

Das Zinksalz, $C_8H_{12}O_4Zn + 6H_2O$, durch Erwärmen der Säurelösung mit Zinkcarbonat dargestellt, hinterblieb beim Eindampfen der filtrirten Lösung als blättrig krystallinische Masse. Dasselbe war in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

1. 0.230 g lufttrocken verloren bei 115° 0.0714 g.

2. 0.2455 g lufttrocken gaben 0.0572 g ZnO .

	Berechnet	Gefunden
6 H_2O	31.3	31.0 pCt.
Zn	18.8	18.7 »

Ausser den genannten Agentien erzeugten in der neutralen Natriumsalzlösung in der Kälte keine Niederschläge: Calcium-, Strontium- und Quecksilberchlorid; Zink-, Mangan-, Cobalt-Nickel-, Cadmium- und Kaliumaluminiumsulfat. Dagegen fällt, Mercuronitrat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, während die folgenden Fällungen nicht löslich waren: mit Chlorbaryum (gering), mit Kupferacetat, Bleiacetat und Silbernitrat. Das Silbersalz zersetzte sich ebenso wie das der Parasäure am Licht.

Beide Säuren gaben mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt, wie alle Bernsteinsäuren, Fluoresceinfarbstoffe.

386. C. A. Bischoff: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. III.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

IV. Ueberführung der beiden *s*-Diäthylbernsteinsäuren in einander.

Die Frage der Isomerie bei den Anhydriden wurde nicht weiter verfolgt, da beide Säuren sowohl beim Erhitzen auf $230-240^\circ$, als auch beim Behandeln mit Acetylchlorid ölige Anhydride geben, die bis jetzt auch bei -15° noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Während aber die Antidiäthylbernsteinsäure aus ihrem Anhydrid mit unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen werden konnte, zeigte die Parasäure ein abweichendes, schon in den vorläufigen Mittheilungen erwähntes Verhalten.

4.5 g der Parasäure wurden im Oelbad erhitzt; die Temperatur des Bades betrug 2 Stunden 196° und wurde dann während weiterer zwei Stunden allmählich auf 218° gesteigert. Dabei destillirte Wasser

über, welches über Nacht die in ihm enthaltenen kleinen Oeltröpfchen in Krystalle verwandelt hatte. Diese Krystalle zeigten das Aussehen und den Schmelzpunkt der Antisäure (129°). Ihre Menge betrug 0.14 g. Im Kölbchen waren 3.8 g öliges Anhydrid zurückgeblieben, während 4.04 g sich berechneten. Es war also, wenn man die mit den Wasserdämpfen übergegangene Säure hinzurechnet, kein Verlust infolge etwaiger Zersetzung in gasförmige Producte eingetreten. Namentlich war absolut keine Kohlensäureentwicklung nachweisbar. Da hiernach eine Umwandlung der Parasäure in die Antisäure stattzufinden schien, wurde dieser Process, nach den bei der Dimethylbernsteinsäure unterdessen gemachten Erfahrungen, durch weiteres achtstündiges Erhitzen auf $200\text{--}220^{\circ}$ möglichst weit getrieben. Durch Aufkochen des erkalteten Oeles mit Wasser (5 ccm) entstand eine concentrirte Säurelösung, welche schon an ihrer Concentration erkennen liess, dass die schwerlösliche Parasäure nicht mehr in nennenswerther Menge vorhanden sein konnte. Bei der fractionirten Krystallisation zerlegten sich die zuerst bei etwa 133° schmelzenden Krystalle in solche vom Schmelzpunkt I. $135\text{--}136^{\circ}$; II. $129\text{--}130^{\circ}$; III. 129° . Letztere Fraction war die grösste. Der Schmelzpunkt war nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 129° befunden, und die Säure erwies sich nach all ihren Eigenschaften identisch mit der Antis-diäthylbernsteinsäure.

Damit war ein bequemer Weg angezeigt, um Gemenge der isomeren Säuren, welche nicht mehr durch fractionirte Krystallisationen zu reinigen waren, in die eine Modification überzuführen. Bei der öfteren Benutzung dieser Methode wurde das zuerst gebildete Anhydrid stets destillirt und ging glatt zwischen $245\text{--}246^{\circ}$ bei 760 mm über.

Es schien nun von ganz besonderem Interesse zu untersuchen, ob eine Rückverwandlung der Antisäure in die Parasäure möglich wäre. Stellte erstere die in der Anhydridform beständigere Modification dar, so war es nicht unmöglich, dass wässrige Agentien bei entsprechender Temperatur umgekehrt wirkten. Zunächst wurde constatirt, dass die Parasäure durch 32stündiges Kochen mit Wasser ihre Eigenschaften absolut nicht ändert, so dass also der Gedanke, die grössere Ausbeute an Antisäure rühre von dem oftmaligen Umkrystallisiren des Säuregemisches aus Wasser her, keine Berechtigung hatte. Nach den interessanten Beobachtungen C. L. Reimer's¹⁾ gelegentlich des Studiums der isomeren Dibenzyldicarbonsäuren schien es am wahrscheinlichsten, dass Erhitzen mit Salzsäure auf 200° die gewünschte Umlagerung bewirken würde. Dies ist in der That der Fall. Bei diesem Versuch, wo auf je 5 g Antisäure 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.1452) genommen wurden, zeigte es sich, dass die Um-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1802.

wandlung zeitlich verfolgbar ist, dass dabei nach 17 stündigem Erhitzen schon der dritte Theil reine Parasäure bei der fractionirten Krystallisation gewonnen werden kann, und dass bei der nahe bei 200° liegenden Temperatur keine intensivere Zersetzung (die Krystalle waren schneeweiss, die Lösung fast farblos) und absolut keine Gasentwicklung eintritt. Die leichter löslichen Antheile des Reactionsgemisches lieferten unzersetzte reine Antisäure, welche beim wiederholten Erhitzen mit Salzsäure auf 200° sich weiter umwandelte, während die in den erkalteten Röhren ausgeschiedenen grossen prismatischen Krystalle leicht als die Parasäure erkannt werden konnten.

Die Analyse eines vacuumtrockenen Präparates (Schmelzpunkt 192°) ergab, dass die procentische Zusammensetzung die gleiche geblieben war.

0.1642 g gaben 0.1209 g Wasser und 0.3311 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C	55.2	55.0 pCt.
H	8.1	8.2

Man kann also aus dem, bei der Verseifung entstehenden Säuregemisch, je nach Bedürfniss, die Para- oder die Antisäure in überwiegender Menge darstellen, was für die weiterhin in Aussicht genommenen Versuche der sogenannten Pilzspaltung von grossem Werthe ist.

Die Ueberführung der Antisäure in die Parasäure kann auch noch auf anderem Weg erzielt werden. Als eine Probe der leicht löslichen Säure mit Wasser allein, 2 g Säure und 30 g Wasser, sechs Stunden im Rohr auf 165—188° erhitzt worden war, zeigte sich keine Veränderung. Als dann aber während 18 Stunden die Temperatur auf 190° gesteigert wurde, enthielt die erkaltete Röhre reichliche Nadeln der schwer löslichen Säure: 1 g hatte sich als schwer löslich ausgeschieden. Diese Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und zeigten in allen Punkten das charakteristische Verhalten der Parasäure.

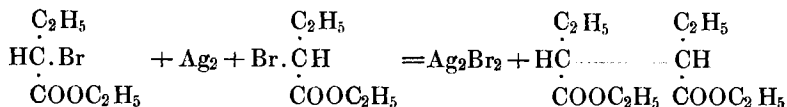
V. Beziehungen der symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren aus Malonsäureester zu den auf anderen Wegen dargestellten.

C. Hell hatte im Jahre 1873¹⁾ über die Synthese eines Korksäurediäthylesters aus α -Brombuttersäureester und Silber berichtet und 1880 gemeinschaftlich mit O. Mühlhauser²⁾ die betreffende Reaction und die Verseifung des Esters genauer beschrieben. Die Angaben der genannten Forscher lassen keinen Zweifel, dass die

¹⁾ Diese Berichte VI, 30.

²⁾ Diese Berichte XIII, 473, 479.

beiden von ihnen erhaltenen Säuren mit den Schmelzpunkten 185° und 127° die fast reinen, vorher beschriebenen beiden Diäthylbernsteinsäuren waren, was mit der später zu besprechenden Constitution dieser Verbindungen vollständig im Einklang steht. Die seitherigen Formeln lassen natürlich nur die Entstehung einer symmetrischen Diäthylbernsteinsäure zu:



Ueber eine dritte, nicht krystallisirende Säure von einer gleichen Zusammensetzung soll später noch gesprochen werden. Die damals angekündigten Untersuchungen, welche die Identität dieser dritten Säure mit der sogenannten Isokrotonsäure ergeben oder widerlegen sollten, sind meines Wissens nicht veröffentlicht worden.

R. Otto hat im vorigen Jahre ¹⁾ durch Reduction der Xeronsäure (Diäthylmaleinsäure) mit Jodwasserstoff eine Diäthylbernsteinsäure erhalten, welche ihrem Verhalten bei der Schmelzpunktsbestimmung ²⁾ nach hauptsächlich die von mir als Parasäure bezeichnete Isomere darstellen dürfte. Hrn. Otto's Irrthum ³⁾, die Diäthylbernsteinsäure sei nur in ihrem Aethylester bekannt, habe ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung erwähnt. In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, II. Auflage ist der Aethylester bei der Diäthylbernsteinsäure S. 607 angeführt, die Säuren dagegen sind S. 606 als Isokorksäuren beschrieben. Die angeführten Bildungsweisen entsprechen den analogen Processen, welche zu den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren geführt haben. Ueber letztere werde ich gelegentlich der Veröffentlichung der von mir veranlassten Versuche des Hrn. Voit in Leipzig noch einige Bemerkungen machen.

Die beschriebenen Isomerieverhältnisse, welche sich denjenigen der Traubensäure und Antiweinsäure, der beiden Dibenzyl-dicarbonensäuren Reimer's und anderer organischer Substanzen ⁴⁾ mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen anreihen, sind für die Entwicklung der räumlichen Lagerungsverhältnisse der Atome von grossem Interesse. So lange nicht mehr als zwei symmetrische Isomere gefunden sind, lässt sich die Configuration der betreffenden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 279.

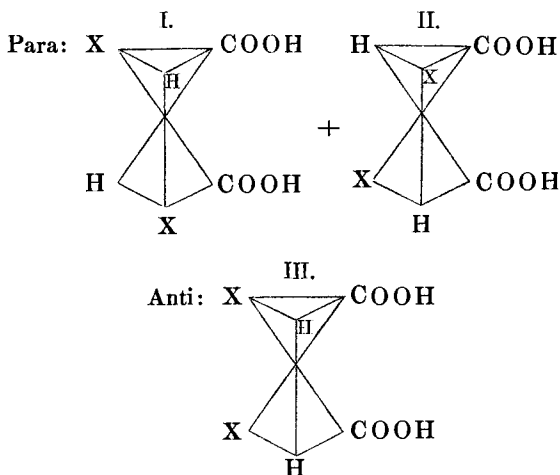
²⁾ loc. cit. S. 280.

³⁾ loc. cit. S. 282.

⁴⁾ Vergl. van't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887, S. 57.

Substanzen in befriedigender Weise durch die van't Hoff'sche Hypothese, sowie deren Erweiterung durch J. Wislicenus erklären. Es führt dies zu folgenden Bildern¹⁾:

Bedeutet X: OH in den Weinsäuren, CH₃ in den Adipinsäuren, C₂H₅ in den Korksäuren, C₆H₅ in den Dibenzyl dicarbonsäuren, so ergeben sich folgende Analogien:



Die Trennung der Paraverbindungen in ihre Bestandtheile muss zu optisch activen Derivaten führen (Rechts- und Linksweinsäure). Dies ist bis jetzt nur bei der Paraweinsäure=Traubensäure gelungen. Meine diesbezüglichen Versuche bei den Diäthylbernsteinsäuren sind noch nicht beendigt.

Die Eigenschaften der Isomeren sind aus folgender Tabelle ersichtlich, soweit dieselben analoge sind:

	Schmelzpunkte:			
	(OH) ₂	(CH ₃) ₂	(C ₂ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅) ₂
Para:	204° ²⁾	194°	192°	229°
Anti:	140° ³⁾	121°	129°	222°
Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur:				
Para:	1 : 4.84	1 : 97 ⁴⁾	1 : 164	unlöslich
Anti:	1 : 0.8		1 : 41.7	wenig löslich

¹⁾ In meiner vorläufigen Mittheilung durch eine Vertauschung der Alkylgruppe mit den Wasserstoffatomen theilweise unrichtig wiedergegeben.

²⁾ Wasserfrei.

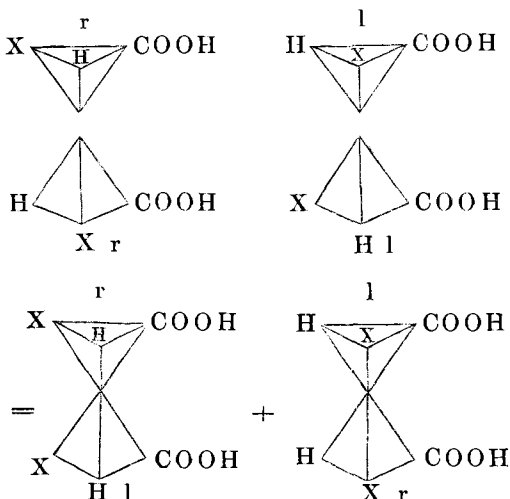
³⁾ Wasserfrei.

⁴⁾ E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chemie (2) 26, 360.

Umwandlungen:

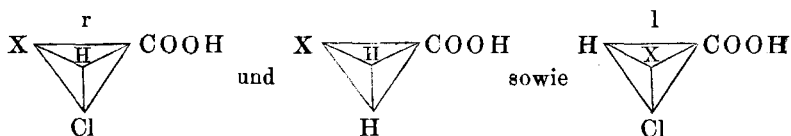
	(OH) ₂	(CH ₃) ₂	(C ₂ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅) ₂
Para in Anti:	bei 165° mit Wasser partiell	bei 200—240° durch Wasser- abspaltung	200—220° durch Wasser- abspaltung	229° beim Schmel- zen oder durch Ba(OH) ₂
Anti in Para:	bei 175° mit wenig Wasser partiell	?	bei 200° durch Salz- säure, Wasser; bei 130—144°	bei 200° durch Salz- säure

Die Diäthylbernsteinsäuren sind in Bezug auf die Umwandlung die besten Repräsentanten dieser Körperklasse, einmal wegen der leichten Trennung und dann, wegen der Abwesenheit von Nebenproducten, welche letztere die Verfolgung der Prozesse bei der Trauben- und Antiweinsäure erschweren. Das Wesen der betreffenden Reactionen ist zur Zeit noch ziemlich in's Dunkel gehüllt, doch ergeben sich mehrfache Hypothesen, welche experimentell geprüft werden können. Wislicenus nimmt hier »Platzwechsel« unter dem Einfluss der Wärme an, der sich auf Aethyl und Carboxyl resp. Wasserstoff beziehen müsste. Man könnte aber wohl auch annehmen, dass die Bindung der zwei im Mittelpunkte der Tetraeder gedachten Kohlenstoffatome sich in der Hitze löste und dann unter dem Einfluss des Sättigungsbestrebens anders configurirter Reste (r + l und l + r) das durch intramoleculare Compensation ausgezeichnete Isomere entstände:



Dieser Vorgang, hauptsächlich bei der Anhydridbildung sich abspielend, würde eine Umkehrung der Zersetzung gemischter Säure-

anhydride in zwei einfache bei der Destillation ¹⁾ darstellen. Experimentell soll die Zulässigkeit dieser Auffassung geprüft werden an den Benzyläthylbernsteinsäuren, deren Studium Hr. Boetz in meinem Laboratorium übernommen hat und welche dann eventuell in Dibenzyl- resp. Diäthylbernsteinsäuren übergehen müssten. Grosse Wahrscheinlichkeit hat die betreffende Vorstellung nicht, da die in analoger Weise gedachte Rückverwandlung der Antisäure in die Parasäure unter dem Einfluss der Salzsäure zu der Annahme führen würde, es könnten im nascenten Zustand hier



auftreten und zu den gleichartig gerichteten ($r + r$ und $l + l$) Combinationen sich unter Austritt von Salzsäure wieder vereinigen. Der daraus sich ergebende Versuch, α -Brombuttersäure und Buttersäure auf 250° anhaltend zu erhitzen, hat indess ebensowenig, wie das mit den Estern angestellte Experiment, eine Kohlenstoffsynthese ergeben. Andere Hypothesen, welche namentlich durch die bei der Leitungsfähigkeit gemachten Erfahrungen angeregt wurden, sollen weiter verfolgt werden.

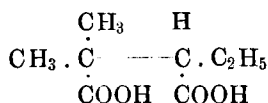
Die gegebenen Erklärungen der beschriebenen Isomeriefälle werden hinfällig, sobald weitere, optisch gleichfalls inactive Isomere bekannt werden. Mein Hauptaugenmerk war naturgemäss darauf gerichtet zu untersuchen, ob solche in den übrigen Fractionen der Krystallisation vorhanden wären. Schon vor der Publication ²⁾ der HHrn. V. Meyer und Riecke hatte ich, was meines Wissens sonst nirgends erwähnt ist, gefunden, dass Hell ³⁾, dessen Angaben ich seither in den meisten Fällen bestätigen konnte, analog der Bildung zweier *s*-Diäthylbernsteinsäuren aus α -Bromnormalbuttersäureester auch **zwei** isomere Tetramethylbernsteinsäuren aus Bromisobuttersäure erhalten hatte. War die Bildung der entsprechenden Ester auch durch keinen ganz glatt verlaufenden Process erreicht worden, da Kohlensäure, Bromäthyl, Isobuttersäure und Methacrylsäureäther daneben entstanden waren, so war es doch auffallend, dass die Schmelzpunkte 146.5 resp. 95° und die Löslichkeit ganz gleiche Verhältnisse zeigten, wie die oben erwähnten Substanzen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Ich habe nun **zunächst** meinen Assistenten, Hrn. Mintz, welcher mir durch seine aussergewöhnliche Exactheit und

¹⁾ Beilstein, Handbuch u. s. w. 1887, II, 739.

²⁾ Diese Berichte XXI, 946.

³⁾ Naturforscherversammlung in München 1877; diese Berichte X, 2229.

Ausdauer bei der Ausführung der mitgetheilten Untersuchung die dankenswerthesten Dienste geleistet hat, damit beauftragt die Dimethyläthylbernsteinsäure



darzustellen, um zu sehen, ob sie etwa identisch mit einer der Hellischen Tetramethylbernsteinsäuren ist. Ueber die Ergebnisse dieser Versuche soll später berichtet werden. Dieselben werden jedenfalls einen Beitrag zur Beurtheilung der Theorie der HHrn. Victor Meyer und Riecke liefern. Die nach letzterer Theorie zu erwartenden optisch inactiven isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren habe ich bis jetzt nicht erhalten, doch fühle ich mich veranlasst, jetzt schon auf folgendes aufmerksam zu machen: Eine ölige dritte, anscheinend isomere Diäthylbernsteinsäure der HHrn. Hell und Mühlhauser habe ich oben erwähnt. Es ist nun auffallend, dass auch eine fünfte glas- oder gummiartige Weinsäure (Metaweinsäure)¹⁾ zu existiren scheint und dass die letzten von mir erhaltenen Säureantheile, welche durch Aether der noch etwas Schwefelsäure enthaltenden letzten Mutterlauge entzogen wurden, ebenfalls syrupartig waren. Die Menge der letzteren war indess so gering, dass ich nicht darauf rechnen kann, einen charakterisirebaren Körper daraus zu isoliren. Unter den krystallinischen Säuren dagegen fanden sich zwei Antheile, welche ich noch besprechen muss. Ihre Menge war allerdings auch nur eine relativ geringe, doch konnte die eine Säure viermal aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne dass sich der Schmelzpunkt änderte. Letzterer liegt genau bei 137.5° C. Die Krystalle der Säure, welche in Wasser leicht löslich sind, zeigen etwas andere Formen, als die bei 129° schmelzende leicht lösliche Antisäure. Der Zusammensetzung nach haben wir es hier ebenfalls mit einer Diäthylbernsteinsäure zu thun.

I. 0.1477 g gaben 0.1069 g Wasser und 0.2955 g Kohlensäure.

II. 0.1578 g gaben 0.1116 g Wasser und 0.3155 g Kohlensäure.

Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₄		Gefunden	
		I.	II.
C	55.2	54.6	54.5 pCt.
H	8.1	8.0	7.9 »

Beim Erhitzen einer Probe dieser Säure zeigte sich eine ziemlich weitgehende Uebereinstimmung mit der von Hrn. Mintz dargestellten Dimethyläthylbernsteinsäure. Sobald wir von letzterer

¹⁾ Laurent Gerhardt, Jahresbericht 1847/48, 508; Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 21, 9.

Säure grössere Mengen haben, sollen noch genauere Vergleiche an- gestellt werden. Erweisen sich beide Säuren als identisch, so handelt es sich nur noch darum, ob die geringe Menge, 0.5 pCt. der Gesamt- säuren betragend, ihre Entstehung einem geringen Gehalt der Aus- gangsbuttersäure an Isobuttersäure verdankt, oder ob dieselbe auf eine ähnliche Umlagerung zurückzuführen ist, wie sie von Erlén- meyer¹⁾ zwischen Calciumnormal- und isobutyryl beobachtet wurde. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Säure eine dritte nach der van't Hoff'schen Theorie nicht mehr erklär- bare Isomere darstelle, ist nach dem Mitgetheilten eine sehr geringe.

Endlich hätte man die eventuellen Isomeren zu suchen gehabt in denjenigen Fractionen, welche unterhalb 129° schmolzen. Die definitive Zerlegung der hierher gehörigen, ebenfalls im Verhältniss zur Gesamtmasse sehr geringen Krystallisationen in solche mit scharfen Schmelzpunkten ist mir trotz vieler Mühe nicht geglückt. Doch bin ich aus den im Folgenden entwickelten Gründen zu der Ansicht gekommen, dass hier Gemenge der Antisäure mit Monoäthyl- bernsteinsäure vorlag. Die Schmelzpunkte der genannten Säuren liegen bei 129 bzw. 97°. Die Löslichkeit in Wasser scheint ziemlich die gleiche zu sein. Die von mir erhaltenen Fractionen schmolzen zwischen 96 und 105°.

Die Versuch, durch Verwandlung in die Anhydride und fractionirte Destillation derselben eine Trennung zu bewerkstelligen, ergab ein Destillat vom Siedepunkt 244°, welches ölig war und mit heissem Wasser in eine Krystallisation, Siedepunkt 105—118° (wenig) und 96—118° übergieng.

Mit Sicherheit wies ferner die Analyse darauf hin, dass hier eine kohlenstoff- oder wasserstoffärmere Säure beigemischt war.

I. 0.1744 g gaben 0.1206 g Wasser und 0.3431 g Kohlensäure.

II. 0.1611 g gaben 0.3163 g Kohlensäure.

Berechnet				Gefunden	
für Diäthylbernstein- säure	für Monoäthylbernstein- säure			I.	II.
C ₈	55.17	C ₆	49.32	53.65	53.55 pCt.
H ₁₄	8.05	H ₁₀	6.85	7.68	— »
O ₄	36.78	O ₄	43.83		

Die Monoäthylbernsteinsäure stammte jedenfalls von einer kleinen Menge nicht äthylirten Butenyltricarbonsäureesters her.

Die beschriebenen Versuche, welche trotz der sorgfältigsten Rück- sichtnahme auf alle Nebenproducte nur zwei mit Sicherheit als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 126.

isomere symmetrische Diäthylbernsteinsäuren erkannte Säuren ergeben haben, sollen nun zunächst durch das Studium der unsymmetrischen Diäthylbernsteinsäure und der Dimethyläthylbernsteinsäure fortgesetzt werden. Ferner erscheint es geboten, die reciprocen Verwandlungen der Säuren ineinander, deren zeitlichen Verlauf, sowie die Verhältnisse der dabei auftretenden Gleichgewichtszustände weiter zu verfolgen und zu diesem Zwecke die analogen Verwandlungen der Weinsäuregruppe womöglich quantitativ aufs Neue zu studiren. Hieraus würden sich Beziehungen ergeben zur Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeiten derjenigen chemischen Prozesse, bei welchen lediglich Aenderungen der räumlichen Lagerung erfolgen, und somit wesentliche Ergänzungen der durch die »Methylacetat« und die »Rohrzuckerinversionsmethode«¹⁾ gewonnenen Kenntnisse zu erhoffen sein.

Es erübrigt mir noch, meinem Assistenten, Hrn. A. Hausdörfer, auch an dieser Stelle zu danken für die grosse Sorgfalt, mit welcher derselbe die in den sechs vorstehenden Abhandlungen mitgetheilten Elementaranalysen ausgeführt hat.

Riga, $\frac{1}{13}$. Juni 1888.

387. C. A. Bischoff: Beiträge zur Synthese mehrbasischer Säuren der Fettreihe.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen²⁾ sehe ich mich veranlasst in Kürze Versuche zu beschreiben, welche angestellt wurden, um die Verhältnisse der hochbasischen Säuren aufzuklären. Da ähnliche Studien in neuerer Zeit auch von anderen Seiten in Angriff genommen wurden, möchte ich mir für die nächste Zeit zur Ausarbeitung der meinigen das zu skizzirende Gebiet reserviren. Die Arbeiten waren eine Zeit lang liegen geblieben, da bei der Verseifung des

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 808 und 810 ff.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2161; XIV, 614; XV, 1107; XVI, 1044; XVII, 2781. Ann. Chem. Pharm. 214, 38.