge ermittelt, vom Lösungsgewicht abgezogen und das Verhältniss zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz berechnet.

100 Theile des Petroläthers hatten aufgenommen

	bei Hydrojodtiglinsäure	Hydrojodangelicasäure
20,5°	2,9 Theile	16,8 Theile
22°	3,1 „	21,1 „
24°	4,0 „	22,4 „

In ähnlicher Weise wurden gesättigte wässrige Lösungen hergestellt, deren Gehalt an Säure durch *schnelles* ²⁷⁾ Titriren mit Zehntelnormalkali lange bestimmt wurde.

100 Theile Wasser hatten gelöst

bei	Hydrojodtiglinsäure	Hydrojodangelicasäure
20°	0,64 Theile	1,49 Theile
20,5°	0,65 „	1,55 „

Mischungen der ungesättigten Säuren mit einander oder mit den Jodwasserstoff-Additionsproducten hatten nach dem Zusammenschmelzen folgende Eigenschaften:

- 1 Mol. Hydrojodtiglinsäure und 1 Mol. Tiglinsäure: fest, 44—60° Schmelzpunkt.
- 1 Mol. Hydrojodtiglinsäure und 1 Mol. Angelicasäure: fest, 28° bis 62° Schmelzpunkt.
- 1 Mol. Hydrojodangelicasäure und 1 Mol. Tiglinsäure: fest, 28° bis 32° Schmelzpunkt.
- 1 Mol. Hydrojodangelicasäure und 1 Mol. Angelicasäure: Oel, schon beim Zusammenreiben.
- 2 Mol. Hydrojodangelicasäure mit 1 Mol. Hydrojodtiglinsäure: fest, 42—50° Schmelzpunkt.

2. Zersetzung der Hydrojodsäuren mit Natriumcarbonat;

von H. P. Talbot.

Weiter oben wurde bereits angeführt, dass Fittig ²⁸⁾ aus den beiden Schmidt'schen Jodwasserstoff-Additionsproducten der Tiglinsäure und Angelicasäure dasselbe Butylen erhalten zu haben angiebt, ohne die Thatsachen, welche die Identität beider Producte bei „näherer Untersuchung mit Sicherheit“ dargethan haben, weiter zu erwähnen.

Da das Pseudobutylen nach Lieben ²⁹⁾ schon bei +1° siedet und ein etwaiges geometrisch Isomeres sich nicht sehr davon unterscheiden konnte, so verzichtete ich bei den mir zu Gebote stehenden ziemlich geringen Mengen der jodhaltigen

²⁷⁾ Es tritt bald Nachsäuerung ein.

²⁸⁾ Diese Annalen **216**, 162 Anmerkung Schluss.

²⁹⁾ Diese Annalen **150**, 110.

Säuren auf die Isolirung der Kohlenwasserstoffe und wandelte sie durch Einleiten in Brom direct in die Dibromüre um. Aus letzteren waren die bereits bekannten Monobrompseudo-butylene darzustellen und dann durch die Bestimmung ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten gegen alkoholische Kalilösung zu charakterisiren.

Je ein Mol. der geiodeten Säure wurde mit zwei Mol. Soda trocken in ein mit Gasleitungsrohr und Hahntrichter versehenes Kölbchen gebracht und durch letzteren die 15fache Menge eiskalten Wassers hinzugegeben. In kurzer Zeit war unter Kohlensäureentwicklung alles gelöst. Beim Erwärmen auf 30° trat langsame, continuirliche Gasentwicklung ein, die erst bei 40° lebhafter wurde. Jetzt war dem Kohlensäureanhydrid ein brennbares Gas beigemengt, das in einem mit Eis gekühlten und dunkel gehaltenen Liebig'schen Kaliapparate durch Brom absorbirt wurde. Schon unterhalb 100° hörte die Gasentwicklung auf.

Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge wurde das unverbundene Brom entfernt und ein farbloses Oel gewonnen, welches mittelst Chlorcalcium getrocknet, rectificirt und auf seinen Bromgehalt geprüft wurde. Letzterer entsprach in beiden Fällen der Formel des Butylendibromürs $C_4H_8Br_2$.

Das 84,0 pC. der Theorie betragende Product aus *Hydrojodtiglinsäure* siedete unter einem Drucke von 747 mm fast vollständig zwischen 155,5° und 156,5°, unter 70 mm Druck bei 83—84°.

0,2843 g gaben 0,4950 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	74,07	74,09

Das aus Hydrojodangelicasäure in relativ geringerer Ausbeute (42,5 pC. der Theorie) erhaltene Pseudobutylendibromür destillirte bei 70 mm Druck und 84—85°.

0,3397 g gaben 0,5903 AgCl.

	Gefunden
Br	73,95

Bei der Zersetzung der Hydrojodtiglinsäure lieferte die alkalische Flüssigkeit beim Ansäuern etwas Tiglinsäure, wogegen die aus Hydrojodangelicasäure erhaltene nichts abschied. Als sie zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde, nahm letzterer ausser Jodnatrium eine ziemlich beträchtliche Menge eines höchst löslichen organischen Natriumsalzes auf, das nicht umkrystallisirt werden konnte und wahrscheinlich Oxyvaleriansäure enthielt.

Zur Umwandlung der Pseudobutylendibromüre in Monobrompseudobutylene wurden jene in Portionen von je 10 g mit 25 g einer 20 procentigen alkoholischen Kalilösung vermischt. Als die sehr bemerkbare, unter Abscheidung von viel Bromnatrium eingetretene freiwillige Erwärmung nachgelassen hatte, wurde etwa dreiviertel Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann Wasser bis zur Lösung des Salzschlammes zugegeben. Es schieden sich jetzt schwere, wohlriechende, farblose Oele aus, die mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt wurden. Bei längerem Stehen färbten sie sich und nahmen den schon wiederholt beschriebenen unangenehmen Geruch unter Entwicklung von Bromwasserstoffnebeln an.

Monobrompseudobutylene

aus Hydrojodtiglinsäure	aus Hydrojodangelicasäure
Siedep. 89—94°	83—86°
0,2479 g gaben 0,3445 AgBr	0,1991 g gaben 0,2771 AgBr
Gefunden 59,14 pC. Br	59,22 pC. Br
Berechnet für C_4H_7Br 59,26 pC. Br.	

Das Monobrompseudobutylene aus der Hydrojodtiglinsäure stimmt daher im Wesentlichen mit dem von Hölz dargestellten überein.

Zur möglichsten Sicherung dieses Ergebnisses wurden schliesslich noch die relativen Geschwindigkeiten der Abspaltung von Bromwasserstoff aus beiden Monobrompseudobutylene durch alkoholische Natriumäthylatlösung ermittelt.

Die Methode war die schon oft beschriebene.

Gewogene Quantitäten der Brompseudobutylene wurden stets im gleichen Verhältnisse mit einer Lösung von einem Theil Natrium in 11 Theilen absolutem Alkohol in Glasröhren eingeschmolzen und paarweise im gleichen Thermostaten gleich lange auf gleich hohe Temperatur erhitzt. Neben einander schnell abgekühlt, wurde der Inhalt der Röhren mit Wasser versetzt, die mit Salpetersäure deutlich angesäuerte Flüssigkeit mit Silbernitrat ausgefällt und das Bromsilber zur Wägung gebracht.

Es ergaben

Monobrompseudobutylene von 89—94° Siedepunkt aus

Hydrojodtiglinsäure:

Gewicht der Substanz	0,5669 g	0,3062 g	0,4723 g
„ „ NaOC ₂ H ₅ -Lösung	1,70 g	0,91 g	1,41 g
Erhitzung { Höhe	60°	60°	100°
„ { Dauer	1½ Stunde	1½ Stunde	1½ Stunde
AgBr	0,0182 g	0,0206 g	0,1887 g

Bromwasserstoffcrotonylene von 83—86° Siedepunkt aus

Hydrojodangelicasäure:

Gewicht der Substanz	0,5986 g	0,3534 g	0,4316 g
„ „ NaOC ₂ H ₅ -Lösung	1,78 g	1,06 g	1,26 g
Erhitzung { Höhe	60°	60°	100°
„ { Dauer	1½ Stunde	1½ Stunde	1½ Stunde
AgBr	0,0325 g	0,0599 g	0,4312 g

Daraus berechnen sich die Zersetzungs beträge für

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \parallel \\ \text{BrC-CH}_3 \end{array}$ (89—94° Siedep.)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CBr} \end{array}$ (83—86° Siedep.)
bei 60° 1½ Stunde	2,29 pC.	3,88 pC.
„ 60° 1½ „	4,83 „	12,17 „
„ 100° 1½ „	28,69 „	73,45 „

Das aus *Hydrojodtiglinsäure* entstehende Monobromür wird daher weit schwerer angegriffen als das aus *Hydrojodangelicasäure* gebildete Isomere. Ersteres ist im Wesentlichen Monobrompseudobutylene,

letzteres Bromwasserstoffcrotonylen,

3. Darstellung und Charakterisirung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene;

von Martin Henze.

Die Hydrojodtiglinsäure wurde nach den Angaben von E. Schmidt mittelst rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure in bei 86—87° schmelzenden Blättern, die Hydrojodangelicasäure dagegen nach dem Verfahren von Talbot bei Abwesenheit von Wasser in Chloroformlösung bereitet. Auch die letztere wurde so leicht in grösseren Mengen in Gestalt prismatischer, direct zwischen 56° und 58° schmelzender Krystalle von normalem Halogengehalte gewonnen.

0,2334 g gaben nach Carius 0,2414 g AgJ, enthielten demnach 55,89 pC. Jod, während die Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{JO}_2$ 55,70 pC. verlangt.

Zur Ausführung der Spaltung

wurden in jeder Operation 40 g der Hydrojodsäuren in einer abgekühlten Lösung von 37 g krystallisirter Soda (0,75 Mol. mit 1,5 Atomen Na) in 500 ccm Wasser aufgenommen und im Wasserbade aus einem Rundkolben langsam abdestillirt. Die Dämpfe passirten zunächst ein Kölbchen zur Aufnahme mit übergelassenen Wassers, dann ein U-förmiges Chlorcalciumrohr und traten dann in den unteren Theil eines durch Eis-Kochsalzgemisch abgekühlten Fractionirkölbchens. Aus diesem etwa noch entweichende Butengase wurden durch Brom absorbirt.

Beim Erwärmen des Reactionsgefässes entwich anfangs nur absorbirte Kohlensäure. Zwischen 30° und 40° mischte sich derselben Buten bei, dessen Entwicklung bei etwa 60° lebhaft wurde. Noch unterhalb 100° hörte jede Gasbildung auf. In den abgekühlten Fractionirkölbchen hatten sich reich-

liche Mengen äusserst leicht beweglicher und verdampfender wasserheller Flüssigkeiten gesammelt. Dieselben wurden zur Reinigung und Festlegung ihrer Siedepunkte der Destillation unterworfen und wieder in durch Eis und Kochsalz gekühlten Gefässen — schliesslich in Einschmelzröhren — gesammelt.

Bei der Destillation im Zimmer liessen sich constante Siedetemperaturen nie beobachten, wohl aber, als die Operation im Freien bei Winterkälte (-5° bis -6°) vorgenommen wurde.

Das *Product* aus *Hydrojodtiglinsäure* ging unter einem Drucke von 754 mm von $+1^{\circ}$ bis $+1,5^{\circ}$, weitaus die Hauptmenge bei $+1,5^{\circ}$, über.

Der aus *Hydrojodangelicasäure* gewonnene Kohlenwasserstoff dagegen siedete unter gleichem Drucke von $+2^{\circ}$ bis $+2,7^{\circ}$ — die Hauptmenge bei $+2,5^{\circ}$.

So oft die Destillationen auch wiederholt wurden, stets zeigten die Producte die angegebenen Siedepunkte.

In den rückständigen, noch immer schwach alkalisch reagirenden und unverändertes Natriumcarbonat neben viel Jodnatrium enthaltenden wässrigen Lösungen fanden sich nur sehr geringe Mengen organischer Säuren.

Die zwar unbedeutenden, aber constanten Unterschiede in den Siedepunkten der beiden Kohlenwasserstoffe mussten sich in ihren Bromadditions- und Substitutionsproducten noch deutlicher herausstellen, wenn in ihnen wirklich die geometrisch-isomeren Modificationen vorlagen.

Ihre Dämpfe wurden daher in abgekühltes, dunkel gehaltenes Brom destillirt, die Ueberschüsse des Halogens durch Schütteln mit stark verdünnter Kalilauge entfernt und die farblos gewordenen schweren Oele nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt.

Das aus *Hydrojodtiglinsäure* stammende *Dibromür* ging unter 766 mm Druck constant bei 158° über und lieferte aus 0,1944 g Substanz 0,3379 g AgBr, enthielt demnach 73,96 pC. gegen den für die Formel $C_4H_8Br_2$ berechneten Werth von 74,07 pC. Brom.

Das *Dibromür* aus dem durch Spaltung der *Hydrojodangelicasäure* entstandenen Dimethyläthylen dagegen destillierte bis auf wenige Tropfen Vor- und Nachlauf unter 766 mm Druck bei 161° und gab aus 0,1699 g Substanz 0,2944 g AgBr, enthielt demnach 73,74 pC. Brom.

Mittelst alkoholischer Kalilösung, deren Gehalt zu 0,23 g Aetzkali in 1 cem ermittelt worden war, wurden die Dibromüre in die monobromsubstituirten Dimethyläthylene übergeführt. Beim Vermischen gewogener Mengen der Dibromüre mit wenig mehr als ein Mol. Kaliumhydrat trat Erwärmung und Abscheidung von Bromkalium ein. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade wurden die Reactionen zu Ende geführt und mittelst Wasser die ölförmigen Producte abgeschieden im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, noch einige Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das aus *Hydrojodtiglinsäure* stammende Monobromür ging fast scharf bei 93,5° über und lieferte aus 0,2504 g Substanz 0,3463 g AgBr, enthielt demnach 58,87 pC. Brom gegen den von der Formel C_4H_7Br verlangten Betrag von 59,25 pC.

Das aus der *Hydrojodangelicasäure* erhaltene Isomere destillierte fast vollkommen zwischen 85° und 86° und enthielt 58,99 pC. Brom (aus 0,2284 g Substanz 0,3162 g AgBr).

Beide Verbindungen wurden nun auf ihre Zersetzbarkeit durch Alkalien dadurch geprüft, dass in Einschmelzröhrchen gleiche Mengen mit gleichen, schwach überschüssigen Quantitäten der obigen, 0,23 g Kaliumhydrat im Kubikcentimeter enthaltenden alkoholischen Kalilösung neben einander gleich lange im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Nach einer Viertelstunde wurden sie gleichzeitig in kaltes Wasser geworfen, nach eingetretener Abkühlung geöffnet, die Inhalte mit Wasser quantitativ in Bechergläser gespült und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittelst Silbernitrat ausgefällt und aus dem Bromsilbergewichte die Beträge der Zersetzung

in Procenten berechnet. Es ergaben

Product aus Hydrojodtiglinsäure (93,5° Siedepunkt) 12,2 pC. und 11,1 pC. Zersetzung.

Product aus Hydrojodangelicasäure (85—86° Siedepunkt) 87,4 pC. und 88,5 pC. Zersetzung.

Danach steht es fest, dass das Brombutylen aus *Hydrojodtiglinsäure* vom Siedep. 93,5° das früher als Monobrompseudo-butylen bezeichnete *centrisch-symmetrische Bromdimethyläthylen* ist, welches nur aus dem *plansymmetrischen Dimethyläthylen* entstanden sein kann:

Das bei 85—86° siedende Brombutylen aus Hydrojodangelicasäure dagegen muss das Bromwasserstoffcrotonylen oder *plansymmetrische Monobromdimethyläthylen* sein, welches sich nur aus dem Dibromür des *centrisch-symmetrischen Dimethyläthylens* ableiten lässt:

Damit aber sind die eingangs dieser Mittheilung entwickelten theoretischen Voraussetzungen in vollkommenster Weise thatsächlich bestätigt worden.