

so kann man sehr wohl den Grund in den räumlichen Lagerungsverhältnissen suchen. Die letztere Configuration gestattet offenbar den einzelnen Radicalen freiere Schwingungsbahnen und kann deswegen die begünstigte sein.

Dass eine derartige Anschauung einer sehr weit ausgedehnten Anwendung fähig ist, kann ich schon jetzt durch ein interessantes Beispiel experimentell illustriren. Die von mir vor zehn Jahren oft vergeblich versuchte Synthese der Mesaconsäure und Citraconsäure aus Malonsäureester ist mir kürzlich gelungen und gerade hier wurde ich durch eine aus den obigen Darlegungen hervorgegangene Speculation auf den richtigen Weg geführt, wie ich in der allernächsten Zeit ausführlich mittheilen werde.

Wie man nun zu den wahren trisubstituirten Bernsteinsäuren gelangen kann, werde ich auch in nächster Zeit angeben, gleichzeitig aber bei der Mittheilung der indessen von meinen Schülern wesentlich geförderten Synthesen in der Piperazingruppe die Ausdehnung meiner Betrachtungen auf den Stickstoff bringen, weswegen ich die Herren Hantzsch und Werner freundlichst ersuchen möchte, mit der von ihnen beabsichtigten Verwerthung¹⁾ meiner Erörterungen zu warten, bis das experimentelle Material der Piperazingruppe mitgetheilt ist.

Riga, den 21. Mai 1890.

223. Mejer Wildermann: Die Siedetemperaturcurven der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Indem wir im letzten Hefte dieser Berichte (XXIII, 1254) gezeigt haben, dass die Glieder derselben homologen Reihe u. s. w. fast dieselben D haben, während die D_1 der verschiedenen homologen Reihen bedeutend von einander differiren, haben wir somit auch den Weg angegeben, auf welchem die Wirkung verschiedener Atome oder Gruppen von Atomen, oder gewisser Constitution des Moleküls auf den Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper zu ermitteln ist. Es ist klar, dass die verschiedenen Grössen der D_1 durch diejenigen Atome oder Gruppen von Atomen und durch diejenige Constitution des Moleküls bedingt sein müssen, welche dem letzteren die Verschiedenheit seiner chemischen Natur verleihen. Bei derselben Constitution des Moleküls wird diese Verschie-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1253.

denheit der D_1 nur durch diese Verschiedenheit der Elemente oder Gruppen von Elementen bedingt sein. Ich möchte daher vorschlagen, zur einheitlichen Uebersicht der Wirkung der Natur der Elemente auf den Verlauf der Siedetemperturcurven der Körper die Verbindungen der negativen Elemente mit demselben Alkyl, sowie die flüchtigen metallorganischen Verbindungen auf ihre Siedepunkte bei verschiedenen Drucken zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass sich ebenso gut ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen dem Verlaufe der Siedetemperturcurven der Körper und dem periodischen System von Mendelejew und Lothar Meyer erweisen wird, wie das bei vielen anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper der Fall war.

Es scheint mir im Interesse der weiteren Bestätigung des Zusammenhanges zwischen dem Verlaufe der Siedetemperturcurven der Körper und ihrer chemischen Natur zu sein, noch folgende homologen Reihen anzuführen:

	a bei 12 mm	b bei 760 mm	$\frac{a}{b} = D$	Durchschnittlicher Werth von $D = D_1$	Abweichung der Werthe D und D_1	Der berechnete Siedepunkt von a nach der Formel $a = b \cdot D_1$
1. Oxalsäureäthyläther	349	459	0.7604		-0.002	349.94
Malonsäureäthyläther	360	471.2	0.7640	0.7624	+0.0016	359.24
Bernsteinsäureäthyläther	374.4	490.7	0.7629		-0.0005	374.109
2. Oxalsäuremethyläther	332.2	436.3	0.7614		-0.0004	332.37
Oxalsäureäthyläther	349	459	0.7603		-0.0015	349.56
Oxalsäure-n-propyläther	368.8	482	0.7605	0.7618	-0.0013	367.18
» Isopropyläther	357.4	466	0.7669		+0.0051?	354.99
» Amyläther	408	538	0.7600		+0.0018	409.84

Anschütz

Aus diesen Siedepunktbestimmungen von Anschütz über die Ester der zweibasischen Säuren sowie aus den zahlreichen Siedepunktbestimmungen von Schumann über die Ester der einbasischen Säuren (Heft 8) folgt, dass das gleichzeitige Eintreten der CH_2 -Gruppen in das Alkohol- und Säureradical in den Estern nur kleine Abweichungen der D von der Grösse D_1 hervorruft, was auch vom Standpunkte unseres Gesetzes vollkommen natürlich ist.

	a bei 12 mm	b bei 760 mm	$\frac{a}{b} = D$	D_1	Abweichung der Werthe D von D_1	Der berechnete Werth von a nach der Formel $a = b \cdot D_1$
3. Dichloressigsäuremethylether . .	312.4	415	0.7530		-0.0010	312.08
Dichloressigsäureäthylether . .	322.6	430	0.7502	0.752	-0.0018	323.36
Dichloressigsäureisobutylether .	344.0	457	0.7527		+0.0007	343.66

Auch haben nach Anschütz Isovaleriansäure-Aethylether und Isocapronsäure-Aethylether für $T_{12\text{mm}}$ 0.7500 und 0.7490. $T_{760\text{mm}}$: An- schütz

Stuttgart, Organisches Laboratorium von Prof. Dr. Hell.