

aromatischen Basen eine sehr beträchtliche Unterstützung, worüber in der nächsten Zeit berichtet werden soll.

Ferner habe ich die Einwirkung von Natriumäthylat, Natriumcarbonat und Natriumacetat auf Bromisobuttersäureester in Angriff nehmen lassen und dabei beobachtet, dass nur die erstere Verbindung eine bemerkenswerthe Umsetzung bewirkt, bei welcher 65 pCt. des Broms bei Verwendung von 100 g Bromester nach einer Stunde als Bromnatrium abgeschieden waren, während bei Natriumcarbonat nach 10stündigem Erhitzen auf 185° nur 3.5 pCt., bei Natriumacetat nur 2.5 pCt. Brom umgesetzt waren. In den letzten beiden Fällen war bei der Aufarbeitung fast der ganze Bromisobuttersäureester innerhalb seiner ursprünglichen Siedegrenzen wiedergefunden worden, während bei der Reaction mit Natriumäthylat nicht unbeträchtliche Mengen niedriger siedender Oele resultirten, mit deren Aufarbeitung wir zur Zeit beschäftigt sind.

561. C. A. Bischoff und K. Jaunsnicker: Ueber Pimelinsäuren verschiedenen Ursprungs.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester.

Die früher¹⁾ angegebene Ausbeute an zwischen 270° und 283° aufgefangenem Isobutenyltricarbonsäureester entsprach 47.5 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben dieselbe etwas erhöht durch Zusammenbringen der Ingredienzien in der Wärme.

A. aus 46 g Natrium 600 ccm Alkohol, 320 g Malonsäureester und 390 g Bromisobuttersäureester wurden gewonnen 290 g zwischen 270 und 283° übergehenden Esters = 53 pCt.

B. aus 40.6 g Natrium, 530 ccm Alkohol, 282.2 g Malonsäureester und 282.2 g Bromisobuttersäureester: 273 g dreibasischer Ester = 56 pCt.

C. aus 23 g Natrium, 300 ccm Alkohol, 160 g Malonsäureester und 195 g Bromisobuttersäureester:

$$\left. \begin{array}{l} \text{zwischen } 270 - 275^\circ: 16.6 \text{ g} \\ 275 - 280^\circ: 79.1 \text{ »} \\ 280 - 285^\circ: 62.4 \text{ »} \end{array} \right\} 158.1 \text{ g} = 58 \text{ pCt.}$$

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 637.

Die letztere Menge wurde zu einer Lösung von 145.3 g Kaliumhydrat in 145.3 g Wasser gegossen und das Ganze in einer geräumigen Porcellanschale unter stetem Umrühren erhitzt. Nach einer halben Stunde war die Verseifung beendet. Nun wurde eingedampft, bis der Geruch des Alkohols verschwunden war, und sodann 200 cem concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.145) hinzugefügt, das Ganze unter Rühren zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether bis zur Erschöpfung am Kühler ausgekocht. Die Verdampfungsrückstände der ätherischen Lösungen wurden im Fractionskolben mit eingesenktem Thermometer so lange auf 200° erhitzt, als noch Kohlensäure und Wasser wegging. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Anhydrid betrug 90 pCt. der Theorie. Das Anhydrid wurde der fractionirten Destillation unterworfen, welche zuletzt bei 759 mm Barometerstand mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf folgendes Bild ergab:

— 210°: 8.0 g	250—255°: 2.9 g
210—215°: 1.0 »	255—260°: 1.7 »
215—220°: 1.2 »	260—265°: 1.4 »
220—225°: 1.7 »	265—270°: 2.4 »
225—230°: 7.0 »	270—275°: 2.5 »
230° : 3.0 »	275—276°: 3.0 »
230—235°: 6.2 »	275—280°: 1.7 »
235—240°: 8.8 »	280—285°: 1.2 »
240—245°: 6.0 »	<u>285—290°: 1.0 »</u>
245—250°: 4.0 »	Summa . . 64.7 g

Die Fraction 230° stellte das bekannte Anhydrid der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure dar.

Die Fraction 275—276° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
C	54.5	54.6	54.6 pCt.
H	7.6	7.7	7.6 »

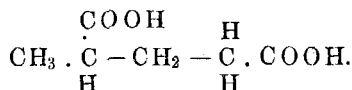
Für das Anhydrid $C_6H_8O_3$ ist 56.3 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff berechnet. Aus dem Vergleich mit den Analysenzahlen geht hervor, dass die Anhydrisirung bei der Destillation keine vollständige war. Durch Kaliumcarbonat liess sich in dem frisch destillirten Anhydrid mit Leichtigkeit die Anwesenheit einer Säure nachweisen.

Die vereinigten Fractionen 270—290° wurden nun mit Wasser gekocht, bis keine nennenswerthen Mengen Oel mehr sichtbar waren, sodann durch ein nasses Filter filtrirt und die wässrige Lösung im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieben Krystalle, welche zwischen 68 und 72° schmolzen. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether stieg der Schmelzpunkt auf 74—76°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₄
C	49.2	49.3 pCt.
H	7.0	6.8 »

Diese Säure war α -Methylglutarsäure



Ihr Aussehen, ihre Löslichkeit und das Verhalten zu Salzlösungen entsprach genau den Angaben, welche Wislicenus und Limpach¹⁾ sowie Kilians²⁾ über diese Säure gemacht haben.

Das Leitvermögen der Säure betrug

$$K = 0.0052 \text{ für } \mu_{\infty} = 352,$$

während früher Bethmann für dieselbe Säure

$$K = 0.0054 \text{ für } \mu_{\infty} = 352$$

gefunden hatte.

Die Fractionen 255—270° gaben, analog behandelt, ebenfalls krystallinische Säuren, beim fractionirten Krystallisiren aus Wasser schmolzen die ersten Antheile zwischen 120 und 136°. Das Filtrat dieser Ausscheidung blieb sehr lange Zeit syrupös. Als dasselbe jedoch mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, schieden sich nach dem Einstreuen einiger Kryställchen der Methylglutarsäure weitere krystallinische Aggregate aus, welche der Hauptmasse nach unter vorheriger Erweichung bei 78° schmolzen.

Die Mutterlauge gab wieder krystallinische Ausscheidungen, welche zwischen 66 und 74° schmolzen.

Aus den übrigen Fractionen konnte nur die bekannte asymmetrische Dimethylbernsteinsäure abgeschieden werden. Dass in den niedriger siedenden Fractionen der Anhydride wahrscheinlich nur die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°) und keine niedriger schmelzende isomere Säure enthalten ist, geht aus dem Verhalten der einzelnen krystallinischen Ausscheidungen beim Schmelzen hervor.

Als nämlich die obigen Anhydride noch einmal destillirt wurden, ergaben die zwischen 210 und 240° und die zwischen 240 und 270° aufgefangenen Antheile nach dem Kochen mit Wasser und Eindampfen im Vacuum als erste Ausscheidungen beide Krystalle, welche zwischen 136 und 137° schmolzen und sich beim Reinigen als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure erwiesen. Die Mutterlauge dagegen lieferten aus dem niedrigsiedenden Anhydrid Säure vom Schmp. 130—135°, aus dem hochsiedenden Säuren vom Schmp. 70—125°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **192**, 134.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **218**, 369.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Isobutenyl-
tricarbonsäureester.

23 g Natrium, 300 ccm Alkohol, 273 g Ester und 189 g Jodmethyl wurden in der Hitze zusammengebracht. Nach dreistündigem Kochen im Wasserbad war die Reaction neutral. Die Ausbeute betrug 72.5 pCt. der theoretischen Menge:

Bei der fractionirten Destillation zeigten sich folgende Intervalle:

—120°: 8.0 g	240—275°: 11.0 g
120—200°: 8.3 »	275—290°: 209.0 »
200—240°: 4.1 »	290—300°: 5.0 »

Die Verseifung der 209 g wurde durch Kochen mit 252 g Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung bewirkt. Die Aufarbeitung geschah wie zuvor. Die rohe Säure wurde destillirt und die dabei übergegangenen Oele, welche beim Stehen an der Luft allmählich erstarrten, durch Kochen mit Wasser in die Säure verwandelt. Die wässerigen Säurelösungen wurden aus dem Wasserbad im Vacuum abdestillirt und die ersten Ausscheidungen abgesogen und abgepresst. Die Schmelzpunktintervalle waren die folgenden:

A.	Fraction	200—220°	Schmp.	der Säure	90—122°
B.	»	220—225°	»	»	86—122°
C.	»	225—230°	»	»	90—133°
D.	»	230—235°	»	»	85—122°
E.	»	235—240°	»	»	85—122°
F.	»	240—245°	»	»	90—122°
G.	»	245—250°	»	»	105—130°
H.	»	250—260°	»	»	102—110°
I.	»	260—270°	»	»	98—115°
K.	»	270—275°	»	»	100—107°

Die aus den Fractionen H und I erhaltenen Syrupe konnten erst durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zum Krystallisiren gebracht werden.

Aus den wässerigen Mutterlaugen dieser Fractionen wurden weitere Antheile beim Stehen im Vacuumexsiccator isolirt. Nur die Fractionen A und E hatten keine nennenswerthe Mutterlage hinterlassen.

Schmelzpunkt der II. Ausscheidung aus

B: 85—112°	G: 80—118°
C: 85—120°	H: 115—129° ¹⁾
D: 84—110°	I: 114—126° ¹⁾
F: 70—100°	K: 97—108°

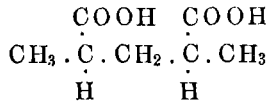
¹⁾ Sehr geringe Mengen.

Aus dem Filtrat der letzteren Ausscheidung von K krystallisirten Antheile vom Schmp. 96—104°.

Durch diese Trennung waren alle Antheile krystallinisch geworden, die letzten wässerigen Mutterlaugen waren so gering, dass von einer weiteren Verarbeitung abgesehen werden musste. Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, dass die niedrig siedenden Fractionen der Anhydride eine niedrig und eine hochschmelzende Säure liefern, die hochsiedenden Antheile dagegen der Hauptmenge nach nur eine niedrig schmelzende Säure geben würden. Dem höheren Siedepunkt entsprechend musste diese die gesuchte Dimethylglutarsäure sein. Es wurde daher die Fraction K in folgender Weise weiter verarbeitet:

Die zwischen 100 und 107° schmelzenden Krystalle wurden getrocknet und dann mit wenig Chloroform ausgekocht. Hierbei blieben geringe Mengen ungelöst, welche bei 114° zu erweichen begannen, bei 118° herunterschmolzen, aber erst bei 122° klar waren. Aus der Chloroformlösung schieden sich zu Krusten vereinigte Warzen aus von opacem Aussehen, welche zwischen 103 und 105° constant schmolzen.

Die Analyse dieser Säure ergab die für die Formel der symmetrischen Dimethylglutarsäure:



berechneten Zahlen:

	Theorie	Gefunden
C	52.5	52.5 pCt.
H	7.5	7.0 »

Diese Säure ist identisch mit der früher aus Methylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester gewonnenen sogen. Trimethylbernsteinsäure und ebenfalls identisch mit der aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid gewonnenen Dimethylglutarsäure, wie die unten gegebene Zusammenstellung der Eigenschaften unzweifelhaft erkennen lässt. Diese drei Säuren sind ferner identisch mit der Dimethylglutarsäure Zelinsky's. Ausser dem Schmelzpunkt, dem Verhalten beim Destilliren, der Löslichkeit, dem Aussehen, dem Leitvermögen, dem Verhalten zu Reagentien liegt ein weiterer Beweis für die Identität in folgendem Versuche vor.

Früher wurde mitgetheilt, dass die sogenannte Trimethylbernsteinsäure sich nicht auf analogem Wege wie die übrigen Bernsteinsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in eine höher schmelzende Isomere verwandeln liess. Die Ueberführung der Mesoform der Glutarsäure in die Antiform ist bisher überhaupt noch nicht geglückt. Die-

selbe kann jedoch erreicht werden, wenn man die Mesosäure (Schmp. 105°) mit Salzsäure längere Zeit im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt.

Wir nahmen 2 g der Säure, 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (sp. G. 1.195) und erhitzen 24 Stunden lang auf 230—250°. In dem erkalteten Rohr war kein Druck vorhanden, Schmierer hatten sich absolut nicht gebildet, wohl aber war das ganze Rohr mit einer beträchtlichen farblosen, nadeligen Krystallmasse erfüllt. Aus diesen Krystallen konnten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther als schwer lösliche Antheile (0.7 g) solche vom Schmp. 117—128° isolirt werden; die erwartete Parasäure sollte nach Zelinsky's Angaben¹⁾ bei 128° schmelzen. Von einer weiteren Verfolgung dieser Umlagerung sehen wir mit Rücksicht auf Zelinsky's Arbeitsgebiet ab.

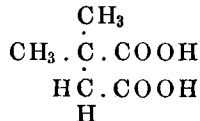
Die Aufarbeitung der Fractionen A—F, welche die zu erwartende Trimethylbernsteinsäure hätten enthalten sollen, war äusserst umständlich. Wir müssen dieselbe etwas ausführlicher beschreiben, um dadurch darzulegen, dass die Trimethylbernsteinsäure sich in der That nicht gebildet hatte. Wir arbeiteten alle Lösungen bis auf den letzten Tropfen auf, sodass uns die fragliche Säure unmöglich hätte entgehen können.

Zunächst wurden die oben genannten ersten Ausscheidungen aus A—F vereinigt. Ihre Menge betrug 16.1 g. Durch Auskochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Benzol wurde ein Rückstand erhalten, welcher zwischen 126 und 136° schmolz.

Dieser Rückstand wurde weiter mit Benzol ausgekocht. Die ungelöst gebliebene Hauptmenge schmolz zwischen 135 und 142° (I); aus dem Filtrate schieden sich zuerst ab Antheile vom Schmp. 102 bis 118° (II), zuletzt solche, welche von 104—122° schmolzen. No. I wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Beim Erkalten krystallisirten lange Prismen aus, welche zwischen 138.5 und 140° schmolzen; die weiteren Ausscheidungen zeigten denselben Schmelzpunkt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war derselbe constant bei 140° gefunden worden.

Diese Säure war asymmetrische Dimethylbernsteinsäure:



	Berechnet		Gefunden	
C	49.3	49.8	49.4	pCt.
H	6.8	6.8	6.9	»

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2826.

Die zolllangen Krystalle zeigten in allen Punkten genaue Uebereinstimmung mit der auf anderem Wege dargestellten asym. Dimethylbernsteinsäure, sodass über ihre Identität kein Zweifel bestehen konnte.

Um nun aufzuklären, wodurch der Schmelzpunkt dieser Säure in den rohen Ausscheidungen so beträchtlich erniedrigt wurde, wurden alle zwischen 98 und 122° schmelzenden Antheile aus den bis 250° übergegangenen Anhydridfractionen mit der Benzolaukochung der genannten Dimethylbernsteinsäure erhitzt. Beim Filtriren hinterblieb ein äusserst geringer Rückstand, welcher zwischen 124 und 134° schmolz.

Die Benzollösung gab drei Fractionen:

- I. Ausscheidung (reichliche Menge): Schmp.¹⁾ 95—102—121°
 II. » (Hauptmenge): » 85—89—105°
 III. » (geringe Menge): » 93—95—107°

No. I wurde wieder mit Benzol ausgekocht:

- a) Rückstand: Schmp. 133—139°
 b) beim Erkalten: » 102—110—120°
 c) » Verdunsten: » 98—104—125°
 d) » Eindampfen: » 88—93—110°

No. II wurde mit Chloroform gekocht; in Hitze löste sich alles auf.

- a) beim Erkalten (wenig): Schmp. 115—125°
 b) » Verdunsten (Hauptmenge): » 95—98—106°

Hierauf wurde No. III mit No. IIb vereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt. Ein äusserst geringer schwer löslicher Rückstand schmolz sehr eigenthümlich und rührte wahrscheinlich von einer Spur einer bei der ursprünglichen Destillation mit übergerissenen unzersetzten dreibasischen Säure her: Sintern 122°; Erweichen 130° (Gas-(CO₂?)entwicklung 154—172°); Schmelzen 165°; klar 177°.

Die Chloroformlösung ergab beim Verdunsten als erste Ausscheidung Antheile, welche das Schmelzpunktsintervall 93—97—113° zeigte; ferner beim Stehen im Vacuum warzige aus verzweigten Nadeln bestehende Aggregate, welche bei 103° herunter schmolzen, aber noch äusserst geringe Mengen einer erst bei 113° klar werdenden Säure enthielten. Vor der weiteren Zersplitterung des Materiales wurden von dieser 1.7 g betragenden Menge Elementaranalysen gemacht und das Leitvermögen bestimmt.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₄	Gefunden	
C	49.3	49.6	49.3 pCt.
H	6.8	6.8	6.8 »

¹⁾ die erste Zahl giebt den Punkt des Erweichens, die zweite den des Herunterschmelzens, die dritte endlich an, wann die letzten Spuren klar werden.

Die Trimethylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, hätte 52.5 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt. Wasserstoff ergeben müssen. Dem Leitvermögen nach lag entschieden eine Säure der Bernsteinsäurereihe vor.

Es wurde nun diese Säure aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisirt:

Geringer Rückstand: Schmp. 123—125—129^o.

I. Ausscheidung: » 121—128—129^o.

II. » » 93—99—113^o; diese, noch einmal aus Chloroform umkrystallisirt, zeigte keine Aenderung des Schmelzpunktes: 94—99—113^o.

III. Ausscheidung: harte aus Körnern bestehende Krusten; Schmp. 88—92—96^o (0.7 g).

Diese Menge wurde noch einmal aus Chloroform umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 88—89—92^o.

Die Analyse zeigte dieselben Zahlen wie vor der Reinigung:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_4$
C	49.4	49.3 pCt.
H	6.9	6.8 »

Die Bestimmung des Leitvermögens ergab Werthe, welche ebenfalls nur unbedeutend von denen der nicht gereinigten Säure differiren.

Leitvermögen für $\mu_\infty = 353$

Schmp. 103^o [113]: K = 0.0114

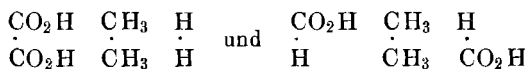
» 88—92^o: K = 0.0112

Danach wäre diese Säure zwischen die

Methylbernsteinsäure (Schmp. 112^o) K = 0.0086

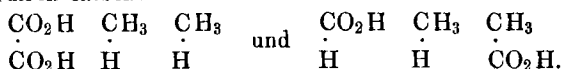
und Antidimethylbernsteinsäure (» 120^o) K = 0.0112

einzureihen. Der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ nach muss also eine isomere Dimethyl- oder Aethylbernsteinsäure vorliegen. Mit den gleichnamigen bekannten Säuren ist dieselbe jedoch nicht identisch, da weder Schmelzpunkt noch Leitvermögen noch das Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr auf höhere Temperatur übereinstimmen. Ob hier ein neuer Fall einer geometrischen Isomerie vorliegt, konnten wir nicht entscheiden, denn zu Umlagerungsversuchen war das übriggebliebene Material zu gering. Wir wollen indessen anführen, dass, wenn man die von A. v. Baeyer¹⁾ kürzlich gegebenen Erklärungsweisen der geometrisch isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 180.

auf die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure überträgt, zwei Fälle sich construiren lassen:



Wir geben schliesslich eine vergleichende Zusammenstellung der verschiedenen Pimelinsäuren, in welcher bedeutet:

- I. die aus Ricinusöl durch Oxydation gewonnene Säure (Präparat des Hrn. Prof. Hell).
- II. die aus Amylenbromid gewonnene echte Trimethylbernsteinsäure (Präparat des Genannten).
- III. die aus Methylmalonsäureester und Methyljodid erhaltene früher ¹⁾ beschriebene symmetrische Dimethylglutarsäure.
- IV. die aus Isobutenyltricarbonsäureester und Methyljodid gewonnene oben beschriebene Säure.

A. Krystallform aus Wasser.

- I. grosse Tafeln;
- II. concentrisch-strahlig, rhombisch;
- III. undurchsichtige Warzen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend;
- IV. undurchsichtige Warzen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend;

B. Verhalten im Capillarrohr beim Erhitzen grösserer Mengen.

- I. spurenweises Erweichen bei 100⁰, Beginn des Schmelzens 105⁰, Herunterfliessen 106⁰, klar 106⁰ ²⁾; bis 250⁰ unverändert, dann Bräunung. Aus dem Bad genommen, erstarrt sofort wieder; bei 275⁰ zunehmende Verkohlung. Keine Wasserabspaltung, keine Gasentwicklung.
- II. E. 100⁰. S. 105⁰. H. 106⁰. K. 106⁰ ³⁾. Beginn der Wasserabspaltung bei 150⁰; stürmische Blasenentwicklung bei 170⁰; vollständig herausdestillirt bei 240⁰. Reichlicher Wasserbeschlag im kalten Theil des Röhrchens.
- III. E. 99⁰. S. 103⁰. H. 106⁰. K. 107⁰; bei 274⁰ unverändert. Dann stossweises Heraussieden; bei 278⁰ leer; Spuren von Wasser.
- IV. E. 104⁰. S. 105⁰. H. 106⁰. K. 107⁰; bei 245⁰ unverändert; bei 260⁰ stürmische Blasenbildung; bei 276⁰ Sieden; bei 279⁰ leer; Spuren von Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1464.

²⁾ Schad giebt den Schmelzpunkt 106⁰ an.

³⁾ Schad hat den genauen Schmelzpunkt 104⁰ gefunden.

C. Verhalten der mässig verdünnten Ammonsalzlösung
zu Reagentien.

- a) Magnesiumsulfat)
 b) Kobaltsulfat) alle vier Säuren unverändert, sowohl
 c) Nickelsulfat) in der Kälte als beim Erwärmen.
 d) Cadmiumchlorid)
- e) Calciumchlorid: fällt III. und IV. weder kalt noch beim Erwärmen; erzeugt in I. beim Erwärmen einen aus nadeligen Büscheln bestehenden Niederschlag, welcher sich in mehr kaltem Wasser löst; in II. in der Hitze einen ungelöst bleibenden aus weissen Körnern bestehenden Niederschlag.
- f) Strontiumchlorid: in der Kälte alle vier unverändert; in der Hitze: I. Niederschlag erst beim Concentriren; II. sofort, in mehr Wasser nicht löslich; III. und IV. unverändert.
- g) Baryumchlorid: in der Kälte alle vier unverändert; in der Hitze: I. erst beim Concentriren Niederschlag; II. sofort krystallinische Fällung, in kaltem Wasser beim Verdünnen löslich. III. und IV. unverändert.
- h) Mangansulfat: in der Kälte alle vier unverändert. Beim Erwärmen in allen vieren Trübungen.
- i) Zinksulfat: in der Kälte alle vier unverändert; in der Hitze: I. krystallinischer Niederschlag in mehr Wasser unlöslich; II. vorübergehende Trübung; III. und IV. unverändert.
- k) Kaliumaluminiumsulfat: in allen vieren beim Stehen oder Anwärmen flockige Fällungen.
- l) Eisenchlorid: I. sofort gelblich flockige Fällung, löst sich beim Erwärmen; II. sofort gelbliche Flocken, nehmen beim Erwärmen zu; III. und IV. sofort röthlich gelbe Flocken, lösen sich nicht beim Erwärmen.
- m) Kupfersulfat: I. blass-blauer pulveriger Niederschlag, in der Hitze sich absetzend; II. kalt: keine Fällung, beim Erwärmen: hellblauer pulveriger Niederschlag; III. und IV. sofort bläulich-grüne pulverige Niederschläge, bleiben beim Erwärmen ungelöst.
- n) Quecksilberchlorid: I. kalt: feinpulveriger Niederschlag, bleibt beim Erwärmen; II. kalt: voluminös-weisser Niederschlag, bleibt beim Erwärmen; III. und IV. sofort feinpulverige Niederschläge, bleiben beim Erwärmen.
- o) Bleiacetat: I. kalt: sofort krystallinische Fällung, bleibt beim Erwärmen; II. beim Erwärmen: krystallinisch pulveriger Niederschlag; III. und IV. keine Fällungen.
- p) Silbernitrat: In allen vieren sofortige reichliche krystallinische Fällung, die sowohl beim Verdünnen, als beim Erwärmen bleibt.

Eine genaue Vergleichung der Salze, namentlich in Bezug auf ihren Krystallwassergehalt und die Löslichkeitscoefficienten enthielt in Bezug auf die Oxydations- und die Amylenpimelinsäure die Dissertation von Schad, worauf wir hier noch speciell hinweisen wollen.

D) Leitvermögen:

- I. für $\mu_{\infty} = 351 : K = 0.0031$ ¹⁾
- II. für $\mu_{\infty} = 351 : K = 0.0089$
- III. für $\mu_{\infty} = 351 : K = 0.0054$
- IV. für $\mu_{\infty} = 351 : K = 0.0054$

Darnach stellt die Oxydationspimelinsäure No. 1 die normale Säure dar und reiht sich folgendermaassen ein:

- Glutarsäure, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{COOH} : 0.00475$
- Adipinsäure, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{COOH} : 0.00371$
- Pimelinsäure, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{COOH} : 0.0031$

Die Amylenpimelinsäure No. II als Trimethylbernsteinsäure nimmt in der Bernsteinsäuregruppe folgenden Platz ein:

- Bernsteinsäure 0.00665
- Isopropylbernsteinsäure 0.0074 ²⁾
- asym. Dimethylbernsteinsäure, (Schmp. 140°) . . 0.0080
- Aethylbernsteinsäure 0.0083
- Methylbernsteinsäure 0.0086
- Propylbernsteinsäure 0.0089 ²⁾
- Trimethylbernsteinsäure 0.0089
- asym. Dimethylbernsteinsäure (?) (Schmp. 89—92°) 0.0112
- Antidimethylbernsteinsäure 0.0122

u. s. w. nach S. 1955 im XXIII. Band dieser Berichte. Säure III. und IV. sind schon loc. cit. eingereicht in die Glutarsäuregruppe.

Die Bestimmungen des Leitvermögens sind von Hrn. P. Walden im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden und werden von demselben demnächst die speciellen Zahlen mitgeteilt werden.

¹⁾ Ostwald hat eine Pimelinsäure bestimmt und dabei $K = 0.0035$ gefunden.

²⁾ Die Präparate verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Professor M. Conrad in Aschaffenburg.