JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

259. Band.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität
Straßburg.

Ueber die Einwirkung von Brom auf die Angelica-
säure und Maleinsäure;

von *Rudolph Fittig*.

(Eingelaufen den 14. Juni 1890.)

Vor einigen Jahren *) hat Wislicenus an die Hypothesen von van't Hoff über die räumliche Lagerung der Atome in den Molekülen der Körper einige neue, speciell die Hypothese von der Drehung der gezeichneten Gebilde um eine Achse, angeknüpft und in geistvoller Weise den Versuch gemacht, mit Hülfe dieser Ansicht über die geometrische Lagerung der Atome einige Isomerieverhältnisse zu erklären, welche durch die bisherigen Anschauungen über die Verkettung der Atome eine genügende Erklärung nicht gefunden hatten. Dabei traten ihm nun mehrere von mir und meinen Schülern beobachtete Thatsachen in den Weg, welche in seine theoretischen Vorstellungen nicht recht hineinpassen wollten; er hat sich deshalb veranlaßt gesehen, unsere Arbeiten theilweise zu wiederholen, und ist zu Resultaten gekommen, welche besser mit seinen theoretischen Vorstellungen stimmen. Durch

*) Band 14 der Abhandlungen der Sächs. Ges. der Wissensch. 1887.

ernste gewissenhafte Arbeit habe ich aber die Ueberzeugung gewonnen, daß die angeblichen Berichtigungen meiner Angaben diesen Namen nicht verdienen, sondern fast ausnahmslos das Gegentheil davon sind.

Ich gehe zunächst auf den Gegenstand ein, bei welchem die Differenz zwischen den Publikationen meines Freundes und den meinigen am größten ist. In Verbindung mit meinem Schüler Pagenstecher*) hatte ich vor 12 Jahren gefunden, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Angelicasäure als Hauptproduct dasselbe Dibromid entsteht, welches die Tiglinsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen liefert, daß der Proceß aber nicht ganz so glatt wie bei der Tiglinsäure verläuft, sondern neben dem Tiglinsäuredibromid in geringer Menge noch ein anderer Körper entsteht, den wir nicht in reinem Zustande erhalten konnten, weshalb wir es zweifelhaft lassen mußten, ob dieser ein eigentliches Additionsproduct der Angelicasäure sei (a. a. O. S. 125 u. 112). Es war das im Grunde keine neue Entdeckung. Demarçay**) hatte bereits vor uns die Identität der aus beiden Säuren gebildeten Bromadditionsproducte wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht. Ich vermuthete damals, daß bei sehr sorgfältiger Ausführung des Versuches und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung die Angelicasäure aber doch in ein besonderes, von dem Tiglinsäuredibromid verschiedenes Additionsproduct übergehen werde, allein unsere Versuche führten im wesentlichen zu demselben Resultat, wie die von Demarçay. Im **250.** Bande dieser Annalen S. 224 ff. behaupten nun Wislicenus und Pückert, daß bei der Einwirkung von Brom auf Angelicasäure kein Tiglinsäuredibromid, sondern ein Körper mit durchaus anderen Eigen-

*) Diese Annalen **195**, 108.

) Compt. rend. **80, 1400.

schaften entstehe, dessen große Verschiedenheit von dem Tiglinsäuredibromid sie denn auch durch die weitere Untersuchung nachgewiesen zu haben glauben.

Mir waren diese abweichenden Beobachtungen, als ich die Abhandlung von Wislicenus las, absolut räthselhaft. Ein Irrthum von meiner Seite war nicht denkbar, denn ich hatte diese Versuche zunächst mit einem anderen Schüler, Isenbeck*), ausgeführt und sie nach dessen plötzlichem Tode nochmals mit Pagenstecher wiederholt. Wir hatten, wie hervorgehoben (a. a. O. S. 125), aus 15 g Angelicasäure 27 g reines Tiglinsäuredibromid erhalten und die Identität der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung mit dem Derivat der Tiglinsäure war noch überdies durch eine krystallographische Untersuchung nachgewiesen. Es ist das in unserer Abhandlung S. 124 auch erwähnt. Ich hielt es damals für überflüssig, den ganzen Wortlaut der krystallographischen Untersuchung mitzutheilen, aber heute dürfte es von Interesse sein, das nachzuholen. Mein jetziger College Bücking, der in Verbindung mit Schimper die Untersuchung ausführte, hatte mir damals darüber folgendes mitgetheilt: „Auch die krystallographische Untersuchung ergab die Identität mit der aus Tiglinsäure erhaltenen Dibromhydrotiglinsäure. Die Krystalle haben dieselben Formen mit übereinstimmenden Winkeln. Die Zwillinge zeigen zum Theil eine vollständige Durchkreuzung; in ist zuweilen durch eine steile Tetartopyramide ersetzt, deren Flächen aber so uneben sind, daß sie keine brauchbaren Messungen liefert“.

Außerdem sind auch unsere Beobachtungen seitdem noch von Schmidt**), der in ganz anderer Weise als wir operirte, bestätigt worden.

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 515.

) Diese Annalen **208, 252.

Gleich nach dem Erscheinen von Wislicenus' Abhandlung machte ich ihn darauf aufmerksam, daß ganz unmöglich hier ein so grober Fehler von meiner Seite vorliegen könne und schlug ihm vor, die Differenz durch eine neue gemeinschaftliche Wiederholung der Versuche zu beseitigen. Da bis jetzt, nach mehr als Jahresfrist, eine Vereinbarung über die beiderseitig erhaltenen Resultate aber nicht erzielt worden ist und auch kaum Aussicht vorhanden ist, daß sie in der nächsten Zeit zu erreichen sein wird, bleibt mir zu meinem Bedauern kein anderer Ausweg, als einseitig meine eigenen Versuche zu publiciren, denn wenn ich länger schweigen wollte, würde man mein Schweigen als Zustimmung auslegen können, und die Unrichtigkeiten würden sogar in die Lehrbücher übergehen.

Man möge es mir nicht übel nehmen, wenn ich meine Versuche etwas weitläufiger beschreibe, als es sonst meine Gewohnheit ist. Es liegt mir bei dem Widerstreit der Meinungen selbstverständlich daran, die Sache so klar zu legen, daß selbst jeder einigermaßen geübte Student die Versuche wiederholen und sich von der Richtigkeit meiner Angaben überzeugen kann.

Ich habe zunächst mich etwas mit dem von Pückert bereiteten sogenannten Angelicasäuredibromid beschäftigt, von dem mein Freund Wislicenus die Gefälligkeit hatte, mir ein kleines Präparat zu schicken und mir dabei, auf meine Frage, zu bemerken, daß es ein Rest desjenigen Präparates sei, mit welchem Pückert seine Versuche gemacht habe. *Dem Körper fehlten alle Eigenschaften einer reinen chemischen Verbindung.* Das ersieht man ja auch schon klar aus der Beschreibung desselben^{*)}). Er schmolz wie Pückert richtig angiebt^{**)}), ganz allmählich zwischen 50

*) Diese Annalen 250, 245.

**) Dissertation S. 12. In diesen Annalen S. 245 steht unrichtig zwischen 50 und 70°.

und 80° und daran änderte noch so langes Stehen im Vacuum eben so wenig etwas, wie die von Pückert benutzte, merkwürdige Reinigungsmethode des mehrmaligen Umschmelzens *). Der Körper hatte die von Pückert angegebene Eigenschaft beim Zusammenbringen mit Wasser sich in ein schweres Oel zu verwandeln. Aus Schwefelkohlenstoff sowohl wie aus Benzol liefs er sich gut umkrystallisiren, aber die Krystalle, welche vollkommen das Aussehen des Tiglinsäuredibromids hatten, blieben eingebettet in einer amorph erstarrenden Masse, die sie wie ein Firnifs umgab. — Es ist mir der kleinen Menge wegen nicht möglich gewesen, viele Versuche mit diesem Präparat anzustellen, ich konnte aber mit Bestimmtheit nachweisen, dafs es keine einheitliche Verbindung war, dafs es viel Tiglinsäuredibromid enthielt, verunreinigt mit andern Körpern, worunter sich auch *Calciumverbindungen* befanden. Die Lösung des Körpers in Ammoniak gab mit oxalsaurem Ammon sofort einen ziemlich starken Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Der Gehalt an Calciumverbindungen ist nicht überraschend, denn man erfährt aus der Dissertation von Pückert (bei der Beschreibung des Versuches in diesen Annalen ist es nicht erwähnt), dafs er *bei Gegenwart von Chlorkalcium* das Brom hat auf die Säure einwirken lassen:

„Die vollständig getrocknete Tiglinsäure wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, *der stark abgekühlten Lösung Chlorkalcium zugegeben*, und tropfenweise die berechnete Menge Brom (etwas im Ueberschufs) ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zugesetzt“ (Diss. S. 11).

*) Die Bemerkung Pückert's (Dissert. S. 13), dafs der Körper dabei „einen Schmelzpunkt annimmt, welcher *nahezu* constant bei 64° liegt“, hat in dem Referate in diesen Annalen (S. 245) durch die Worte „denn dabei (beim Umschmelzen) nahm sie den *sich nicht mehr ändernden, sehr scharf beobachtbaren Schmelzpunkt von genau 64° an*“, einen präciseren Ausdruck erhalten, aber dadurch an Richtigkeit nicht gewonnen.

„Die Bromanlagerung an Angelicasäure geschah ebenso bei Vermeidung jeder Erwärmung der in oben angegebener Weise trocken gehaltenen Säure“ (Diss. S. 12).

Der Versuch von Pückert war, wenn man von dem Chlorcalcium und dem überschüssigen Brom absieht, also, so weit ersichtlich, in derselben Weise wie unsere früheren Versuche ausgeführt. Ich habe diese Versuche wiederholt, aber zunächst nur die theoretische Menge von Brom angewandt, alle Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen, jedoch der zu bromirenden Säurelösung kein Chlorcalcium hinzugefügt. Alle im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in einem Cylinder ausgeführt, der mit einem zweifach durchbohrten Korkstopfen geschlossen war. In die eine Oeffnung wurde ein zu einer ganz feinen Spitze ausgezogener, mit Hahn versehener kleiner Scheidetrichter, in die andere ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingefügt und letzteres mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Der Schwefelkohlenstoff war vorher sehr sorgfältig gereinigt und entwässert worden.

Die benutzte Angelicasäure stammte noch von unseren früheren Versuchen. Sie hatte ihre Krystallform beibehalten, war farblos geblieben und schmolz bei 44°. In 12 Jahren hatte demnach eine Veränderung der Angelicasäure nicht stattgefunden. Es wird dadurch die von Schmidt*) ausgesprochene Vermuthung, dafs die Angelicasäure beim langen Aufbewahren in Tiglinsäure übergehe, sehr unwahrscheinlich gemacht. Das Sammlungspräparat, welches Schmidt untersuchte, wird wohl von Anfang an Tiglinsäure gewesen sein. Vor meinen Arbeiten sind ja diese beiden Säuren, wie aus den Angaben über Schmelzpunkt und Siedepunkt folgt, immer mit einander verwechselt worden. Zur vollständigen Sicher-

*) Diese Annalen **208**, 265.

heit habe ich übrigens die Angelicasäure zunächst unter einer starken Schraubenpresse zwischen Papier abgepresst und dann in Portionen von 8 bis 10 g destillirt. Dabei ging sie vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 185° über; während der ganzen Destillation rührte sich das Quecksilber im Thermometer nicht. Man braucht nicht zu fürchten, daß dabei eine nachweisbare Menge in Tiglinsäure umgewandelt werde. Diese Umwandlung erfolgt nur sehr langsam, wie unsere mit Zeitbestimmungen durchgeführten Versuche *) klar zeigen. Wenn ein solcher Uebergang bei der Destillation in merklichem Grade stattfindet, so müßte jedenfalls die um 13 bis 14° höher siedende Tiglinsäure sich in dem zuletzt Uebergehenden befinden. Ich habe nun bei zwei Destillationen mit 8 bis 10 g Säure, bei welchen bis zur Trockene abdestillirt, aber die Kugel nicht überhitzt wurde, den sich beim Erkalten in der Kugel wieder verdichtenden kleinen Theil mit etwas Wasser überdestillirt. Die im wässerigen Destillat sich sofort fest abscheidende Säure war beide Male reine Angelicasäure und schmolz nach dem Abfiltriren und Trocknen im Exsiccator bei 44° . Wislicenus und Pückert behaupten zwar, ja setzen als bekannt voraus, daß reine Angelicasäure schon beim Kochen mit Wasser in Tiglinsäure übergehe **), allein ich weiß nicht, wer das beobachtet hat. Ich selbst habe niemals bei der Destillation mit Wasser eine Veränderung der Angelicasäure wahrgenommen.

Die durch einmalige Destillation erhaltene Angelicasäure, welche zu den Versuchen benutzt wurde, war bei 44° noch vollständig fest und bei 45 bis $45,5^{\circ}$ vollständig flüssig. Eine Verunreinigung von Angelicasäure mit Tiglinsäure ist übrigens leicht zu vermeiden, denn ein Gemisch der beiden Säuren ist,

*) Diese Annalen **195**, 90.

) Daselbst **195, 243.

wie ich früher bereits mitgetheilt habe, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und in einer vollständig trockenen Säure, die beim starken Auspressen zwischen Papier nichts an dieses abgiebt, kann nur die eine der beiden Säuren und niemals ein Gemisch beider vorhanden sein, weil in einem Gemenge jede der beiden Säuren mit einem Theil der anderen flüssig bleibt *).

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden sämmtlich in gleicher Weise ausgeführt. Die Lösung des einen Körpers (Angelicasäure oder Brom) in Schwefelkohlenstoff wurde in den Cylinder gegeben und dieser in ein großes Becherglas mit Wasser und viel Eis gesetzt. Nach einer Viertelstunde, während welcher die Lösung sicher die Temperatur des umgebenden Kühlwassers angenommen hatte, wurde dann die Lösung des anderen Körpers aus dem Tropftrichter in continuirlichem Tropfenfall so langsam zugesetzt, daß das Eintropfen von 30 bis 40 cbcm Schwefelkohlenstofflösung drei Viertelstunden bis eine Stunde dauerte. Während dieser Zeit wurde der Cylinder fortdauernd in schüttelnder Bewegung gehalten, dabei jedoch nie aus dem Eiswasser herausgehoben. Nach dem Mischen blieb dann die Lösung, wo es bei der Beschreibung des Versuches nicht anders bemerkt ist, immer bis zur Beendigung der Einwirkung im Eiswasser stehen. Ich glaube, daß die Beobachtung aller dieser Vorsichtsmafsregeln nicht gerade erforderlich ist, und daß sie das Resultat kaum beeinflussen, denn schon der erste Tropfen Bromlösung färbt die Säurelösung und die Entfärbung erfolgt immer sehr langsam. Mir lag es aber daran, meine Versuche möglichst einwandfrei zu machen und deshalb habe ich bei allen diese Vorsichtsmafsregeln mit peinlichster Sorgfalt inne gehalten. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die Hauptmenge des

*) Vergl. diese Annalen **195**, 91.

Schwefelkohlenstoffs in einem gut getrockneten Luftstrom abgesaugt, dann die Flüssigkeit in ein Becherglas oder auf ein großes Uhrglas übergeführt und der Rest des Lösungsmittels im Vacuum bei etwa 10 mm Druck entfernt. Beim Umkrystallisiren der Producte aus Schwefelkohlenstoff oder ganz reinem Benzol wurde nie erwärmt, sondern immer bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gearbeitet.

Versuch 1. — Der Versuch wurde in der von uns früher beschriebenen und im Wesentlichen auch von Pückert befolgten Weise mit 10 g Angelicasäure und 16 g (theoretische Menge) Brom ausgeführt, jede der beiden Substanzen in etwa 50 cbcm Schwefelkohlenstoff gelöst und die Bromlösung zu der Säurelösung getropft. Der Versuch wurde an einem hellen Tage im Juni im diffusen Tageslicht ausgeführt und nach einigen Stunden, während welcher die Färbung sichtlich abgenommen hatte, das Ganze in den Eisschrank gestellt. Pückert hat drei Tage darin stehen lassen, aber da er überschüssiges Brom anwandte, konnte er das Ende der Reaction nicht beobachten. Unsere Mischung, die wir ebenso lange stehen lassen wollten, war, als wir am folgenden Tage nachsahen, entfärbt. Ein längeres Stehenlassen hatte demnach keinen Zweck. Sie wurde in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Beim Lüpfen des Korkes zeigte sich eine Spur Bromwasserstoff. Im Vacuum blieb eine ganz schwach gelblich gefärbte Masse zurück, die dem Anschein nach ganz fest war, aber beim Abpressen zwischen Fließpapier unter einer Schraubenpresse doch noch etwas Oel an dieses abgab. Es war wohl auch noch ein Rest des Lösungsmittels zurückgehalten. Der Presskuchen war im Wesentlichen *Tiglinensäuredibromid*, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 75 bis 80°, nach nochmaligem constant bei 86° schmolz und in Wasser unverändert blieb. Auch Wislicenus, dem ich von dem Rohproduct schickte, hatte

die Gefälligkeit, mir zu bestätigen, daß es „größtentheils ja größtentheils“ aus Tiglinsäuredibromid bestehe. Trotzdem aber wird das Rohproduct, wie das Präparat von Pückert, beim Uebergießen mit Wasser in ein dickes Oel verwandelt, aber wenn man dieses wiederholt und anhaltend mit kleinen Mengen Wasser schüttelt, gehen die Verunreinigungen zuerst in die Lösung und das Oel verwandelt sich nach kurzer Zeit in kleine harte Kügelchen, die bei 86° schmelzen und reines Tiglinsäuredibromid sind.

Es ist sehr merkwürdig, wie leicht das so gut krystallisirende Tiglinsäuredibromid durch geringe Verunreinigungen unter Wasser sich in ein Oel verwandelt. Man braucht dem ganz reinen (aus Tiglinsäure dargestellten) Dibromid, welches für sich aus lauwarmem Wasser oder aus kalter wässriger Lösung im Vacuum ohne wesentliche Zersetzung umkrystallisirt und in sehr hübschen Krystallen erhalten werden kann, nur eine sehr geringe Menge ganz reiner Angelicasäure zuzusetzen, so zerfließt es damit unter Wasser sofort zu einem Oel, aber bei wiederholtem Ausschütteln mit kleinen Mengen Wassers erstarrt dieses wieder, weil die Angelicasäure viel leichter, als das Dibromid in Lösung geht.

Die Ausbeute bei diesem Versuch an nahezu reinem Tiglinsäuredibromid betrug zwischen 73 und 74 pC. der theoretischen Menge, aber sie war in Wirklichkeit zweifellos größer, da bei dem Abpressen u. s. w. nothwendig Verluste stattgefunden haben. Bei unsern früheren Versuchen (a. a. O. S. 125) hatten wir 70 pC. erhalten.

Versuch 2. Dieser Versuch wurde dadurch veranlaßt, daß Wislicenus mir brieflich mittheilte, er habe auch gefunden, daß sich Tiglinsäuredibromid bilde, wenn man die Bromlösung zu der Säurelösung setze, es bilde sich aber Angelicasäuredibromid, wenn umgekehrt die Säurelösung in die Lösung von überschüssigem Brom getropfelt werde. Zu

dem Versuch dienten 3 g Angelicasäure in 25 cbcm Schwefelkohlenstoff, welche sehr langsam (Dauer: 1 Stunde) zu 6 g Brom (theoretische Menge 4,8 g) in 25 cbcm Schwefelkohlenstoff geträpfelt wurden. Der Versuch wurde am Abend bei Gaslicht ausgeführt und da am nächsten Morgen die Bromfärbung kaum abgenommen hatte, und des überschüssigen Broms wegen das Ende des Processes nicht zu beobachten war, liefs ich das Ganze, wie Pückert es gethan hatte, drei Tage in Eiswasser, aber im diffusen Licht stehen. Die weitere Behandlung geschah, wie vorhin beschrieben. Beim Lüpfen des Stopfens zeigte sich ein wenig Bromwasserstoff. Nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum blieb eine feste, größtentheils krystallinisch, aber theilweise amorph erstarrte Masse zurück, deren Gewicht 7,5 g (Theorie 7,8 g) betrug. Dieses Product wird mit Wasser flüssig, aber durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Wassers läfst sich daraus, wenn gleich weniger leicht, als bei dem von Versuch 1, festes Tiglinsäuredibromid abscheiden. Vortheilhafter ist es, das Product in reinem wasserfreiem Benzol zu lösen. Es ist darin außerordentlich viel leichter löslich als das reine Tiglinsäuredibromid und die concentrirte Lösung kann im Exsiccator tagelang stehen, ohne Krystalle zu bilden, so dafs man wohl zu der Meinung geführt werden kann, man habe einen ganz anderen Körper unter Händen. Wartet man aber geduldig, so bilden sich in der Lösung allmählich harte Krystalldrusen, welche rasch sich vermehren. Diese wurden auf einem Filtrum mit der Pumpe abgesaugt, mit Benzol tropfenweise gewaschen, noch einmal aus Benzol und schliesslich nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Sie waren dann ganz reines Tiglinsäuredibromid. Aus den Benzolmutterlaugen wurde im Vacuum das Benzol vollständig entfernt. Der fast feste Rückstand zerflofs in einem Cylinder mit Wasser übergossen sehr rasch zu einem ganz klaren Oel,

aber aus diesem schieden sich, als ich das Ganze bei 0° stehen liefs, nach einigen Tagen reichliche Mengen von Krystallen ab. Diese wurden nach dem Abgiefsen des Wassers und des nicht erstarrten Oeles an einem Wintertage bei 0° zwischen Fließpapier abgeprefst. Sie zerflossen dann nicht mehr mit Wasser und gaben beim Umkrystallisiren aus Benzol ganz reines Tiglinsäuredibromid *). Ich habe die Ausbeute bei diesen Versuchen nicht genau bestimmt, aber schliesslich weit über die Hälfte des in Arbeit genommenen Rohproductes an reinem Tiglinsäuredibromid gewonnen.

Es wird wohl Jeder zugeben, dass die Bedingungen, unter welchen dieser Versuch ausgeführt wurde, nämlich langsames Eintragen der Säure in überschüssiges Brom, nicht gerade sehr günstig sind, um reine Producte zu erzielen. Mir lag

*) Es ist dieses eine vortreffliche Methode, um aus dem mit Wasser zerfliessenden unreinen Dibromid das Tiglinsäuredibromid abzuscheiden und dieses darin nachzuweisen. Bei kleineren Mengen gelingt dies kaum durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff, weil die Verunreinigungen die Löslichkeit so außerordentlich vergrößern. Uebergießt man ein solches Product aber in einem kleinen Stöpselcylinder mit der 5 bis 10 fachen Menge von Wasser, läßt es vollständig zerfliessen und läßt es darauf etwa einen Tag bei 0° stehen, so krystallisirt es in der Regel von selbst, immer, wenn man ein kleines Körnchen festen Tiglinsäuredibromids einträgt. Man kehrt jetzt den Cylinder um und legt ihn in schräger Richtung, so dass die feste Masse an der Gefäßwand bleibt und nicht mehr vom Wasser berührt wird. Bei Zimmertemperatur fließt dann ein kleiner Theil als Oel ab, aber die Hauptmenge bleibt fest. Man läßt dann durch Oeffnen des Cylinders das Wasser und den wieder ölig gewordenen Theil abfließen. Die feste Masse bleibt bei nachherigem Schütteln mit Wasser fest.

Nachdem ich diese Methode aufgefunden hatte, konnte ich mit Leichtigkeit aus dem von Pückert bereiteten sogenannten Angelicasäuredibromid und auch aus einem anderen, mir später von Wislicenus als „reines Angelicasäuredibromid“ gesandten, bei 80 bis 88° schmelzenden Präparate Tiglinsäuredibromid abscheiden, welches unter Wasser fest blieb.

darán, den Proceß genauer zu studiren. Um den Einwurf zu beseitigen, daß bei der Reaction größerer Quantitäten auf einander Umwandlungen durch Wärmeentwicklung stattfinden könnten, habe ich bei den beiden folgenden Versuchen mit kleinen Mengen in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet und, um das Ende der Einwirkung sicher beobachten zu können, die Menge des Broms ein wenig unter der theoretischen gelassen. Das eine Mal wurde die Bromlösung in die Säurelösung, das andere Mal die Säurelösung in die Bromlösung getropft, im Uebrigen aber bei beiden Versuchen in der gleichen vorhin beschriebenen Weise verfahren. Ich halte die Resultate dieser beiden Versuche für entscheidend.

Versuch 3. Zu 2 g Angelicasäure in 25 cbcm Schwefelkohlenstoff wurden 3 g (theor. 3,2 g) Brom in 25 cbcm Schwefelkohlenstoff getropft und das Gemisch im diffusen Lichte eines trüben Wintertages im Eiswasser stehen gelassen. Nach etwa drei Stunden begann die Flüssigkeit von unten an sich zu entfärben. Sie wurde nun durchgeschüttelt und dieses wiederholt, sobald die gleiche Erscheinung wieder eintrat. Dabei blieb das Gefäß beständig im Eiswasser. Nach einer Stunde, also 4 Stunden nach der Beendigung des Zutropfens, war die ganze Flüssigkeit entfärbt. Bromwasserstoffbildung war nicht nachweisbar. Beim Absaugen des Schwefelkohlenstoffs, bevor dieser noch ganz entfernt war, erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels hatte das Product das theoretische Gewicht von 5 g. Es war etwas feucht, was leicht verständlich ist, da ja ein kleiner Ueberschuß an Säure angewandt war und diese mit dem Dibromid ein flüssiges Gemenge bildet. Das Product ließ sich am raschesten, jedoch nicht ohne Verlust, durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff reinigen, aber das Abpressen ist nicht erforderlich, es genügt auch ein zweimaliges Umkrystallisiren

aus Schwefelkohlenstoff. Man kann aber auch das Product mit kleinen Mengen von Wasser schütteln. Damit bildet es anfänglich ein halbfestes Oel, welches aber nach kurzer Zeit ganz fest wird und dann im Vacuum getrocknet und ohne Verlust umkrystallisirt werden kann. In allen Fällen erhält man leicht ganz reines Tiglinsäuredibromid (s. S. 15 u. 16).

Um die Ausbeute daran zu bestimmen, habe ich 1 g des Productes in einer kleinen Achatreibschale unter wenig Wasser so lange zerrieben und stehen gelassen, bis es ein nicht mehr zusammenklebendes Pulver bildete. Dazu war dreimaliges Erneuern des Wassers erforderlich und es wurden im Ganzen 11 cbcm Wasser gebraucht. Das rückständige Pulver wog nach dem vollständigen Trocknen im Vacuum 0,7 g. Es schmolz bei 85° und erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff als ganz reines Tiglinsäuredibromid. Ich habe dann weiter approximativ bestimmt, wie viel Tiglinsäuredibromid sich in 11 cbcm Wasser bei Zimmertemperatur löst. Ueberschüssiges Dibromid (aus Tiglinsäure bereitet) wurde mit 11 cbcm Wasser mehrere Stunden unter häufigem Schütteln in Berührung gelassen, die Lösung dann abfiltrirt und im Vacuum auf einem Uhrglas verdunstet. Es hinterblieben 0,115 g.

In dem einen Gramm des Rohproductes waren demnach wenigstens 0,815 g reines Tiglinsäuredibromid enthalten. Daraus berechnet sich eine Ausbeute von 85 pC. der theoretischen Menge. In Wirklichkeit war die Ausbeute selbstverständlich noch gröfser, denn die Trennung des Wassers von der anfangs breiartigen Masse war ohne jeden Verlust nicht möglich und dann ist das Dibromid auch in der Lösung der nicht bromirten Säure leichter löslich, als in reinem Wasser, was schon daraus hervorgeht, dafs sich aus den drei vereinigten wässerigen Auszügen beim blofsen Stehen noch einzelne Krystalle von Tiglinsäuredibromid ausschieden.

Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, ob die bei dem Versuch in kleinem Ueberschufs angewandte Angelicasäure unverändert geblieben oder in Tiglinsäure übergegangen war. Ich habe zu dem Zweck die wässerigen Auszüge von mehreren Versuchen vereinigt und zunächst im Vacuum auf die Hälfte verdunstet, wobei sich nur Oeltropfen abschieden, dann mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction versetzt und zur Entfernung des aus dem Dibromid entstehenden Brombutylens einige Zeit gekocht. Aus der rückständigen Flüssigkeit liefs sich nach dem Ansäuern mit Aether eine Säure ausschütteln, die nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure bei 65° schmolz, also *Tiglinsäure* war. Man ist darnach wohl zu der Annahme berechtigt, dafs die Angelicasäure zuerst in Tiglinsäure übergeht und diese sich mit dem Brom verbindet.

Versuch 4. Es wurden 2,19 g Angelicasäure in 25 cbcm Schwefelkohlenstoff und 3,3 g Brom (theor. Menge 3,5 g) in 25 cbcm Schwefelkohlenstoff angewandt und umgekehrt die Säurelösung in die abgekühlte Bromlösung getropfelt, im Uebrigen aber wie beim vorigen Versuch verfahren. Die Erscheinungen waren die gleichen, nur trat (es war ein heller Wintertag) die Entfärbung von unten aus schon nach zwei Stunden ein und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden war das freie Brom verschwunden. Bromwasserstoff hatte sich in sichtbarer Menge nicht gebildet. Der Rückstand nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs war fest, zerflofs mit Wasser nicht und wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol und Schwefelkohlenstoff vollständig gereinigt. Die Ausbeute an Tiglinsäuredibromid bei diesem Versuche war sehr annähernd die theoretische und Nebenproducte waren fast gar nicht gebildet.

Was nun das bei allen diesen Versuchen erhaltene Dibromid anbetrifft, so habe ich die einzelnen durch Umkrystallisiren gereinigten Producte immer auf das Sorgfältigste mit

einem aus Tiglinsäure bereiteten Präparate verglichen. Ich konnte keine Unterschiede wahrnehmen. Die Schmelzpunkte waren die gleichen, ebenso der Habitus der Krystalle und die Art und Weise, wie sie sich aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Benzol abschieden. Um ganz sicher zu sein, habe ich übrigens meinen Collegen Bücking gebeten, seine frühere krystallographische Untersuchung nochmals an den bei Versuch 3 und Versuch 4 erhaltenen Dibromiden zu controlliren und letztere mit einem aus Tiglinsäure bereiteten Dibromid zu vergleichen. Von den drei Krystallisationen, welche ich Herrn Bücking gab, war

- I. Dibromid von Versuch 4.
- II. Dibromid von Versuch 3.
- III. Dibromid aus reiner Tiglinsäure.

Alle drei Krystallisationen waren aus Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Mein College hatte die Gefälligkeit, mir über diese Untersuchung Folgendes mitzutheilen :

„Die 3 zur krystallographischen Untersuchung erhaltenen Substanzen entsprechen in geometrischer Beziehung vollkommen den Krystallen der Dibromhydrotiglinsäure, welche in der Zeitschrift für Krystallographie Bd. V, S. 297 und 298 unter a) eingehender beschrieben und auf S. 297 auch abgebildet sind. Es sind Zwillingsskrystalle vom Ansehen einfacher monosymmetrischer Combinationen eines Prismas $a(a)c(c)$ mit einem Klinodoma $m\ m$. Wegen der geometrischen Beziehungen zu der Monobromhydrotiglinsäure wurden die Krystalle so gestellt, daß sie primatisch nach der Brachydiagonale entwickelt sind. Die vorherrschenden Flächen sind alsdann $a = (010) \infty \check{P} \infty$, $c = (001) OP$; die Endfläche wird $m = (\bar{1}10) \infty P$ und die Zwillingsebene $(011), \check{P}' \infty$; (zu vergleichen nebenstehende Skizze, in welcher die Brachydiagonale $\check{a}$ von links

nach rechts verlaufend angenommen ist und die ϵ -Axe von rechts oben nach links unten geneigt erscheint).

Zum Vergleich der neuerdings dargestellten Krystalle mit einander und mit den früher untersuchten wurde eine Reihe von Winkeln gemessen, welche in der folgenden Tabelle mit den früher erhaltenen Werthen zusammengestellt sind. Sie beweisen die Identität der in Rede stehenden Krystalle in geometrischer Hinsicht.

		Früher 1878		1890		
		a	b	I.	II.	III.
Normalen Winkel!	$a : c = (010) : (001)$	78°44'	79°28'	78°52'	79°33'	78°57'
	$m : a = (\bar{1}10) : (010)$	54°49'	54°33'	54°15'	55°11'	54°40'
	$m : c = (\bar{1}10) : (001)$	*98°34'	—	—	98°22'	98°14'
	$a : \underline{a} = (010) : (\underline{010})$	102°28'	101°3'	100°18'	100°23'	101°26'
	$c : \underline{c} = (001) : (\underline{001})$	100°6'	100°4'	101°42'	100°38'	100°32'
	$m : \underline{m} = (\bar{1}10) : (\underline{110})$	34°45'	—	—	32°5'	32°0'
Ebener Winkel $x = (\tilde{x} : \tilde{c})$		—	—	109°	110°	110°
" " $y = (\tilde{x} : \text{Kantec}, m)$		—	—	129°	129°	128°

Auch in optischer Beziehung verhalten sich die Krystalle, soweit sie bei ihrer Kleinheit und trüben Beschaffenheit untersucht werden konnten, durchaus gleich.“

Damit ist der etwaige letzte Zweifel beseitigt und ich unterschreibe heute Wort für Wort das, was ich vor zwölf Jahren über diesen Gegenstand publicirt habe. Meine Angaben sind absolut richtig und ich habe nicht eine Zeile davon zurückzunehmen.

*) In der früheren Mittheilung a. a. O. ist statt dieses Winkels der Supplementwinkel 81°26' angegeben.

Es darf als ganz sicher festgestellt angesehen werden, daß die Angelicasäure, wenn sie in verdünnter Schwefelkohlenstofflösung bei 0° mit der theoretischen Menge von Brom im zerstreuten Tageslicht zusammengebracht wird, im Verlauf einiger Stunden fast vollständig glatt in Tiglinsäuredibromid übergeht.

Es war mir aufgefallen, daß bei Versuch 4, obgleich mit nahezu den gleichen Mengen, wie bei Versuch 3 gearbeitet wurde, die Entfärbung der Mischung viel rascher eintrat und das Product reiner war als bei Versuch 3. Ich konnte dafür keinen andern Grund finden, als die Intensität des Lichtes. Versuch 3 war an einem nebeligen, Versuch 4 an einem klaren Wintertage ausgeführt; in beiden Fällen war aber niemals directes Sonnenlicht auf die Mischung gefallen. Es schien mir danach von Interesse, einen Versuch unter vollständigem Ausschluss des Sonnenlichtes auszuführen.

Versuch 5. (Orientierungsversuch). 1,3 g Angelicasäure wurden mit 2,4 g Brom in je 15 cbcm Schwefelkohlenstoff bei Gaslicht gemischt und in Eiswasser im Dunkeln stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatte die Farbe der Mischung kaum abgenommen. Es wurde jetzt bei Gaslicht der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom abgesaugt. Aus dem dickflüssigen, langsam feste Partikelchen abscheidenden Rückstand konnte ich eine krystallisirte Verbindung nicht gewinnen. Ich habe deshalb das Product nur dazu benutzt, die Frage festzustellen, ob die nicht angegriffene Säure in diesem Falle noch Angelicasäure geblieben sei. Es wurde, wie bei Versuch 3, das ganze Product mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht, dann erwärmt, das gebildete Brombutylen abdestillirt und die rückständige Lösung nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Es blieb in reichlicher Menge eine feste Säure, welche nach dem Abpressen zwischen Papier und Verweilen über Schwefelsäure bei 64° schmolz, demnach *Tiglinsäure*

war. Es ist möglich, daß daneben auch noch etwas Angelicasäure vorhanden war. Die mit Aether extrahierte Säure wurde nämlich im Exsiccator nicht ganz trocken und beim Abpressen ging ein wenig ölige Substanz in das Papier. Jedenfalls war aber *) weitaus die Hauptmenge der so wiedergewonnenen Säure nicht mehr Angelicasäure, sondern Tiglicsäure.

Versuch 6. Der vorige Versuch war nur zur Entscheidung der Vorfrage angestellt, ob das Sonnenlicht bei der Reaction überhaupt von Einfluß sei. Nachdem diese Frage bejaht war, habe ich den Gegenstand etwas eingehender verfolgt.

Zu 3 g Angelicasäure in 30 cbcm Schwefelkohlenstofflösung wurde bei Nacht in mattem Gaslicht in der früher beschriebenen Weise bei 0° die Lösung von 4,6 g Brom **) in 30 cbcm Schwefelkohlenstoff getropfelt und das Gemisch noch 5 Stunden in Eiswasser im Dunkeln stehen gelassen. Eine Abnahme der Färbung war nicht zu beobachten. Der Cylinder wurde jetzt aus dem Eiswasser herausgenommen, in ein dichtes Tuch eingewickelt und in einem dunkeln Schrank bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Schrank wurde am Tage niemals geöffnet, aber jeden Abend wurde bei Gaslicht nachgesehen, ob ein Hellerwerden des Gemisches stattfindet. Erst am dritten Abend konnte ich mit Sicherheit eine Abnahme in der Intensität der Färbung wahrnehmen und es schien mir, als ob die Flüssigkeit vom 3. bis zum 6. Abend noch beständig etwas heller wurde. Vom 6. bis zum 9. Abend beobachtete ich keine Aenderung der Farbe mehr. Am Morgen des 10. Tages nun wurde die noch stark gefärbte Lösung in diffuses Tageslicht gestellt. Nach einer halben Stunde be-

*) Vgl. unsere Versuche, diese Annalen **195**, 91.

**) Theoretische Menge = 4,8 g. Auch hier wurde, um die Beendigung der Einwirkung sicher beobachten zu können, absichtlich etwas weniger als die theoretische Menge Brom angewandt.

gann die Entfärbung wie bei Versuch 3 und 4 von unten an und nach einer Stunde war kein freies Brom mehr vorhanden. Es wurde nun wie bei den früheren Versuchen das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand bildete nach zwölfstündigem Stehen im Vacuum, welches durch zeitweiliges Auspumpen auf ca. 10 mm gehalten wurde, ein dickes, fast farbloses, stark riechendes Oel. Dieses wurde jetzt auf ein gewogenes größeres Uhrglas ausgebreitet und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach eintägigem Stehen, um den zum Nachwaschen benutzten Schwefelkohlenstoff wieder möglichst vollständig zu entfernen, wurde Luft in die Vacuumglocke gelassen, das dicke Oel mit einem Platinspatel umgerührt, dann sofort wieder evacuirt und während dreier Tage alle 3 bis 4 Stunden umgerührt und immer sofort wieder evacuirt. Bei jeder neuen Evacuierung bildeten sich in dem Oele Blasen und es entwich ein stark riechender Körper, der nicht Schwefelkohlenstoff war. Nach drei Tagen hatte die farblose Masse die Consistenz des frisch ausgelassenen Honigs. Sie wurde jetzt gewogen, wieder in's Vacuum gestellt und immer nach 24 Stunden wieder gewogen. Im Laufe des Tages wurde dann regelmäfsig am Mittag und am Abend die Masse rasch umgerührt und darauf die Glocke sofort wieder evacuirt. Es fand fortdauernd Gewichtsabnahme statt, wie die folgenden Zahlen deutlich zeigen :

nach 3 Tagen im Vacuum	7,36 g,
" 4 " " "	7,12 g,
" 5 " " "	7,065 g,
" 6 " " "	7,005 g,
" 7 " " "	6,98 g. *)

Die Masse bildete dabei zuerst eine Haut, dann wurde

*) Theoretisch sollte die Masse 7,6 g und wenn man den kleinen Ueberschuß von Angelicasäure, der vielleicht im Vacuum langsam entweicht, in Abzug bringt, 7,475 g wiegen.

sie salbenartig und nahm schliesslich die Consistenz der Butter an. Bei oberflächlichem Ansehen schien sie fest und krystallinisch zu sein, aber beim Behandeln mit dem Platinspatel war sie weich und liefs sich wie Butter ausstreichen. Sie besafs auch am 7. Tage noch den starken unangenehmen Geruch, welcher regelmäfsig die Vacuumglocke erfüllte. Ein Freiwerden von Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet, wenigstens zeigten sich beim Abheben der Glocke niemals Nebel.

Mit Wasser zerflofs die Masse sofort zu einem Oel und es bedurfte sehr häufig wiederholten Ausschütteln mit kleinen Mengen Wassers, um aus einer Probe schliesslich eine geringe Quantität von festem Tiglinsäuredibromid auszuschcheiden.

Ein Theil des Productes wurde in einfach gefaltetes Fließpapier gelegt und zwischen Papier so lange mit der Schraubenpresse ausgepresst, bis nach Erneuerung des umgelegten Papiers in diesem kein Fettfleck mehr entstand. Dabei wurde viel weggepresst und es blieb schliesslich eine durchsichtige glasartige, mit dem Papier fest verbundene Masse. Diese gab nach dem Lösen in Benzol, Abfiltriren vom Papier und Verdunsten über Schwefelsäure harte Krystalldrusen, eingebettet in einer dicken Flüssigkeit, welche auch allmählich erstarrte. Die Krystalle waren Tiglinsäuredibromid. Sie zerflossen, nachdem sie vom Benzol im Vacuum befreit waren, allerdings noch mit Wasser zu einem dicken Oel, aber dieses wurde nach einmaliger Erneuerung des Wassers schon fest.

Die Hauptmenge des Rohproductes wurde direct in einem kleinen Becherglase in reinem Benzol gelöst. Es war sehr überraschend, wie wenig Benzol dazu erforderlich war, die Masse zerflofs fast beim Auftröpfeln von Benzol und die klare Lösung, welche nicht die Hälfte vom Gewicht des Körpers an Benzol enthielt, schied bei zweitägigem Stehen über Schwefelsäure nichts ab. Am dritten Tage aber begann die Krystallisation und schritt jetzt rasch weiter. Die Krystalle konnten

auf einem Filter mit der Pumpe abgesaugt und dann durch Auströpfeln von Benzol gewaschen werden, sie waren lange nicht so leicht löslich in Benzol, wie die ursprüngliche Masse, und ließen sich nachher gut aus Benzol umkrystallisiren. Auch die abgesaugte Mutterlauge, die jetzt mehr Benzol als anfänglich enthielt, schied beim Stehen über Schwefelsäure sehr bald an den Gefäßwänden weitere Krystallisationen ab. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten Krystalle waren Tiglinsäuredibromid und es gelang nicht, aus den letzten Mutterlaugen davon, welche immer zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph eintrockneten, eine durch ihre Eigenschaften einigermaßen als rein charakterisirte Verbindung zu isoliren.

Versuch 7. Der vorige Versuch hatte die Frage, ob das im Dunkeln gebildete Product verschieden von dem im zerstreuten Licht entstehenden ist, nicht entschieden, aber einigermaßen wahrscheinlich gemacht, denn das Product verhielt sich wesentlich anders, als die bei den Versuchen 3 und 4 erhaltenen. Dafs es sehr ansehnliche Mengen von Tiglinsäuredibromid enthielt, bewies nichts, da ja während der zehntägigen Einwirkung nur ein Theil des Broms und der Rest desselben erst im zerstreuten Licht, also unter den Bedingungen wie bei Versuch 3 und 4, in Reaction getreten war. Ich habe deshalb noch einen Versuch im Dunkeln mit 2,56 g Angelicasäure und 4 g (theoretisch 4,096) Brom, beide in je 25 cbcm Schwefelkohlenstoff gelöst, in derselben Weise wie beim Versuch 6 ausgeführt, dabei aber das Ganze unangerührt in vollständiger Dunkelheit vom 8. März bis zum 25. April, also 50 Tage stehen gelassen. Weitaus die größte Menge des Broms war verbraucht, aber die Lösung enthielt immer noch freies Brom und war noch hellroth gefärbt. Da indess die Menge desselben nur gering war und deshalb eine erhebliche Verunreinigung des im Dunkeln erzeugten Productes nicht mehr zu befürchten

war, habe ich jetzt die Lösung ins zerstreute Licht gestellt. Nach weniger als einer halben Stunde war sie wasserhell. Beim Oeffnen des Stopfens war Bromwasserstoff nicht bemerkbar. Die weitere Verarbeitung geschah wie immer. Das Product verhielt sich im Wesentlichen wie das vom vorigen Versuch, nur wurde es im Vacuum etwas rascher fest, aber es verlor wie jenes im Vacuum fortdauernd an Gewicht — nach 4 tägigem Stehen wog es 6,115 g (anstatt des theoretischen Gewichtes von 6,56 g) — und gab dabei denselben stark riechenden Körper ab. Es bildete schliesslich eine rein weisse, dem Aussehen nach ganz feste, aber weiche Masse, welche mit Wasser rasch zu einem klaren Oel zerfloß. Aus diesem schieden sich unter dem Wasser bei 0° harte feste Krystalle ab, die, nach der Trennung von dem flüssig gebliebenen Theil, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht mehr zerflossen und reines Tiglinsäuredibromid waren. Auch durch oft wiederholtes Ausschütteln und Zerreiben mit kleinen Mengen Wassers liefs sich aus diesem Product eine ziemliche Quantität von unter Wasser pulverförmigem Tiglinsäuredibromid abscheiden, welches nach dem Trocknen im Vacuum nur noch einmal aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt wurde und dann vollständig rein war. Das Ausschütteln mit Wasser mußte aber viel länger fortgesetzt werden und die Quantität an reinem Tiglinsäuredibromid war erheblich geringer, als bei den Versuchen 3 und 4. Es schien mir von Interesse, die Menge des gebildeten Tiglinsäuredibromids in der bei Versuch 3 beschriebenen Weise quantitativ zu bestimmen. Der Versuch wurde zweimal, das eine Mal mit 1 g, das zweite Mal mit 2 g des obigen, nach 4 tägigem Stehen im Vacuum erhaltenen Productes ausgeführt. Beim ersten Versuch wurden 55,6 pC., beim zweiten 54,8 pC. Tiglinsäuredibromid gefunden. Selbstverständlich war der Gehalt des Productes daran aber gröfser, weil bei der Bestimmung Fehlerquellen,

die sämmtlich das Resultat herabdrücken, nicht zu vermeiden sind. Es ist zweifellos, daß die Hauptmenge davon im Dunkeln entstanden war, denn die kleine Menge von freiem Brom, die nach dem 50tägigen Stehen im Dunkeln noch vorhanden war und erst am Licht zur Reaction gebracht wurde, betrug sicherlich nicht $\frac{1}{10}$ der ganzen Menge.

Es war für mich sehr überraschend, zu sehen, welch' enormen Einfluß bei diesen Reactionen das Sonnenlicht hat, und es interessirte mich daher auch zu erfahren, wie sich die Tiglinsäure gegen Brom im Dunkeln verhalte. Ich habe deshalb gleich nach dem Versuch 6 einen anderen in durchaus gleicher Weise mit den gleichen Quantitäten von Säure, Brom und Schwefelkohlenstoff ausgeführt, aber dabei statt der Angelicasäure ganz reine Tiglinsäure angewandt. Der sichtbare Verlauf der Einwirkung war ganz der gleiche, auch hier nahm bis zum sechsten Tage die Intensität der Färbung sehr langsam, dann für mein Auge nicht mehr ab, am neunten Abend war die Flüssigkeit ungefähr so stark gefärbt, wie bei dem Versuch mit Angelicasäure an dem gleichen Abende, und als sie dann am folgenden Morgen dem diffusen Licht ausgesetzt wurde, trat wieder in der gleichen Zeit und derselben Weise wie bei Versuch 6 die völlige Entfärbung ein. Also auch hier die gleiche auffallende Verzögerung der Einwirkung, wie bei der Angelicasäure! Aber das Product, welches beim Absaugen des Schwefelkohlenstoffs zurückblieb, war vollständig fest und bestand direct aus nahezu reinem Tiglinsäuredibromid, wengleich es auch den charakteristischen unangenehmen Geruch des Productes aus Angelicasäure besaß.

Bei sämmtlichen Versuchen, welche ich unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt habe, liefert die Angelicasäure also als Hauptproduct der Einwirkung von Brom Tiglinsäuredibromid, aber daneben entsteht ein anderer Körper in geringerer Menge, der unter den gleichen Verhältnissen

aus der Tiglinsäure nicht gebildet wird. Das ist genau das gleiche Resultat, welches ich mit meinen Schülern schon vor 12 Jahren erhalten habe, aber die neuen Versuche ergänzen die früheren in mehrfacher Beziehung, indem sie zeigen, daß im zerstreuten Tageslicht die Bildung von Tiglinsäuredibromid bei 0° rasch und annähernd quantitativ erfolgt, daß dagegen im Dunkeln die Einwirkung selbst bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam stattfindet und dabei in größerer Menge als am Lichte eine andere leichter lösliche Verbindung entsteht. Diese beeinflusst das Verhalten des Tiglinsäuredibromids in außerordentlicher Weise, macht dasselbe in allen Lösungsmitteln sehr viel leichter löslich, verringert sehr dessen große Krystallisationsfähigkeit und bewirkt, daß es beim Zusammenbringen mit Wasser vollständig zerfließt. Man kann Proben der Producte von den Versuchen 6 und 7, nachdem sie unter Wasser zerflossen sind, noch ziemlich viel reinen Tiglinsäuredibromids zusetzen, bevor dieses festbleibt, es löst sich einfach in dem Oel auf.

Ich habe schon vorhin erwähnt, daß man beim Arbeiten mit diesen Rohproducten leicht zu der Meinung geführt werden kann, daß sie gar kein Tiglinsäuredibromid enthalten, und wenn dieses bei den Krystallisationsversuchen nach mehrtägigem Stehen allmählich auskrystallisirt, so kann man glauben, daß es sich erst beim Stehen der Lösung im Exsiccator allmählich bilde. Ich halte eine solche Annahme so lange für unzulässig, bis man mir eine mit dem Tiglinsäuredibromid isomere Verbindung liefert, welche die Charaktere eines reinen chemischen Körpers besitzt und welche beim Stehen ihrer kalt bereiteten Benzollösung im Exsiccator in Tiglinsäuredibromid übergeht. Mir war es bisher nicht möglich, einen solchen Körper zu isoliren und auch die Proben von angeblich reinem Angelicasäuredibromid, welche ich der Güte von Wislicenus verdanke, hatten nicht die Eigenschaften reiner Verbindungen.

Ganz wesentlich spricht aber gegen die Richtigkeit einer solchen Annahme, daß die Umwandlung, wenn sie wirklich stattfände, sich nie auf das ganze Product, sondern immer nur auf einen Theil desselben erstrecken würde und daß dieser Theil bei den verschiedenen Versuchen ein verschieden großer ist.

Mir ist es nicht zweifelhaft und jeder Versuch deutete von Neuem darauf hin, daß das Tiglinsäuredibromid in dem Rohproduct fertig gebildet enthalten ist, daß aber seine Eigenschaften durch eine andere Verbindung anfangs maskirt sind.

Was ist aber diese zweite Verbindung? Ich habe keine bestimmte Antwort darauf, weil es mir jetzt so wenig, wie früher gelungen ist, sie rein darzustellen. Ich halte es jetzt aber noch mehr als früher für wahrscheinlich, daß sie isomer mit dem Tiglinsäuredibromid ist, denn das Brom wird vollständig verbraucht und es tritt kein Bromwasserstoff auf. Es würde dann hier derselbe Fall vorliegen, den Melikoff und Petrenko-Kritschenko*) kürzlich bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an die Angelicasäure beobachteten, wobei die gleiche Chloroxybuttersäure entsteht, welche unter den nämlichen Versuchsbedingungen aus der Tiglinsäure erhalten wird, aber daneben eine isomere Säure, welche Melikoff und Petrenko-Kritschenko mit einigem Rechte für ein Derivat der Angelicasäure halten.

Es ist nach den obigen Versuchen keine Aussicht vorhanden, das zweite Dibromid zu gewinnen, wenn man am Licht arbeitet, weil es dann, wenn überhaupt, stets nur in sehr untergeordneter Menge auftritt. Im Dunkeln aber tritt die außerordentliche Langsamkeit, mit der das Brom einwirkt, sehr störend der Darstellung größerer Mengen entgegen und größerer Mengen des Einwirkungsproductes bedarf man zwei-

*) Diese Annalen **257**, 116.

fellos, weil die Reindarstellung und die Trennung von dem auch unter diesen Verhältnissen als Hauptproduct auftretenden Tiglinsäuredibromid auf jeden Fall eine langwierige und mühsame Operation ist. — Wenn es nicht von anderer Seite geschieht, werde ich, sobald ich wieder in Besitz einer größeren Quantität von reiner Angelicasäure bin, darauf hinielende Versuche anstellen.

Die von Pückert beobachteten Erscheinungen sind nach diesen Versuchen völlig klar. Er hat bei niedriger Temperatur die Angelicasäure und das Brom gemischt und drei Tage im Eisschrank, also jedenfalls wohl im Dunkeln stehen gelassen. Da er einen Ueberschufs von Brom angewandt hatte, entging es ihm, dafs die Einwirkung lange nicht beendet war. Er hat dann die Lösung wohl an's Licht gebracht und während des Absaugens des Schwefelkohlenstoffs vollzog sich erst die Hauptreaction, bei der viel Tiglinsäuredibromid entstehen mußte. So erhielt er eine Masse, die der im Versuche 5 beschriebenen ähnlich war und da diese ganz andere Eigenschaften als das reine Tiglinsäuredibromid besafs, liefs er sich täuschen und hielt diesen unreinen Körper für ein reines oder nahezu reines Angelicasäuredibromid.

Auf die weiteren Zersetzungen, welche Pückert mit diesem ganz unreinen Körper ausführte, ist nur wenig Gewicht zu legen, aber es ist immerhin bemerkenswerth, dafs gerade das gebromte Butylen, welches er aus diesem sogenannten Angelicasäuredibromid erhielt, genau den gleichen Siedepunkt (86 bis 88°) besafs, den wir früher an der aus reinem Tiglinsäuredibromid bereiteten Verbindung beobachteten, während nach ihm die letztere Verbindung „ziemlich constant“ (Diss. S. 15) schon bei 82 bis 84° sieden soll.

Die gleichen Brombutylene waren nun bereits von Hölz *)

*) Dissertation 1887 und diese Annalen **250**, 230.

auf anderem Wege dargestellt worden, aber die Beobachtungen von Pückert stimmten anfänglich gar nicht mit denen von Hölz überein, denn Hölz giebt in seiner Dissertation an, daß genaue Siedepunktsbestimmungen *) für die beiden Brombutylene die Siedepunkte 90 bis 91° bzw. 86 bis 88° ergeben haben. Wislicenus hat dann, wie Pückert in seiner Dissertation (S. 16) mittheilt, die Siedepunkte der Hölz'schen Präparate später nochmals bestimmt, sie bei 87 bis 88° resp. 83 bis 84°, also in Uebereinstimmung mit den Angaben Pückert's gefunden und diese Zahlen bei der Mittheilung der Versuche von Hölz in diesen Annalen benutzt. Man sieht, daß die Differenz zwischen den Beobachtungen von Hölz und den späteren von Wislicenus eben so groß ist, wie die Differenz der Siedepunkte der beiden Isomeren unter sich, und daß die eine von ihnen genau den Siedepunkt der anderen annimmt. Es liegt auf der Hand, daß so abweichende Beobachtungen für die Entscheidung über so subtile Isomerieverhältnisse nicht ausreichen, zumal nicht, wenn es sich, wie hier, um Verbindungen handelt, die sehr schwierig in reinem Zustande zu erhalten sind, die sich an der Luft, am Licht und beim Aufbewahren sehr leicht zersetzen und über deren Identität oder Verschiedenheit deshalb nur die allerexactesten Versuche Aufschluß geben können. Aber ich habe kein Recht, die Hölz'schen Beobachtungen in Zweifel zu ziehen, da ich über sie nicht aus eigenen Versuchen, wie über die Pückert'schen urtheilen kann. Ich möchte nur zur Wiederholung dieser Versuche anregen. — Auch die Reindarstellung der isomeren α -Chlor- und α -Brompropylene scheint mir sehr wünschenswerth zu sein, denn daß man isomere Verbindungen, deren Siedepunkte um 2,5° resp. 4° differiren, nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen kann,

*) Dissertation S. 14.

wie es von Wislicenus*) und Langbein**) geschehen ist, weiß Jeder.

Eine Schlussfolgerung von Pückert muß ich aber noch als unrichtig zurückweisen. Er meint***), aus seinen Beobachtungen gehe unzweifelhaft hervor, daß im Römisch-Kamillenöl nur die Ester der Angelicasäure enthalten seien und wir bei unseren Arbeiten diese erst in Tiglinsäure umgewandelt hätten. Es scheint ihm dabei entgangen zu sein, daß er nur eine von uns und von Schmidt längst widerlegte Behauptung von Demarçay wiederholt. Und was für Beobachtungen sind es, aus denen Pückert sich berechtigt glaubt, Schlüsse auf die Arbeiten anderer Chemiker zu ziehen? Er erhielt nach dem von uns angegebenen Verfahren im Ganzen 9 pC. vom Gewicht des Oeles an Säuren (3 pC. Angelicasäure und 6 pC. Tiglinsäure) und nach einem anderen Verfahren (bei kalter Verseifung) 15 pC. Angelicasäure und wenig Tiglinsäure. Nun hat Jaffé†) bereits angegeben, daß er circa 50 pC. vom Gewicht des Oeles unreine und daraus 30 pC. reine Angelicasäure erhalten habe. Wir haben ††) aus 300 g Oel 150 g (also ebenfalls 50 pC.) der gemischten Säuren und durch Trennung dieser mittelst der Calciumsalze, wobei doch sicher keine Umwandlung der einen Säure in die andere stattfindet, gleiche Mengen von Angelicasäure und Tiglinsäure erhalten. Ein pflanzliches Oel kann ja übrigens verschieden zusammengesetzt sein und wenn Pückert die Arbeit von Schmidt gelesen hätte, der genau so, wie er bei seinem letzten Versuche, das Oel in der Kälte verseifte und dabei

*) Diese Annalen **248**, 306.

) Daselbst **248, 325 und 326.

***) Daselbst **250**, 243.

†) Daselbst **185**, 293.

††) Pagenstecher, Dissertation S. 10.

auf 5 Th. Tiglinsäure 1 Th. Angelicasäure erhielt, so würde er wohl nicht gewagt haben, aus seinen Versuchen derartige weitgehende Folgerungen auf die Arbeiten anderer Chemiker zu ziehen.

Von der Erörterung mancher minder erheblicher Differenzen in den Publicationen von Wislicenus und den meiningen sehe ich ab, aber ich muß noch ein paar Worte sagen, über die von Wislicenus bei der Einwirkung von Brom auf die Maleinsäure gemachten Beobachtungen*) und die daraus gezogenen Schlüsse, welche ich für ganz unrichtig halte. Auch hier hat Wislicenus die von Petri und mir publicirten Versuche wiederholt und im Wesentlichen an den von uns gewonnenen Resultaten nichts ändern können, aber er hat noch die Beobachtung gemacht, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Maleinsäure bei Gegenwart von Wasser *auch Bromwasserstoff* gebildet werde. Ich weiß nicht, ob wir das damals nicht auch beobachtet und nur deshalb nicht erwähnt haben, weil bei jeder Einwirkung von Brom auf organische Körper bei Gegenwart von Wasser wohl Bromwasserstoff auftritt. Dieser Bromwasserstoff aber ist für Wislicenus von hervorragender Bedeutung, er entsteht nach ihm durch Spaltung der anfänglich gebildeten Isodibrombernsteinsäure, verbindet sich dann weiter mit der unveränderten Maleinsäure zu Monobrombernsteinsäure und diese spaltet sich sofort wieder in Bromwasserstoff und Fumarsäure. Das sollen nach Wislicenus die Vorgänge sein, denen die Fumarsäure ihren Ursprung verdankt.

Bei den Versuchen von Wislicenus ist die Reaction so unglatt verlaufen, daß er schließlic eine zwölfprocentige wässrige Lösung von Bromwasserstoff erhielt. Woher stammt diese Quantität von Bromwasserstoff? Zweifellos war sie bei

*) Diese Annalen **246**, 61.

dem quantitativen Versuch von Petri*) nicht entstanden. Petri liefs auf 5,6307 g Maleinsäure Brom unter Abkühlung einwirken und erhielt nach einer halben Stunde 27,85 pC. vom Gewicht der Maleinsäure an Fumarsäure. Gesetzt nun, es zersetze sich die zuerst gebildete Isodibrombernsteinsäure in der von Wislicenus studirten Weise. Nach ihm werden in verdünnter wässriger Lösung bei 14° in $1\frac{1}{8}$ Stunden nur 1,78 pC. der gelösten Isodibrombernsteinsäure zersetzt, in einer halben Stunde, die der Versuch von Petri dauerte, würden also, selbst wenn die Temperatur nicht auf 0° gehalten wäre, höchstens 0,66 pC. der gebildeten Säure zersetzt worden sein. Danach kann bei dem Versuch von Petri also nur eine sehr geringe Menge von Bromwasserstoff gebildet sein. Ich weifs nicht, ob Wislicenus ein derartiges Rechenexempel gemacht hat, aber er scheint doch etwas durch die gefundene Beständigkeit der Isodibrombernsteinsäure überrascht gewesen zu sein und gefühlt zu haben, dafs sie seine Erklärung illusorisch macht, denn es wird jetzt die Maleinsäure zu Hülfe herbeigeholt :

„Erleichtert wird diese Spaltung überdies durch die Anwesenheit noch unveränderter Maleinsäure, welche Bromwasserstoff mit grofser Begierde zu Monobrombernsteinsäure bindet. Letztere aber geht, nachdem sie die bevorzugtere Configuration durch Drehung des einen Kohlenstoffatomsystems gegen das andere angenommen hat, unter Wiederabspaltung von Bromwasserstoff in Fumarsäure über.“

Fürwahr dieser Satz enthält so viele unbewiesene und mit allen Thatsachen im Widerspruch stehende Hypothesen, als er Zeilen hat ! Die Maleinsäure besitzt danach unter den Bedingungen, unter welchen ihr Bromwasserstoffadditionsproduct, die Monobrombernsteinsäure, nicht existenzfähig

*) Diese Annalen 196, 60, letzter Absatz.

sein, sondern sich sofort wieder vollständig unter Verlust von Bromwasserstoff zersetzen soll, noch eine solche Tendenz sich mit Bromwasserstoff zu verbinden, dafs sie die Isodibrombernsteinsäure nöthigt, Bromwasserstoff abzugeben, und dieser ganze Procefs soll stattfinden, während die Maleinsäure sich zugleich mit viel überschüssigem Brom in wässriger Lösung befindet! Die Maleinsäure, die doch so energisch Brom aufnimmt, dafs, wenn man nicht für gute Kühlung sorgt, die Masse sich stark erhitzt, mufs danach das Brom plötzlich verschmähen und dafür die Isodibrombernsteinsäure zwingen, Bromwasserstoff abzugeben! Aber nehmen wir einmal an, dafs *immer* in Folge dieser wunderbaren Tendenz der Maleinsäure eine 12procentige Lösung von Bromwasserstoff entstehe. Geht denn die Maleinsäure, wenn sie bei niedriger Temperatur mit einer zwölfprocentigen Lösung von Bromwasserstoffsäure eine halbe Stunde in Berührung gelassen wird, in Monobrombernsteinsäure über? Ich habe den Versuch so wenig wie Wislicenus gemacht, aber alle meine Erfahrungen auf diesem Gebiete machen das im höchsten Grade unwahrscheinlich. Und nun gar diese Spaltung der gebildeten Monobrombernsteinsäure, die bewirkt, dafs sie bis auf die letzte Spur wieder verschwindet, denn es ist eine Thatsache, dafs das Endproduct keine Brombernsteinsäure mehr enthält! Was veranlafst denn hier diese Spaltung? Warum findet sie sonst nicht statt, wenn die Brombernsteinsäure unter den gleichen Temperaturverhältnissen sich in wässriger Lösung befindet?

Es ist bekannt, dafs man die Brombernsteinsäure aus Wasser umkrystallisiren kann, ohne dafs auch nur eine Spur von Fumarsäure entsteht, und dafs man sie stundenlang mit Wasser kochen mufs, um sie vollständig in Bromwasserstoff und Fumarsäure zu spalten (vergl. diese Ann. **188**, 89 ff.). Wie wäre auch sonst die Bildung der Brombernsteinsäure nach Kekulé aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser möglich!

Wislicenus hat sich nicht darüber ausgesprochen, wodurch bei dem Versuch von Petri mit einem Male die Brombernsteinsäure diese räthselhafte Unbeständigkeit schon bei 0° erlangt.

Nach meiner Meinung mufs dieser Versuch, die von Petri erhaltenen Resultate zu erklären, als vollkommen mislungen angesehen werden, worauf übrigens auch von anderer Seite schon aufmerksam gemacht ist *).

Die Einwirkung von Brom auf die Maleinsäure und die Angelicasäure sind augenscheinlich ganz analog verlaufende Processe, die in gleicher Weise erklärt werden müssen. Ich wenigstens bin der Meinung, dafs die oben beschriebenen Versuche wohl keinen Zweifel lassen, dafs der Bildung des Tiglinsäuredibromids die Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure vorausgeht. Es ist ja mehrmals direct von mir nachgewiesen, dafs die nicht bromirte oder im Ueberschufs angewandte Angelicasäure schliesslich in dem Producte in Tiglinsäure verwandelt enthalten war. Der ganze Unterschied ist nur der, dafs die Fumarsäure sich abscheidet, weil sie so wenig löslich ist und unter den Versuchsbedingungen Brom nur sehr langsam aufnimmt.

Ich kann diese Zeilen leider nicht schliessen, ohne Verwahrung einzulegen gegen die Art und Weise, wie Wislicenus in seinen Abhandlungen die Arbeiten anderer Chemiker behandelt. Er hat die Gewohnheit, diese aus dem Gedächtnifs zu citiren, ohne sie wieder nachzulesen und da ihn sein Gedächtnifs täuscht, kommt es, dafs er Andere das sagen und behaupten läfst, was er im Augenblick gerade glaubt. Dabei werden die Abhandlungen der anderen Chemiker nach Band und Seitenzahl sorgfältig citirt, so dafs der mit der betreffenden Literatur weniger vertraute Leser nothwendig zu dem irrigen Glauben kommen mufs, dafs Wislicenus die Abhandlungen,

*) Anschütz, diese Annalen 254, 171.

welche er citirt, auch kenne und dafs das, was er daraus mittheilt, auch darin stehe.

Ich beschränke mich darauf, hier nur einige derartige Ungenauigkeiten anzuführen, welche sich auf meine und meiner Schüler Arbeiten beziehen und welche geeignet sind, diese in ein ganz falsches Licht zu stellen.

In der Abhandlung „über die räumliche Anordnung u. s. w. S. 57 bis 60“ findet sich eine drei Seiten lange Polemik gegen meine angebliche Ansicht, dafs in den bromsubstituirtten Säuren, welche die Kohlensäureabspaltung erleiden, das Halogenatom in der α -Stellung zum Carboxyl stehe und es werden zahlreiche Thatsachen gegen mich in's Feld geführt, die meinen Irrthum beweisen und darthun sollen, dafs das Halogenatom in diesen Verbindungen in der β -Stellung sich befindet.

Nun habe ich aber *sechs Jahre* vor der Publication der Abhandlung von Wislicenus im fünften Theil der Untersuchungen über die ungesättigten Säuren *) Folgendes gesagt :

„Meine anfängliche, sich auf die allgemein angenommene Constitutionsformel der Phenylmilchsäure stützende Vermuthung, dafs in diesen gebromten Säuren das Bromatom an dem direct mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom (in der sogenannten α -Stellung) stehe, hat sich indefs nicht bestätigt und kann nicht länger aufrecht erhalten werden, seitdem durch die schönen und entscheidenden Versuche von Erlenmeyer bewiesen worden ist, dafs der länger bekannten Phenylmilchsäure nicht die Formel :

sondern die Formel :

zukommt. Dann aber ist das Bromwasserstoffadditionsproduct der Zimmtsäure :

*) Diese Annalen 206, 115.

und es scheint die weitere Annahme wohl nicht zu gewagt, daß sich in allen gebromten Säuren, welche im chemischen Verhalten der Bromhydrozimmersäure gleichen, das Bromatom an dem zweiten Kohlenstoffatom von der Gruppe CO-OH (in der sogenannten β -Stellung) befinde. Ich habe bereits darauf aufmerksam gemacht, daß unter dieser Annahme die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einfachster Weise und ohne daß man eine Verschiebung von Wasserstoffatomen anzunehmen brauche, verständlich sei.“

Es wird dann weiter gegen die Arbeit meines Schülers C. Kolbe polemisiert und darin ein Beweis dafür gesehen,

„wie fest sich die Meinung gesetzt hatte, daß bei derartigen Reactionen die α -ständigen Halogenatome beteiligt seien *)“.

Es wird Kolbe vorgeworfen, daß er die α -Bromcrotonsäure für β - erklärt habe :

„Zuletzt wurde sie von C. Kolbe untersucht, der ihren Schmelzpunkt bei 90° fand und sie für β -Bromcrotonsäure erklärte. Der einzige Grund für diese Annahme ist ihre Verschiedenheit von der α -Bromcrotonsäure“ (**).

Derselben Behauptung, noch bestimmter und specieller ausgeführt, begegnen wir dann später noch einmal (***) und beide Male wird die Arbeit von Kolbe sorgfältig citirt, aber das was Wislicenus behauptet, steht weder an der citirten Stelle, noch sonst irgendwo in der Abhandlung von Kolbe, weder direct noch indirect. Kolbe hat die Säure einfach *Bromcrotonsäure* genannt und sich mit keinem Worte über

*) Ueber die räumliche Anordnung S. 60.

**) Dasselbst S. 44.

***) Diese Annalen 248, 320.

deren Constitution geäußert. Wislicenus glaubt das nur und schafft sich einen Gegenstand zur Widerlegung, der in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Ebenso unrichtig und ungerechtfertigt ist die in verschiedenen Abhandlungen *) wiederkehrende Polemik dagegen, daß Kolbe das von ihm aus der α, β -Dibrombuttersäure erhaltene Brompropylen für die von Wislicenus als β -bezeichnete Verbindung :

erklärt habe. Es liegt hier einfach ein Mißverständniß von Seiten Wislicenus' vor, veranlaßt dadurch, daß er die wichtigen Arbeiten Reboul's über die isomeren Brompropylene, wie es scheint, nur aus dem Beilstein kennt, wenigstens wird, wenn von ihnen die Rede ist, nur Beilstein citirt **). Wenn Wislicenus die Originalarbeiten von Reboul ***) nachgelesen hätte, so würde er gesehen haben, daß dieser die bei 47 bis 48° siedende Verbindung :

als α - und die bei 59,5 bis 60° siedende Verbindung :

als β - bezeichnet :

„Outre le bromure d'allyle, il en existe deux autres que j'ai isolés et décrits : le propylène bromé (α)

et le propylène bromé (β)

*) Ueber die räumliche Anordnung S. 60 und diese Annalen **248**, 322.

) Siehe diese Annalen **248, 306 und 322.

***) Compt. rend. **79**, 317, ausführliche Abhandlung Ann. Chem. Phys. [5] **14**, 453.

†) a. a. O. S. 474.

Kolbe erhielt nun ein bei 58 bis 59° siedendes Brompropylen, welches er als β -Brompropylen bezeichnete, weil es identisch mit dem von seinem Entdecker β -Brompropylen genannten Körper war.

Als man später die Buchstaben α - und β - nicht mehr als bloße Unterscheidungsbezeichnungen, sondern zum Ausdruck der Stellung der Halogenatome benutzte, hat Beilstein in seinem Handbuch die Reboul'sche α -Verbindung β - und die β -Verbindung α - genannt. Daher der Irrthum von Wislicenus. Es ist ja selbstverständlich, daß Kolbe, der auf der nächsten Seite seiner Abhandlung die Arbeit von Reboul citirt, nur die Reboul'sche β -Verbindung meinen konnte und nicht so thöricht war, wie Wislicenus glaubt, die aus dem Acetonebromid $\text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CH}_3$ entstehende, schon bei 48° siedende Verbindung für $\text{CH}_3\text{-CH=CHBr}$ zu halten. Wislicenus durfte doch wohl annehmen, daß ich einen solchen Unsinn, wie er ihn Kolbe unterschiebt, in einer aus meinem Laboratorium publicirten Arbeit nicht würde haben durchgehen lassen.

Am Schlufs seiner Abhandlung *) hat Kolbe noch ganz kurz einen Versuch über die Einwirkung von Brom auf die Isocrotonsäure mitgetheilt. Er erhielt dabei „neben einer dicklichen Flüssigkeit einen schön krystallisirenden Körper“ und wies nach, daß letzterer identisch mit der aus fester Crotonsäure entstehenden $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure ist. Wislicenus und Langbein gelangen bei der Wiederholung des Versuches zu demselben Resultat, aber fast scheint es, als ob es ohne eine Berichtigung unserer Beobachtungen nicht abgehen könnte, denn man liest hier **):

„Auffallend in der Angabe C. Kolbe's ist nur die Be-

*) Journ. f. pract. Chem. [2] 25, 396.

**) Diese Annalen 248, 318.

hauptung, daß die aus fester Crotonsäure allein resultirende feste $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure auch dann das Hauptproduct sein soll, wenn von der Isocrotonsäure ausgegangen wird.“

Ich meine, auffallend ist es nur, daß diese Behauptung wieder gar nicht gemacht ist. In der Arbeit von Kolbe steht weder direct noch indirect ein Wort davon, daß die feste Säure das Hauptproduct gewesen sei. Es wird wieder gegen etwas polemisiert und etwas widerlegt, was niemals behauptet worden ist.

Das Stärkste dieser Art aber findet sich in den letzten Publicationen von Wislicenus über Angelicasäure und Tiglinsäure. Man liest hier *) :

„In analoger Reaction erhielt Jaffé (diese Annalen **135**, 300) schon früher aus den Bromadditionsproducten *beider Säuren* Brombutylene und zwar aus dem Angelicasäuredibromür ein bei 97° , aus *Tiglinsäuredibromür* dagegen ein bei 86 bis 88° siedendes Brombutylen. Pagenstecher dagegen konnte aus beiden ungesättigten Säuren nur ein und dasselbe Dibromür erhalten.“

Es ist das kein Schreibfehler, wie man vermuthen könnte, denn in einer andern Abhandlung läßt Wislicenus Pückert sagen **) :

„Gegenüber der Angabe Jaffé's (diese Annalen **135**, 300), daß die Alkalisalze der aus beiden Säuren durch Addition von Brom dargestellten Dibromvaleriansäuren neben Brommetall und Kohlensäure *verschiedene* Brombutylene (97° Siedepunkt aus Angelicasäure und 86 bis 88° Siedepunkt aus Tiglinsäure) liefern, fand Pagenstecher, daß aus beiden ungesättigten Säuren nur *eine einzige* Dibromvaleriansäure

*) Diese Annalen **250**, 228.

) Daselbst **250, 240. Pückert trifft wohl keine Verantwortung dafür, denn in seiner Dissertation findet sich die Bemerkung nicht.

entstehe, welche das Brombutylen von 86 bis 88° Siedepunkt liefert.“

Hier muß sogar Jaffé den Arbeiten von Wislicenus als Folie gegen uns dienen. Der mit der Literatur weniger Vertraute wird es wohl kaum für möglich halten, wenn er diese so bestimmt und mit Citaten auftretenden Behauptungen liest, daß Alles, was darin gesagt wird, absolut falsch ist, daß Jaffé ausschließlich mit Angelicasäure gearbeitet und niemals über die Tiglinsäure, deren Dibromid und ein zweites Brombutylen ein einziges Wort publicirt hat, ja daß, als Jaffé die citirte Abhandlung publicirte, die Tiglinsäure überhaupt noch gar nicht entdeckt war *)!

Ich meine, das überschreitet doch ein bischen das Maß der zulässigen Irrthümer. Aber auch das, was über Pagenstecher's Arbeit gesagt wird, ist nicht ganz correct, denn Pagenstecher hat ausdrücklich auf die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Säuren gegen Brom aufmerksam gemacht und nur behauptet, daß das *Hauptproduct* aus der Angelicasäure identisch mit dem aus der Tiglinsäure allein entstehenden sei.

Wislicenus hat in seinen Publicationen wiederholt und auch mir privatim mitgetheilt, daß noch andere Arbeiten von mir und meinen Schülern revidirt werden sollen. Ich kann es nur mit Freude begrüßen, wenn etwaige Irrthümer darin

*) Jaffé's Arbeit ist im Wesentlichen schon in den Berliner Academie-Berichten von 1864, ausführlich im März 1865 in diesen Annalen **135**, 291 publicirt. Die erste Angabe über die Tiglinsäure, damals als Methylcrotonsäure bezeichnet, findet sich in der Arbeit von Frankland und Duppa, welche am 15. Juli 1865 vor der Chem. Soc. zu London gelesen wurde, s. diese Annalen **136**, 9.

Wenn man die Arbeit von Jaffé genau liest, so kann man übrigens gar nicht im Zweifel sein, daß sein als Bromangelicasäure bezeichnetes Additionsproduct aus Angelicasäure nahezu reines Tiglinsäuredibromid war.

beseitigt werden, denn meine Arbeiten haben den einzigen Zweck, die Wissenschaft zu fördern, von jeder Eitelkeit und jedem andern persönlichen Zweck weifs ich mich frei, aber ich bin wie Jeder dem Irrthum unterworfen und meine Stellung bringt es mit sich, dafs ich immer eine gröfsere Zahl von jungen Chemikern in das Wesen der chemischen Forschung einzuführen und mit ihnen zu arbeiten habe. Dafs dabei einmal ein Irrthum unterlaufen kann, liegt auf der Hand. Wer meine Arbeiten vorurtheilsfrei liest, wird mir aber gewifs das Zeugniß nicht verweigern, dafs ich ernstlich bestrebt bin, Irrthümer in meinen Publicationen möglichst zu vermeiden. So willkommen mir deshalb eine Wiederholung meiner Arbeiten von anderer Seite ist, so kann ich doch den Wunsch nicht unterdrücken, dafs Wislicenus und seine Schüler dabei mit etwas mehr Vorsicht und Sorgfalt verfahren mögen, als bisher und dafs sie vor allem auch meine Publicationen etwas genauer lesen und in Zukunft ihre Berichtigungen auf das beschränken mögen, was wirklich darin steht.

Strafsburg, Mai 1890.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

Ueber einige Benzyllderivate des Piperidins, Tetrahydrochinolins und Pyridins, sowie über eine neue Bildungsweise der Benzylenimide;

von *Eug. Lellmann* und *Hans Pekrun*.

(Eingelaufen den 19. Mai 1890.)

p-Nitrobenzylpiperidin, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$.

Piperidin wirkt auf *p*-Nitrobenzylchlorid mit grosser Heftigkeit ein, sogar wenn beide Agentien, in heissem Alkohol