

44. Karl Auwers und Victor Meyer:

Ueber Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir ¹⁾ darauf hingewiesen, dass unsere Untersuchungen über die Benziloxime es wünschenswerth erscheinen lassen, ähnliche abnorme Isomerieverhältnisse auch bei Körpern anders constituirter Gruppen aufzusuchen.

In erster Linie erregte unsere Aufmerksamkeit eine kurze Angabe, welche Hell²⁾ vor 12 Jahren gemacht hat, dass bei der Einwirkung von metallischem Silber auf α -Bromisobuttersäureester zwei Dicarbonsäuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$ entstehen. Bei normalem Verlauf der erwähnten Reaction war die Bildung von Tetramethylbernsteinsäure zu erwarten; es war die Frage, ob jene beiden Säuren als zwei Modificationen der Tetramethylbernsteinsäure zu betrachten seien, oder ob eine derselben das Product einer abnorm verlaufenden Reaction sei und eine andere Constitution besitze.

Die Thatsache, dass die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, soweit sie näher untersucht worden sind, sämmtlich in zwei isomeren Configurationen bestehen, konnte für die Möglichkeit einer analogen Isomerie auch der vierfach alkylierten Säure sprechen. Indessen erschien uns diese Annahme auf Grund der Anschauungen, zu welchen wir bei unseren Arbeiten über die Oxime der Orthodiketone aus verschiedenartigen Reihen gelangt sind, wenig wahrscheinlich. Wie s. Z. mitgetheilt worden ist, verhalten sich die aromatischen Benzile in Bezug auf die Fähigkeit, isomere Oxime zu bilden, ganz wie das Benzil selbst; Hr. Dr. Stierlin hat dies an den Oximen des *p*-Tolils und des Anisils, Hr. Dr. Hausmann soeben an denen des Mononitrobenzils erwiesen. Im Gegensatz dazu gelang es uns nicht, isomere Dioxime des Diacetyls, des einfachsten »Benzils« der Fettreihe, zu gewinnen. Wir führten das verschiedene Verhalten dieser Körper darauf zurück, dass in dem einen Falle die Substituenten der beiden Kohlenstoffsysteme, C_6H_5 und N.OH, annähernd gleichen Grad von Negativität besitzen, daher auch die weniger begünstigten Configurationen dauernd existenzfähig sein können, während in dem anderen Falle der starke Gegensatz in dem chemischen Charakter der sauren Isonitro- und der indifferenten Methylgruppe das Bestehen isomerer Configurationen neben der bevorzugten verhindert. War diese Erklärung richtig, so liess die Theorie auch nur eine Configuration der Tetramethylbernsteinsäure dauernd existenzfähig erscheinen, da die Substituenten in dieser Verbindung einen noch verschiede-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2011.

²⁾ Diese Berichte X, 2229.

neren Grad der Negativität besitzen, als dies bei dem Dioxim des Diacetyls der Fall ist.

Eine nähere Untersuchung der fraglichen Säuren hat ganz im Sinne unserer Voraussetzung entschieden. Während auf der einen Seite mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, dass beide Säuren in der That dieselbe Zusammensetzung und gleiche Moleculargrösse besitzen, sowie dass beide echte Dicarbonsäuren sind, haben wir uns andererseits davon überzeugt, dass nur der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure die Constitution einer vierfach methylyrten Bernsteinsäure zukommt, während die nicht flüchtige eine Kette von mehr als zwei Kohlenstoffatomen enthält, also kein Derivat der Bernsteinsäure ist.

Bei dieser Untersuchung zeigte es sich, dass es noch sehr an Methoden fehlt, um isomere Dicarbonsäuren der gesättigten Reihe auf ihre Structur zu prüfen. Nach vielen Bemühungen haben wir eine geeignete Methode in der Einwirkung des Broms gefunden.

Wir wurden bei diesen Versuchen von folgender Ueberlegung geleitet: Nach der von Volhard und Zelinsky modificirten Hellschen Methode der Bromirung lassen sich mit Leichtigkeit beim Arbeiten in offenen Gefässen die α -Wasserstoffatome von Fettsäuren substituiren. Eine tetramethylyrte Bernsteinsäure, die gar kein solches Atom besitzt, wird voraussichtlich so kein Bromsubstitutionsproduct liefern, während eine isomere Dicarbonsäure von beliebiger anderer Structur, welche ein α -Wasserstoffatom enthält, nach der Volhardschen Methode sich mit Leichtigkeit in eine α -Bromfettsäure verwandeln lassen wird. Einen derartigen Gegensatz wird man bei Säuren, die sich nur durch die verschiedene Configuration ihrer Moleküle unterscheiden, nicht erwarten dürfen. Der Versuch hat nun gelehrt, dass unter genau den gleichen Bedingungen die nicht flüchtige Säure glatt in ein Bromsubstitutionsproduct übergeht, während die flüchtige, welche auch nach ihrem ganzen sonstigen Verhalten als Tetramethylbernsteinsäure anzusprechen ist, keine Spur einer bromirten Säure liefert.

Hieraus folgt die Structurverschiedenheit beider Säuren, welche zudem durch eine Reihe weiterer Thatsachen durchaus bestätigt wird.

Wir haben vor Kurzem¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die nicht flüchtige Säure als symmetrische $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäure aufzufassen sei, und wir hofften, durch Einwirkung von Silberstaub auf β -Bromisobuttersäure die nicht flüchtige Säure synthetisch zu erhalten.

Durch eine gefällige Privatmittheilung von Hrn. N. Zelinsky ist indessen die Durchführung dieses Versuchs für uns unnöthig geworden. Hr. Zelinsky hat nämlich die beiden inactiven, symmetrischen $\alpha\alpha$ -Di-

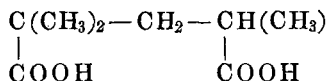
¹⁾ Diese Berichte XXII, 3005.

methyladipinsäuren, welche die Theorie voraussehen lässt, auf anderem Wege erhalten; die eine derselben schmilzt bei 138—139°, die andere ist flüssig. Beide Substanzen sind also bestimmt verschieden von unserer bei 97° schmelzenden Säure, und letztere darf daher nicht als dimethylirte Adipinsäure aufgefasst werden.

Während also unsere erste Annahme, dass die neben der Tetramethylbernsteinsäure entstehende Säure die Structur:

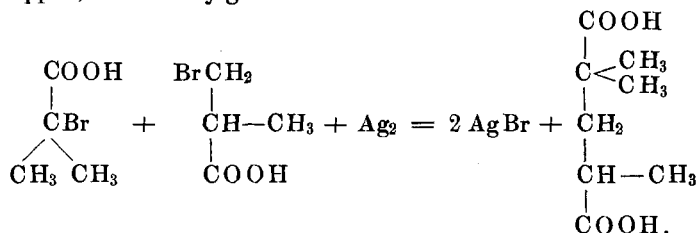


habe, sich nicht bestätigt hat, sprechen unsere weiteren Beobachtungen durchaus dafür, dass dieselbe die Constitution:



besitzt, also eine α -Trimethylglutarsäure ist.

Die Entstehung einer solchen ist durchaus verständlich. Wie Hell gezeigt hat, zerfällt bei der Entstehung der Säuren ein Theil der angewandten α -Bromisobuttersäure in Bromwasserstoff und Methakrylsäure. Diese letzteren treten aber, nach Fittig und Engelhorn¹⁾, zu β -Bromisobuttersäure zusammen. Demgemäss wird in dem Gemische sowohl α -, als auch β -Bromisobuttersäure vorhanden sein, deren Moleküle, durch die Einwirkung des Silbers in normaler Weise verkuppelt, α -Trimethylglutarsäure liefern:



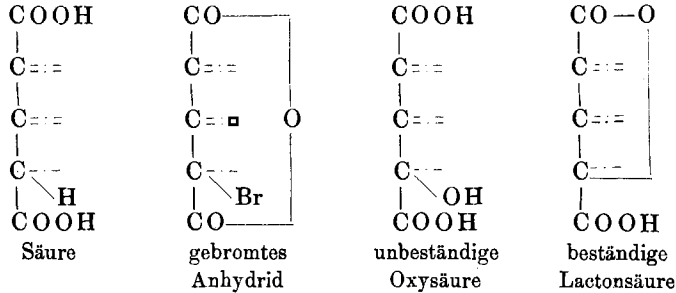
Für diese Auffassung der Säure sprechen im Ferneren die folgenden Beobachtungen:

Das Verhalten der Säure bei der Bromirung nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode beweist, wie schon erwähnt, dass in derselben ein α -Wasserstoffatom vorhanden ist²⁾. Dass nun dieses sich an einem Kohlenstoffatome befindet, welches von dem zweiten Carboxyl durch 2, nicht aber durch 1 oder 3 Kohlenstoffatome getrennt ist, ergibt sich aus folgendem Umstande. Das erhaltene Brom-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 65.

²⁾ Die Trimethylelessigsäure — die einfachste Fettsäure, welche kein α -Wasserstoffatom enthält — lässt sich nach Versuchen, über welche Hr. Dr. Reformatzky später berichten wird, auf dieselbe Weise nicht in eine bromirte Säure überführen.

derivat lässt sich nur in Gestalt seines wohlcharakterisirten Anhydrids isoliren. Wird dasselbe in Soda gelöst, so verliert es alles Brom und geht in eine Säure über, die sich als einbasische Lactonsäure erweist. Hieraus ergibt sich für die vorhandene Kohlenstoffkette und die Stellung des α -Wasserstoffatoms das Schema:



Es bleibt daher nur noch ein Zweifel über die Stellung der (in den Formeln weggelassenen) Methylgruppen, deren Platz sich indessen aus der Bildungsweise mit grösster Wahrscheinlichkeit ergibt. Dass die Säure ein Derivat der Glutarsäure, nicht aber der Adipinsäure ist, folgt auch aus dem Umstand, dass sie leicht, wenn auch nicht mit so auffallender Leichtigkeit wie die isomere tetramethylirte Bernsteinsäure, in ein Anhydrid übergeht. Die Fähigkeit ein Anhydrid zu bilden ist aber bei den Dicarbonsäuren der Bernsteinsäurereihe auf die Bernsteinsäure und Glutarsäure beschränkt. Diese beiden nebst ihren Substitutionsproducten lassen sich bekanntlich in Anhydride überführen, bei der Adipinsäure ist dies nicht möglich¹⁾.

Nach alle dem halten wir uns für berechtigt, die neben der Tetramethylbernsteinsäure auftretende Säure als Trimethylglutarsäure zu bezeichnen. Eine synthetische Bestätigung werden hoffentlich Versuche erbringen, mit welchen Hr. Dr. Reformatzky im hiesigen Laboratorium zur Zeit beschäftigt ist. Eine Säure von dieser Structur sollte sich nämlich aus Malonsäureester durch Behandlung mit Jodmethyl und Monobromtrimethyleessigsäureester unter darauf folgender Verseifung und Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure erhalten lassen. Die dahin zielenden Versuche werden freilich dadurch sehr erschwert, dass die Gewinnung einer gebromten Trimethyleessigsäure bisher grosse Schwierigkeiten geboten hat; ob diese überwindlich sind, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmt sagen.

¹⁾ Hr. Dr. Reformatzky konnte, wie wir kürzlich mittheilten (diese Berichte XXIII, 103), selbst durch Einwirkung von Acetylchlorid auf adipinsäures Silber bei 120° kein Anhydrid der Adipinsäure darstellen.

Darstellung der beiden Säuren.

Bei der Darstellung der beiden Säuren folgten wir, mit einigen Abweichungen, dem von Hell in diesem, sowie analogen Fällen eingeschlagenen Wege.

Der angewandte α -Bromisobuttersäureäthylester ging bei einem Druck von 757 mm bis auf wenige Tropfen zwischen 162—163° über, war also völlig rein.

Wir übergangen die zahlreichen Versuche, die wir zur Ermittlung der besten Reactionsbedingungen angestellt haben. Anfangs glaubten wir, dass bei Verarbeitung kleiner Quantitäten günstigere Ausbeuten an den Säuren erzielt würden, als bei Anwendung grösserer Mengen, indessen haben spätere Versuche gezeigt, dass man ohne Verminderung der Ausbeute 200—300 g Ester auf einmal in Arbeit nehmen kann.

Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Cumol, übt nach unseren Erfahrungen keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus; ebenso ist es gleichgiltig, ob man statt des Aethyl-esters den Methylester der α -Bromisobuttersäure anwendet.

Auch die freie Säure kann man für die Reaction benutzen; die Tetramethylbernsteinsäure, welche sich wegen ihrer Flüchtigkeit leicht reinigen lässt, erhält man auch auf diese Weise in der üblichen Ausbeute, während die Isolirung und Reindarstellung der nicht flüchtigen isomeren Säure Schwierigkeiten bereitet. Auch ist dieser Weg schon deswegen nicht empfehlenswerth, weil die α -Bromisobuttersäure im Grossen weniger leicht rein darzustellen ist als ihre Ester.

Das Verfahren, bei welchem wir stehen blieben, war folgendes:

3 Theile α -Bromisobuttersäureester wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 2 Theilen bei 140° getrocknetem Silberpulver vermischt. Hierbei stieg schon ohne äussere Wärmezufuhr die Temperatur des Gemenges auf 70—80°. Das Gemisch wurde darauf unter Luftkühlung je nach der angewandten Quantität 6—10 Stunden im Paraffinbad auf 120—130° erhitzt, wobei häufig mit einem Glasstabe umgerührt wurde, um ein Zusammenbacken des Silberschlammes zu verhindern. Alsdann wurde der flüssige Theil des Reactionsproductes abgossen, und der Rückstand erschöpfend mit Aether extrahirt. Nach Verjagung des Aethers wurde das hinterbleibende Oel mit der abgossenen Flüssigkeit vereinigt, und letztere, sobald sich grössere Mengen — einige 100 g — angesammelt hatten, der fractionirten Destillation unterworfen.

Aus 100 Theilen Bromisobuttersäureester wurden im Durchschnitt gegen 60 Theile Reactionsproduct erhalten, von denen bei der ersten Destillation reichlich ein Drittel über 200° übergang. Mit den in bedeutender Menge entstandenen, niedriger siedenden Reactionsproducten haben wir uns nicht weiter beschäftigt, da dieselben bereits früher

eingehend von Hell und Waldbaur¹⁾ untersucht worden sind. Erwähnt sei nur, dass die genannten Forscher in diesem Gemenge Bromäthyl, Isobuttersäureäthylester, Methakrylsäureäthylester und Monochlorisobuttersäureäthylester (von einer Verunreinigung des Broms herrührend) nachgewiesen haben, ein Beweis für den complexen Verlauf der Reaction.

Zur weiteren Verarbeitung diente der Antheil des Reactionsproductes, welcher nach mehrfacher Fractionirung zwischen 200 bis 250° überging, davon bei weitem die grösste Menge zwischen 230° bis 240°. Nach Hell und Waldbaur (a. a. O.) siedet das Gemisch der beiden isomeren Säureester bei 238—239°. Durch fortgesetzte Fractionirung die Reinheit unseres Productes zu erhöhen, erwies sich als überflüssig. Durch Digestion des Estergemenges mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade liess sich nur sehr langsam und schwierig eine vollständige Verseifung desselben erzielen, auch zur Trennung beider Säuren war dieses Verfahren nicht recht geeignet, da neben grossen Mengen des Esters der nicht flüchtigen Säure stets auch geringere Quantitäten des isomeren verseift wurden. Dass die beiden isomeren Ester durch Kali mit sehr ungleicher Leichtigkeit zerlegt werden, hat bereits Hell beobachtet.

Das Gemisch wurde daher direct mit starker Bromwasserstoffsäure behandelt, welche nach Hell's Versuchen ein geeignetes Verseifungsmittel dieser Ester ist. Je 20—30 g Estergemisch wurden mit dem gleichen Volum wässriger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 vermischt, und die völlig klare, schwach röthlich gefärbte Lösung darauf im Rohr etwa 10 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aldann aus zwei etwa gleich grossen Flüssigkeitsschichten, von denen die obere grossentheils aus Bromäthyl bestand; in einzelnen Fällen hatten sich aus der wässrigen Schicht Krystalle der flüchtigen Säure sowie ihres Anhydrids abgeschieden.

Das Reactionsproduct wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit überschüssiger, fester Soda versetzt und darauf durch Wasserdampf das Bromäthyl und unveränderter Ester abgetrieben. Bemerket sei, dass bei der erwähnten Art der Verseifung nicht unbeträchtliche Mengen Ester unangegriffen blieben, welche bei erneuter Behandlung mit Bromwasserstoffsäure weitere Quantitäten der Säuren lieferten.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Wasserdampf behandelt, als noch merkliche Mengen der flüchtigen Säure übergetrieben wurden. Zum grossen Theil ging dieselbe in Form ihres Anhydrids über, welches sich in flockigen, weissen

¹⁾ Vergl. die Inauguraldissertation von A. Waldbaur: Untersuchungen über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure und des fein vertheilten Silbers auf den Aethylester derselben. Stuttgart. 1878.

Massen im Kühlrohr ausschied. Zur Gewinnung der Säure wurde das gesammte Destillat mit Kali- oder Natronlauge schwach alkalisch gemacht, durch Digestion das Anhydrid in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit stark eingeeengt. Auf Zusatz einer Mineralsäure schied sich alsdann die Säure als schweres, weisses Krystallpulver aus; dem Filtrat konnten die letzten Säureantheile durch Aether entzogen werden. Die so erhaltene Säure war völlig rein.

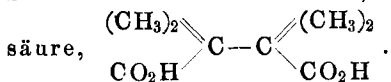
Zur Gewinnung der nicht flüchtigen Säure wurde die mit Wasserdampf behandelte Flüssigkeit mehrfach mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug getrocknet und der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine feste Krystallmasse, die von anhaftendem Syrup durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier befreit wurde. Grössere Mengen der Säuren wurden am besten durch wiederholtes Auflösen derselben in Alkali und Wiederausfällen, kleinere durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt.

Die Ausbeute an den beiden Säuren lässt zu wünschen übrig, denn dieselbe betrug bei unseren Versuchen, wenn man die Menge des nach einmaliger Behandlung mit Bromwasserstoffsäure wiedergewonnenen Estergemisches in Rechnung bringt, an beiden Säuren zusammen nur etwa 15 pCt. der Theorie. Das in erster Linie erhaltene Säuregemisch enthielt die beiden Säuren ungefähr zu gleichen Theilen, während der unverseift gebliebene Ester bei erneuter Behandlung mit Bromwasserstoffsäure vorzugsweise flüchtige Säure zu liefern scheint.

Die höher siedenden Antheile des durch Einwirkung von Silber auf α -Bromisobuttersäureester erhaltenen Reactionsproductes haben wir bis jetzt nur flüchtig untersucht, da etwaige isomere Modificationen der Tetramethylbernsteinsäure in ihnen nicht zu erwarten waren. Die höheren Fractionen lösten sich nicht mehr klar in starker Bromwasserstoffsäure; aus dem Producte der Verseifung liessen sich verhältnissmässig unbedeutende Mengen der flüchtigen Säure isoliren, während die Hauptmasse des Reactionsproductes aus einem nicht flüchtigen, zähflüssigen Oele bestand, in dem sich bei langem Stehen allmählich Krystalle auszuscheiden begannen. Vermuthlich liegt hier ein Gemenge ungesättigter Säuren und complicirterer Condensationsproducte vor.

Tetramethylbernsteinsäure.

Die flüchtige Säure erweist sich ihrem ganzen physikalischen wie chemischen Verhalten nach als das normale Einwirkungsproduct von Silber auf α -Bromisobuttersäure, d. h. als Tetramethylbernsteinsäure,



Besonders charakteristisch für sie ist, wie bereits erwähnt, ihre leichte Flüchtigkeit und die auffallende Neigung zur Anhydridbildung.

Die erstere Eigenschaft stimmt völlig zu der vornehmlich an Kohlenwasserstoffen gemachten Beobachtung, dass eine Anhäufung von Methylgruppen im Molekül einer Verbindung die Flüchtigkeit derselben erhöht. Auch zwischen der Fähigkeit der Anhydridbildung und der Zahl der Methylgruppen besteht, wie wir kürzlich¹⁾ gezeigt haben, bei zweibasischen Fettsäuren eine ähnliche Beziehung, denn sowohl die tetramethylirte Bernsteinsäure, wie auch die später zu beschreibende trimethylirte Glutarsäure, spalten bei weitem leichter Wasser ab als ihre Muttersubstanzen.

Man braucht die Tetramethylbernsteinsäure nur bis zu ihrem Schmelzpunkt zu erhitzen, um sie in ihr Anhydrid überzuführen. Daher erstarrt die geschmolzene Säure nicht wieder krystallinisch, sondern es hinterbleibt nach dem Erkalten das Anhydrid als zähe Masse. Bei der Destillation verwandelt sie sich vollständig in ihr Anhydrid. Aber auch in Gegenwart von Wasser entsteht bei höherer Temperatur aus der Säure ihr Anhydrid, so z. B., wenn man sie mit concentrirter, wässriger Salzsäure auf 200° erhitzt. Auch bei der Verseifung des Esters mit Bromwasserstoffsäure entsteht, wie erwähnt, regelmässig Anhydrid.

Der Schmelzpunkt der Säure wechselt mit der Art des Erhitzens; lässt man die Temperatur des Bades rasch bis etwa 180° und dann langsam weiter steigen, so schmilzt die Säure bei 190—192°; erhitzt man rasch, so kann man die Temperatur bis 200° steigern, bevor das Schmelzen eintritt. Sowohl die nur aus Wasser umkrystallisirte, wie die aus ihren Salzen abgeschiedene Säure zeigt den angegebenen Schmelzpunkt; Waldbaur²⁾, der den Schmelzpunkt zu 146° angiebt, hat offenbar das Anhydrid der Säure unter Händen gehabt.

Die Säure bildet kurze, baumförmige, verästelte Krystalle. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, mässig leicht in heissem, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Ligroin.

Die Analysen der Säuren finden sich in unserer ersten Abhandlung (a. a. O.).

Trimethylglutarsäure.

Die nicht flüchtige, von uns als Trimethylglutarsäure angesprochene Säure weist keine so hervorstechenden Eigenschaften auf wie die eben beschriebene. Man erhält sie aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung in flachen Blättchen, welche constant bei 97° schmelzen (Waldbaur, 94—95°) und beim Erkalten sogleich wieder krystallinisch erstarren. Die Beobachtung Waldbaur's, dass die Verbindung leicht übersättigte Lösungen bildet, können wir bestätigen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 101.

²⁾ A. a. O. Vergl. diese Berichte X, 2229.

Die Substanz ist auch in kaltem Wasser nicht unerheblich löslich; von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie sehr leicht aufgenommen, nur in Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie etwas weniger löslich.

Die Säure lässt sich im Gegensatz zu der Tetramethylbernsteinsäure unzersetzt sublimiren, auch kann man kleine Quantitäten bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung überdestilliren. Erhält man jedoch die Säure einige Zeit im Sieden, so spaltet sie gleichfalls Wasser ab und verwandelt sich in ihr Anhydrid.

Moleculargewicht der beiden Säuren.

Um die Isomerie beider Säuren sicher zu stellen, war es wünschenswerth, ihre Moleculargrösse festzustellen. Hr. E. Beckmann hatte die Liebenswürdigkeit, diese Bestimmungen nach der von ihm ausgearbeiteten Siedemethode, und zur Controle auch nach der gewöhnlichen Gefriermethode für uns auszuführen. Wir benutzen diese Gelegenheit, um Hrn. Beckmann auch an dieser Stelle unsern besten Dank für seine freundliche Unterstützung auszusprechen.

Hr. Beckmann theilte uns folgende Werthe mit, welche die Isomerie der Säuren beweisen:

Siedemethode.

Lösungsmittel: Aether; moleculare Erhöhung = 21°.

Substanz	Aether	Procente	Erhöhung	Gefundn. Moleculargewicht	Berechn.
Flüchtige Säure.					
0.1673 g	29.01 g	0.577	0.076	159	174
0.4110 g	—	1.417	0.190	157	
Nicht flüchtige Säure.					
0.4010 g	29.30 g	1.369	0.166	173	174

Gefriermethode.

Lösungsmittel: Eisessig, vom Schmelzpunkt 16°; moleculare Erniedrigung = 39°.

Substanz	Eisessig	Procente	Erniedrigung	Gefundn. Moleculargewicht	Berechn.
Flüchtige Säure.					
0.0935 g	12.78 g	0.732	0.156	183	174
Nicht flüchtige Säure.					
0.0721 g	14.24 g	0.506	0.112	176	174

Elektrolytische Leitfähigkeit der beiden Säuren.

Wir erwähnten bereits in unserer ersten Notiz, dass nach Bestimmungen, die im Leipziger physikalisch-chemischen Laboratorium ausgeführt worden sind, die beiden Säuren einen sehr bemerkenswerthen Unterschied in ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit aufweisen.

Wir theilen nachstehend die von Hrn. Bethmann gefundenen Zahlen mit; die Bedeutung der Buchstaben darf als bekannt vorausgesetzt werden.

Flüchtige Säure.

ν	μ_{ν}	100 k
132.51	64.34	0.0316
265.02	87.64	0.0320
530.04	116.66	0.0318
1060.08	152.20	0.0320
2120.16	191.30	0.0316

$$K = 0.0320$$

Nicht flüchtige Säure.

ν	μ_{ν}	100 k
85.32	18.53	0.00352
170.64	25.95	0.00355
341.28	36.27	0.00355
682.56	50.00	0.00353
1365.12	68.48	0.00354

$$K = 0.00352$$

Aus den umfassenden Untersuchungen Ostwald's über die elektrolytische Leitfähigkeit organischer Säuren hat sich u. A. ergeben, dass der Eintritt von Alkylen in das Molekül einer Fettsäure das Leitvermögen derselben zu erhöhen pflegt. Gerade an den substituirten Bernsteinsäuren hat man die Richtigkeit dieser Regel in ziemlich weitem Umfange prüfen können und dieselbe bestätigt gefunden, wie die jüngst von Bischoff¹⁾ gegebene, übersichtliche Zusammenstellung zeigt. Vergleicht man nun die für unsere beiden Säuren ermittelten Werthe von K mit den Zahlen jener Tabelle, so sieht man ein, dass nur die flüchtige Säure eine alkylirte Bernsteinsäure ist. Man hat folgende Reihe:

	K
Bernsteinsäure	0.00665
Paradiäthylbernsteinsäure	0.0245
Antidiäthylbernsteinsäure	0.0343
Flüchtige Säure	0.0320
Nicht flüchtige Säure	0.00352

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1821.

Die elektrolytische Leitfähigkeit der flüchtigen Säure ist fast fünfmal so gross wie die der Bernsteinsäure, und entspricht ungefähr dem Leitvermögen der Antidiäthylbernsteinsäure. Diese Thatsache liefert ein gewichtiges Argument dafür, dass die flüchtige Säure wirklich Tetramethylbernsteinsäure ist.

Ebenso deutlich weist der für die nicht flüchtige Säure gefundene Werth von K darauf hin, dass diese keine alkylirte Bernsteinsäure ist. Allerdings ist auch bei der Annahme, dass die nicht flüchtige Säure eine Trimethylglutarsäure ist, ihr Leitvermögen auffallend klein, da dasselbe hinter dem der Glutarsäure selbst — $K = 0.00475$ — beträchtlich zurückbleibt. Indessen muss bemerkt werden, dass jene erwähnte Regel bis jetzt eben nur bei den Bernsteinsäuren ausgedehnte Bestätigung gefunden hat, im Uebrigen aber durchaus nicht ausnahmslos gilt. So ist z. B. nach Ostwald das Leitvermögen der Methylmalonsäure nur etwa halb so gross wie das der Malonsäure, und die Dimethylmalonsäure besitzt sogar eine noch geringere Leitfähigkeit.

Der grosse Unterschied in dem elektrolytischen Leitvermögen der beiden isomeren Verbindungen könnte zu der Vermuthung führen, dass die nur flüchtige Säure wirklich eine Dicarbonsäure sei. Dieser Annahme widerspricht indessen die Leitfähigkeit der Natriumsalze beider Säuren, bei deren Bestimmung Hr. Bethmann folgende Werthe erhielt:

Natriumsalz der Tetramethylbernsteinsäure.

v	μ
32	77.22
64	81.92
128	84.14
256	90.30
512	94.42
1024	98.08

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 98.08 - 77.22 = 20.86 = 2 \times 10.43.$$

Natriumsalz der Trimethylglutarsäure.

v	μ
32	76.60
64	81.26
128	85.44
256	88.94
512	92.94
1024	97.46

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 97.46 - 76.60 = 20.86 = 2 \times 10.43.$$

Nach den von Ostwald¹⁾ aufgefundenen Gesetzmässigkeiten geht aus diesen Werthen der Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ hervor, dass beide Säuren echte Dicarbonsäuren sind.

Anhydrid der Tetramethylbernsteinsäure.

Das Anhydrid der Tetramethylbernsteinsäure gewinnt man am leichtesten durch Destillation oder besser kurzes Kochen der Säure in einem Reagensglas. Beim Erkalten erstarrt das Anhydrid sofort zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Die nämliche Substanz erhält man, abgesehen von den bereits oben erwähnten Bildungsweisen, wenn man die Säure etwa 1 Stunde mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, und die Flüssigkeit dann auf Eis tropfen lässt. Das Anhydrid scheidet sich hierbei als weisse Krystallmasse aus, die abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, im Exsiccator getrocknet, und schliesslich am besten aus heissem Ligroïn umkrystallisirt wird. Man erhält den Körper aus diesem Lösungsmittel in feinen Nadelchen. In derselben Form sublimirt die Substanz.

Frisch sublimirtes oder destillirtes Anhydrid stellt ein schneeweisses, sammetweiches Pulver dar, aber schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Masse harzig zu werden, backt zusammen und haftet fest am Glase. Es beruht dies nicht auf Anziehung von Feuchtigkeit, denn dieselbe Verwandlung tritt auch ein, wenn man das Product sofort nach der Destillation in einen Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid bringt.

Der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Substanz, sowie ihres durchdringend campherartigen Geruches wurde bereits früher gedacht.

Das Anhydrid schmilzt bei 147° , und siedet constant bei 230.5° (Faden im Dampf).

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch eine Analyse bestätigt:

0.2385 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.5356 g Kohlensäure und 0.1649 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{12}O_{13}$	Gefunden
C	61.55	61.27 pCt.
H	7.69	7.68 »

In kaltem Wasser oder kalter Sodalösung ist das Anhydrid kaum löslich; auch die heissen Flüssigkeiten nehmen es nur sehr langsam auf, während es durch Digestion mit einem Alkali ziemlich rasch in Lösung gebracht wird.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. I, 105; II, 901.

Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich aus diesen Lösungen die bei 190° schmelzende Säure aus. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper sehr leicht löslich; nur von kaltem Ligroïn wird er in spärlichem Maasse aufgenommen.

Anhydrid der Trimethylglutarsäure.

Das Anhydrid der isomeren Säure kann man in ganz analoger Weise entweder durch längeres Kochen der Säure oder durch Behandlung derselben mit Acetylchlorid erhalten. Zumal bei der ersteren Methode muss das erhaltene Product sorgfältig mit Sodalösung gewaschen werden, da es meist noch unveränderte Säure enthält.

Auch diese Substanz krystallisirt man zur Reinigung am besten aus heissem Ligroïn um, aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig in derben, flachen, atlasglänzenden Nadeln wieder ausscheidet.

Die Krystalle schmelzen scharf und constant bei 95—96°; der Siedepunkt des Anhydrids liegt bei 262°. (Faden bis 100° im Dampf.)

0.2159 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4902 g Kohlensäure und 0.1548 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{12}O_3$	Gefunden
C	61.55	61.93 pCt.
H	7.69	7.97 »

Durch Digestion mit Wasser oder Sodalösung wird dieses Anhydrid viel leichter in die zugehörige Säure zurückverwandelt, als das isomere. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind im Uebrigen die gleichen.

Einwirkung von Brom auf Tetramethylbernsteinsäure.

Es ist schon eingangs hervorgehoben worden, dass die beiden Säuren sich in sehr charakteristischer Weise durch ihr Verhalten gegen Brom unterscheiden.

Zu einem innigen Gemisch von 6 g Tetramethylbernsteinsäure und 0.8 g trockenem rothen Phosphor liess man langsam 16 g Brom tropfen. Anfangs rief jeder Tropfen eine lebhaftere Feuererscheinung hervor; das Gemisch erwärmte sich stark, verflüssigte sich und reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwichen. Lange jedoch bevor die ganze Menge des Broms hinzugegeben war, hörte jede Spur einer Reaction auf. Das Product, welches nicht erstarrte, wurde über Nacht stehen gelassen und darauf unter Luftkühlung längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt; es erfolgte jedoch nur eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff, und das noch in reichlicher Menge vorhandene freie Brom wurde nicht verbraucht. Als das Product nach dem Erkalten auf Eis getropft wurde, schied sich ein gelbroth gefärbtes Oel ab, welches bei längerem Schütteln mit Eiswasser allmählich erstarrte. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das schwach gelbliche Product getrocknet und alsdann aus Ligroïn

umkrystallisirt. Dasselbe erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem campherartigen Anhydrid der flüchtigen Säure: es schmolz bei 197°, war sehr flüchtig, besass den Camphergeruch, wurde rasch harzig, lieferte mit Aetzalkali digerirt eine Lösung, aus der durch Mineralsäuren die bei 190° schmelzende Säure gefällt wurde u. s. w.

Das Anhydrid ist offenbar aus dem zunächst gebildeten Bromid der Tetramethylbernsteinsäure bei der Zersetzung desselben durch Wasser entstanden. Auch bei diesem Vorgange tritt die Neigung der Säure zur Anhydridbildung deutlich zu Tage.

Das Anhydrid ist das Hauptproduct der Reaction. Aus der vom Anhydrid abfiltrirten, stark brom- und bromwasserstoffhaltigen Flüssigkeit liessen sich nur geringe Mengen Tetramethylbernsteinsäure isoliren; irgendwelche bromhaltigen Producte konnten nicht gefunden werden.

Bei dem Versuche, die flüchtige Säure in der beschriebenen Weise zu bromiren, wird also lediglich das Bromid der flüchtigen Säure gebildet, eine Bromirung der Säure tritt jedoch nicht ein, ganz wie es von einer Säure, welche kein α -Wasserstoffatom enthält, zu erwarten war. Bemerket sei noch, dass dieser Versuch mehrfach, stets mit demselben Ergebniss, wiederholt wurde.

Einwirkung von Brom auf Trimethylglutarsäure.

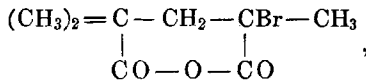
Wesentlich anders gestaltet sich die Einwirkung des Broms auf die nicht flüchtige Säure.

Der Versuch wurde in genau derselben Weise und mit den gleichen Mengen angestellt wie oben angegeben. Anfangs verlief die Reaction wie in dem ersten Falle, doch setzte sich dieselbe, wenn auch schwächer, fort, bis alles Brom eingetrofft war. Schon nach kurzem Stehen war die Farbe des Broms fast völlig verschwunden und das anfangs flüssige Reactionsproduct in eine halb feste, röthlichgelbe Krystallmasse verwandelt. Das Product wurde am nächsten Tage noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei reichlich Bromwasserstoff entwich und die letzten Spuren freien Broms verbraucht wurden. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse allmählich in gestossenes Eis eingetragen und damit verrieben. Hierbei schied sich in reichlicher Menge ein schwerer, rein weisser Niederschlag aus, der aus hübschen, kleinen Krystallen bestand. Die Substanz war nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Eiswasser völlig rein. Für die Analyse wurde der Körper aus viel heissem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält ihn auf diese Weise in seideglänzenden Nadeln, welche constant bei 114° schmelzen. Dieselben sublimiren unzersetzt und sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn leicht löslich.

Die Substanz ist bromhaltig, und eine Bestimmung ihres Bromgehaltes nach der Carius'schen Methode ergab, dass dieselbe aus der nicht flüchtigen Säure durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Bromatom unter gleichzeitigem Austritt eines Moleküls Wasser entstanden war.

0.1925 g Substanz gaben 0.1529 g Bromsilber und 0.0001 g Silber.	
Ber. für $C_8H_{11}BrO_3$	Gefunden
Br 34.04	33.84 pCt.

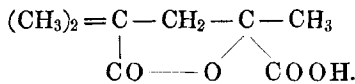
Wie unten gezeigt werden wird, ist dieser Körper als das Anhydrid der α -Bromtrimethylglutarsäure,



aufzufassen. Die nicht flüchtige Säure lässt sich mithin in normaler Weise in das Bromid der einfach gebromten Säure verwandeln, welches durch Wasser nicht in die entsprechende Säure, sondern gleichfalls in das Anhydrid derselben übergeführt wird.

Das wässrige Filtrat, welches man bei der Entstehung des beschriebenen Bromkörpers erhält, wurde mehrfach mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches bald zu schönen Krystallen zu erstarren begann. Dieselben stellen eine neue Säure dar, welche ein weiteres Umwandlungsproduct des gebromten Anhydrids ist. Die Menge dieser Säure war nicht sehr erheblich. Unveränderte Trimethylglutarsäure oder deren Anhydrid konnten unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden.

Lacton der Oxytrimethylglutarsäure,



Das Verhalten des bromirten Anhydrids gegen Wasser oder alkalische Flüssigkeiten ermöglicht es, die Constitution desselben und damit auch die der Säure vom Schmelzpunkt 97° mit grosser Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Trägt man das bromirte Anhydrid allmählich in eiskalte Kalilauge ein, so löst sich dasselbe langsam auf. Säuert man darauf unter Vermeidung von Erwärmung an und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nicht die zu dem Anhydrid gehörige bromirte Säure, sondern die eben erwähnte bromfreie Verbindung.

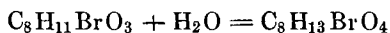
Man braucht die allmählich erstarrte Krystallmasse nur zwischen Fliesspapier abzupressen und im Exsiccator zu trocknen, um die Substanz in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Eine Analyse ergab, dass der neuen Verbindung die Formel $C_8H_{12}O_4$ zukommt.

0.2219 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4519 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden
C	55.82	55.56 pCt.
H	6.98	7.07 »

Der Körper ist also aus der zu erwartenden bromirten Säure durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff hervorgegangen:

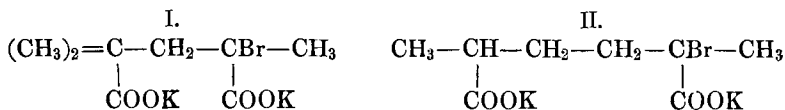


Um zu prüfen, ob durch heisses Alkali etwa auch ein Molekül Kohlensäure aus der bromirten Dicarbonsäure abgespalten wird, wurde 1 g des Anhydrids einige Zeit mit Sodalösung gekocht. Aber auch auf diese Weise entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute ohne Bildung irgendwelcher Nebenproducte die gleiche Säure. Auch durch reines Wasser wird aus dem gebromten Anhydrid das Halogen schon bei mässigem Erwärmen herausgenommen.

Die neue Säure ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Aus einer sehr concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Säure in wasserhellen, gut ausgebildeten, derben Krystallen aus, welche constant bei 103° — 104° schmelzen. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren.

Ueber die Constitution dieser Säure kann man nicht wohl im Zweifel sein, wenn man die Art ihrer Entstehung und die bezüglich des Verhaltens von Halogenfettsäuren beobachteten Gesetzmässigkeiten in Rücksicht zieht, wie dies schon in der Einleitung angedeutet ist.

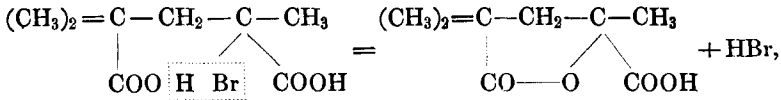
Bekanntlich haben Hell und Volhard gezeigt, dass bei der nach ihnen benannten Bromirungsmethode nur α -Monobromcarbonsäuren entstehen. Je nachdem man die Säure vom Schmelzpunkt 97° als Trimethylglutarsäure oder als Dimethyladipinsäure auffasst, muss man also dem Alkalisalz der unbeständigen bromirten Säure die Formel I oder II zuschreiben.



In der ersten Formel befindet sich das Bromatom in der γ -Stellung zu der einen Carboxylgruppe, in der zweiten dagegen in der δ -Stellung.

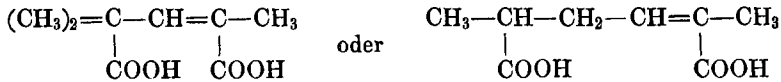
Die vorliegende bromirte Säure ist nun, wie gezeigt, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der aus ihren Alkalisalzen Brommetall ab-

gespaltet wird, denn selbst bei 0° geht diese Reaction vor sich. Diesem Verhalten trägt nur die Formel I Rechnung; die bromfreie Säure entsteht nach dem Schema:



und die Verbindung ist als das Lacton der γ -Oxy- α -Trimethylglutarsäure aufzufassen.

Dass wirklich eine Lactonsäure und nicht eine isomere ungesättigte Dicarbonsäure von der Formel:



vorliegt, liess sich durch die Analyse eines Salzes entscheiden, da eine derartige Lactonsäure einbasisch sein muss.

Zu einer heissen, mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure wurde Silbernitrat gesetzt, worauf beim Erkalten sich das Silbersalz der Säure als schweres, weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver abschied.

0.0618 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0.0237 g Silber.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{AgO}_4$	Gefunden
Ag 38.70	38.34 pCt.

Die Analyse zeigt, dass die Säure in der That einbasisch ist, wie es bei Auffassung derselben als Lactonsäure angenommen werden muss.

Wir erachten die Frage nach der Isomerie und der Constitution der beiden untersuchten Säuren durch die vorstehenden Versuche im Wesentlichen für erledigt.

Für die Tetramethylbernsteinsäure ist die Structur bestimmt erwiesen; bei der Trimethylglutarsäure könnte allenfalls ein Zweifel noch bezüglich der Vertheilung der Alkylgruppen im Glutarsäuremolekül bestehen; indessen verleiht die Entstehungsweise der Säuren der von uns über diesen Punkt dargelegten Anschauung einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Uebrigens war der Zweck unserer Untersuchung mit dem bestimmten Nachweis der Structurverschiedenheit der beiden Säuren erreicht, und diesen, sowie die aufgefundene Methode der Structurermittlung von Fettsäuren durch deren Verhalten gegen Brom betrachten wir als das Hauptergebniss unserer Arbeit.

Bei der Beendigung derselben möge uns noch die folgende

Schlussbemerkung

gestattet sein.

Wir haben bereits in unserer ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand (a. a. O.) darauf hingewiesen, dass es von Wichtigkeit ist, die von uns bei den Oximen der Benzile studirten Isomerien auch bei stickstofffreien Körpern aufzusuchen. Das Interesse an dieser Aufgabe ist noch gesteigert durch die soeben veröffentlichte Theorie der Stickstoffverbindungen von Hantzsch und Werner¹⁾, über welche sich der Eine von uns jüngst in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin eingehend ausgesprochen hat²⁾. Die Gründe, welche uns verhindern, diese sinnreich erdachte und in anziehendster Form vorgetragene Hypothese zu adoptiren, sollen demnächst auch in diesen Berichten mitgetheilt werden. Von entscheidender Bedeutung würde natürlich vor allem die Auffindung stickstofffreier Analoga der isomeren Benziloxime sein. Dass die Tetramethylbernsteinsäure einer derartigen Isomerie nicht fähig sein würde, war, wie eingangs dieser Arbeit dargelegt, nach unserer Hypothese über die Ursache der Stabilität isomerer Benziloxime von vornherein zu erwarten und ist durch die vorstehende Untersuchung bestätigt worden. Von um so grösserem Interesse erscheint nunmehr das Studium der merkwürdigen Isomerien, welche Graebe bei den Benzilcarbonsäuren aufgefunden hat und welche wir (a. a. O.) — vermuthungsweise und mit allem Vorbehalt — durch stereochemische Formeln zu interpretiren versucht haben. Unsere Absicht, diese Vermuthung durch das Experiment zu prüfen, gaben wir auf, nachdem Hr. Graebe uns mitgetheilt, dass er selbst mit darauf bezüglichen Untersuchungen beschäftigt sei. Mit Spannung sehen wir seinen Mittheilungen entgegen, welche hoffentlich eine Entscheidung darüber bringen werden, ob hier stereochemische oder aber physikalische Isomerie oder endlich Verschiedenheit der Constitution vorliegt; denn das Zustandekommen einer einfachen Structurisomerie durch desmotrope Veränderungen im Molekül erscheint im vorliegenden Falle keineswegs a priori ausgeschlossen.

Wir selbst haben nunmehr unser Augenmerk auf eine andere stickstofffreie Säure gerichtet, deren vor Kurzem erfolgte Entdeckung unser Interesse erregen musste.

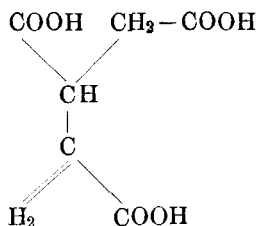
Guinochet³⁾ theilte jüngst mit, dass aus der Tribromcarballylsäure durch Entbromung eine von der Carballylsäure durchaus verschiedene, isomere Säure gebildet wird. Die Carballyl-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 11.

²⁾ V. Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 28. Januar a. c.

³⁾ Compt. rend. 109, 906; 110, 47.

säure enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und keine Doppelbindung; eine räumliche Isomerie ist also nach der Le Bel — van't Hoff'schen Theorie bei ihr nicht anzunehmen. Betrachtet man sie aber als Bernsteinsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $\text{CH}_2\text{—COOH}$ ersetzt ist:



so erscheint sie — da die Gruppen COOH und $\text{CH}_2\text{—COOH}$ beide stark negativ sind — als ein Analogon des Benzilmonoxims, und eine Isomerie, ähnlich der bei diesem gefundenen, erscheint daher nicht ausgeschlossen. Es liegt indessen bisher keinerlei Material zur Beurtheilung der Frage vor, ob die von Guinochet beschriebene Säure überhaupt mit der Carballylsäure structuridentisch ist oder nicht. Eine eingehende experimentelle Prüfung dieser Frage wird uns hoffentlich bald die gewünschte Aufklärung ertheilen. Ehe wir die erforderlichen Versuche zu Ende geführt haben, ist es natürlich nicht möglich, über die Bedeutung der neuen Säure für die Stereochemie ein Urtheil zu fällen.

Guinochet's Beschreibung und Analyse stimmen freilich auffällig genau auf Bernsteinsäure, eine genaue Prüfung ist um so mehr erforderlich.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

45. Robert Demuth und Victor Meyer:

Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Ueberschrift genannte Aufgabe, deren hohe Wichtigkeit für die Moleculargewichtsbestimmung leicht zersetzlicher Körper einleuchtet, wurde bekanntlich im Jahre 1868 durch A. W. Hofmann's Meisterhand in einer Weise gelöst, welche die allgemeine Einführung seines Apparates und seiner Versuchsmethode in die Laboratorien zur Folge hatte. Sein Verfahren wird da, wo es sich um möglichste Schärfe der Zahlenwerthe handelt und die Natur der Substanzen es zulässt, seine Ueberlegenheit