

3. Bei den festen Homologen des Benzols steigt die Verbrennungswärme mit dem Eintritt jeder Methylgruppe um durchschnittlich 155,1 Cal.

4. Geht Benzol unter Substitution eines Wasserstoff-atomes durch die Phenylgruppe in Diphenyl über, so erhöht sich der Wärmewerth um 717,0 Cal.

5. Wird im Wasserstoffmolekül ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt, so ist die Verbrennungswärme des entstehenden Benzoldampfes um 718,5 Cal. höher als die des Wasserstoffmoleküles.

6. Die Bildung des Diphenyls aus Benzol unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff erfolgt ohne wesentliche Wärmetönung.

7. Die Verbrennungs- und Bildungswärmen von Anthracen und Phenanthren sind nicht verschieden.

8. Durch den Uebergang des Benzols in Naphtalin und des Naphtalins in Anthracen erhöht sich die Verbrennungswärme jedesmal um etwa 458 Cal.

Leipzig, im Juni 1889.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Krotonsäuren;

von

Arthur Michael und Paul Freer.

Nach den Versuchen von Hemilian soll bei der Addition von Jodwasserstoffsäure zu fester Krotonsäure sehr viel feste α -Jodbuttersäure neben wenig flüssiger β -Säure entstehen. Da diese Angabe eine Ausnahme von der Regel machte, dass das Halogen sich an den relativ positivsten der ungesättigten Kohlenstoffe der Krotonsäure anlagern soll, so haben wir die Reaction von Neuem untersucht. Hemilian's Beweisführung litt übrigens daran, dass er die bedeutende Verschiedenheit zwischen dem Verhalten von α - und β -Halogensäuren gegen alkalische Flüssigkeiten nicht berücksichtigt hat. Nach den späteren Versuchen von Fittig und Alberti soll die dabei entstehende α -Jodbuttersäure bei 110° schmelzen, und es wird ferner beobachtet, dass die Allokrotonsäure mit Jodwasserstoffsäure die flüssige β -Jodbuttersäure giebt.

Nach unseren Versuchen addirt sich die Jodwasserstoffsäure ausserordentlich leicht zu fester Krotonsäure. Die Addition findet sogleich statt, selbst wenn man verdünnte Jod-

wasserstoffsäure mit Krotonsäure zusammenbringt. Wir haben diesen Versuch auf die verschiedenste Weise abgeändert, indem wir verdünnte oder concentrirte Säure mit oder ohne Abkühlung mit fester Krotonsäure zusammenbrachten und erhielten stets das nämliche Resultat. Es bildet sich die niedrig schmelzende, schön krystallisirende β -Jodbuttersäure als einziges Produkt. Es wurden auch die Hemilian'schen Versuche genau wiederholt, und wir erhielten keine Spur eines flüssigen Additionsproduktes.

Wir haben die β -Stellung des Jods auf verschiedene Weise bewiesen, indem wir die Säure längere Zeit mit Wasser oder mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gekocht haben, und endlich durch sehr allmählichen Zusatz von Kalilösung in kleine Quantitäten, und Kochen vor jedem Zusatz. Es bildete sich bei diesen Versuchen stets die β -Hydroxybuttersäure, welche identificirt wurde durch Isolirung der freien Säure, Darstellung und Analyse des Natriumsalzes und Vergleich desselben mit dem durch Reduction von Acetessigäther erhaltenen Salz; und endlich durch Darstellung des Zinksalzes, welches ein völlig amorphes Produkt darstellt. Wenn man einen Ueberschuss von Natronlösung mit β -Jodbuttersäure zusammenbringt und alsdann kocht, so entsteht die feste Krotonsäure. Ganz wie die feste Krotonsäure verhält sich die flüssige Allokrotonsäure. Es entsteht nicht, wie Fittig und Alberti angeben, ein flüssiges Additionsprodukt, sondern die nämliche β -Jodbuttersäure, welche aus der festen Krotonsäure hervorgeht. Wir haben dieses Produkt ebenfalls in β -Hydroxybuttersäure übergeführt, und ferner gefunden, dass sie durch Kochen mit Alkalien die feste Krotonsäure liefert.

Die Allokrotonsäure, die man bisher wahrscheinlich nicht völlig rein erhalten konnte, ist durch Destillation im luftleeren Raume sehr leicht im reinen Zustand zu gewinnen, indem sie hierbei keine Umwandlung in feste Krotonsäure erleidet.
