

mit Hübl's Reagens zusammengebracht. Dabei zeigte es sich übrigens sofort, wie ungleichmässig dasselbe auf die ungesättigten Säuren einwirkt. Während Elaidin-, Brassidin- und Erukasäure das Reagens fast sofort entfärbten, wurde von Behenolsäure, Zimmtsäure und Phenylpropionsäure auch noch nicht der zehnte Theil des dem Jodgehalt nach erforderlichen Reagens selbst nach Stunden entfärbt. Bei Gegenwart von Behenolsäure z. B., die allerdings in Fetten bisher noch nicht nachgewiesen ist, dürfte daher die Hübl'sche Methode wenig brauchbare Resultate geben.

Im Uebrigen ergab sich, dass die Reactionsproducte aus Hübl's Verfahren, namentlich auch in Folge der Schwierigkeit, die Quecksilberverbindungen ganz zu entfernen, sehr schwer zu reinigen und auch sehr complicirter Art sind. Irgend wie reine Jodadditionsproducte konnten wir selbst bei der Phenylpropionsäure und Behenolsäure, trotzdem uns deren Jodadditionsverbindungen ja sehr gut bekannt waren und leicht zu reinigen sind, nicht isoliren.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

654. P. Bruck: Ueber die Jodaddition der Acetylendicarbonsäure und Propargylsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit der Herren C. Liebermann und H. Sachse habe ich die Jodaddition der oben genannten Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff untersucht. Diese Addition tritt bei der Acetylendicarbonsäure nur in der Hitze ein, ohne dass beim Zufügen von Eisenjodür ein Einfluss auf die Reaction zu bemerken ist, während die Propargylsäure Jod bereits langsam in der Kälte, rascher auf Zusatz von Eisenjodür oder beim Erhitzen auf 100° addirt.

Acetylendicarbonsäuredijodid (Bijodmaleinsäure [?]¹⁾)



Die Verbindung wird am besten so dargestellt, dass moleculare Mengen von Jod und Acetylendicarbonsäure im Einschmelzrohr in

¹⁾ Die von v. Bandrowski (diese Berichte XII, 2213) als Dibromfumarsäure beschriebene, durch Addition von Brom an die Acetylendicarbonsäure dargestellte Verbindung sollte Wislicenus' Theorie zufolge Dibrommaleinsäure sein.

nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung (ca. 1 g Säure per Rohr) 5—6 Stunden auf 100° erhitzt werden. Hierauf wird etwa noch vorhandenes freies Jod durch Einleiten von schwefliger Säure entfernt, zur Trockne gebracht, und der so erhaltene, etwas schmierige Rückstand durch Auswaschen mit Benzol von den harzigen Verunreinigungen befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus einer benzolätherischen Lösung erhält man dann die Verbindung in hübschen, farblosen Nadelchen. Diese zersetzen sich bei 192° unter Entwicklung von Joddämpfen. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, unlöslich in Benzol.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2H_2$
C	13.43	13.08 pCt.
H	0.78	0.55 »
J	68.88	68.94 »

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen dicken weissen, mit Beiacetat einen gelben amorphen Niederschlag, mit Baryumchlorid eine schwache, pulverig krystallinische Fällung. Die Natrium- und Kaliumsalze sind zerfliesslich.

Acetylendicarbonsäuredijodidsilber $C_4O_4J_2Ag_2$.

Im Exsiccator getrocknet ergab dasselbe

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2Ag_2$
Ag	36.50	37.18 pCt.

Das Salz ist lichtbeständig; beim Kochen mit Wasser scheidet es unter Gasentwicklung Jodsilber aus. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung ist jodfrei und reagirt stark sauer.

Acetylendicarbonsäuredijodidbaryum $C_4O_4J_2Ba + 3H_2O$ ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus anscheinend mit 3 Molekülen Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2Ba + 3H_2O$
Ba	24.58	24.83 pCt.

Die Wasserbestimmung konnte nicht scharf zu Ende geführt werden, da bei der zum Austreiben des Wassers nöthigen Temperatur von 120° bereits eine Zersetzung des Salzes stattfand. Nach 18stündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust, der aber noch nicht ganz beendet war.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2Ba + 3H_2O$
H ₂ O	8.47	9.71 pCt.

Die Resubstitution des Jods durch Wasserstoff, welche über die Zugehörigkeit dieser Säure zur Fumarsäure oder zur Maleinsäure entscheiden muss, werde ich demnächst ausführen.

Propargylsäuredijodid (Dijodacrylsäure) $C_3H=CJ-CO_2H$.

Die Säure wird am schnellsten gewonnen, wenn man moleculare Mengen Propargylsäure und Jod in Chloroform gelöst 5—6 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt; in der Kälte geht die Reaction auch bei Zusatz von Eisenjodür nur langsam vor sich. Die Chloroformlösung giebt nach dem Abdunsten und zweimaligen Umkrystallisiren des Rückstandes aus Chloroform die Säure in wasserklaren Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei 104° , ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwerer in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_3O_2H_2J_2$
C	10.93	11.14 pCt.
H	0.71	0.62 »
J	78.65	78.33 »

Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Beiacetat einen amorphen Niederschlag, mit Silbernitrat zunächst eine weisse Milch, die sich alsbald zu glänzenden Blättchen verdichtet. Das Baryum-, Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich.

Das Propargylsäuredijodidsilber $C_3J_2O_2Ag$ ergab nach dem Trocknen bei 45°

	Gefunden	Ber. für $C_3O_2J_2Ag$
Ag	24.91	25.18 pCt.

Das Salz ist lichtbeständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich zu Jodsilber unter Auftreten eines eigentümlichen Geruchs. Bei trockenem Erhitzen findet schon wenig über 100° Zersetzung statt, während der charakteristische Geruch nach Jodacetylen auftritt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

655. A. Holt: Versuche zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die geistvolle Theorie von J. Wislicenus, welche viele, bisher schwer verständliche Isomerien ungesättigter Verbindungen durch Raumformeln erklärt, erregt auch dadurch ein hervorragendes Interesse, dass sie zahlreiche concrete Fragen aufzustellen gestattet, deren experimentelle Beantwortung zur Bestätigung oder Widerlegung der Theorie führen muss.