

**Tetrahydrochinolin: 65 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N$  Proc.: C 81.20, H 8.27; gef. Proc.: C 81.44, H 8.24.

**Tetrahydrochinaldin: 52 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N$  Proc.: C 81.63, H 8.84; gef. Proc.: C 81.38, H 8.74.

**Aethylanilin: 55 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N$  Proc.: C 79.34, H 9.09, N 11.57; gef. Proc.: C 79.15, H 9.12, N 11.56.

Wir haben versucht, auch aus dem Nitrosodimethylanilin durch Einwirkung von Harnstoff die Nitrosogruppe zu eliminiren. Beide Substanzen reagiren bei  $170^{\circ}$  heftig miteinander. Aus dem Reactionproducte konnten aber nur ganz geringe Mengen von Dimethylanilin erhalten werden.

**68. J. W. Brühl: Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonensäuren.**

(Eingegangen am 6. Februar.)

**I. Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure);  
von Richard Braunschweig.**

Unter den asymmetrischen Bicarbonensäuren wurde zunächst die Methylbernsteinsäure als eine der leichter zugänglichen ausgewählt, um zu prüfen, ob hier ähnliche Verschiedenheiten, wie solche bei den Camphersäureestern nachweisbar sind<sup>1)</sup>, durch das Experiment festgestellt werden können. Aus mehreren Gründen war allerdings von vornherein zu erwarten, dass derartige feinere Isomerieerscheinungen sich bei der Methylbernsteinsäure nicht so leicht würden nachweisen lassen, wie bei der Methylisopropyläthylenbernsteinsäure, als welche nach unseren derzeitigen Kenntnissen die Camphersäure mit der meisten Wahrscheinlichkeit anzusprechen ist. In der That ist es noch nicht geglückt, das gesteckte Ziel zu erreichen, die bisherigen Resultate sind indessen interessant genug, um hier im Auszuge mitgetheilt zu werden, um so mehr, als sie auch den Weg andeuten, auf welchem die Aufgabe in Zukunft voraussichtlich zu lösen sein wird.

Zu den folgenden Versuchen wurde die durch trockene Destillation der Weinsäure erhaltliche, bei  $112^{\circ}$  schmelzende und optisch inactive Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) benutzt. Sämmtliche bisher ge-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 25, 1796 (1892), man vergleiche auch die Mittheilung über Terpene in diesem Hefte, Seite 234.

wonnenen Derivate dieser Säure ergaben sich gleichfalls als optisch inactiv, im Gegensatz zu den Camphersäureabkömmlingen, und dieser Unterschied trat hier als ein weiteres Erschwerniss bei der Constatirung von Isomeriefällen hervor.

#### Brenzweinsäures Dimethyl, $C_5H_6O_4(CH_3)_2$ .

Dieser Neutralester kann auf die gewöhnliche Weise durch Esterification dargestellt werden. Hierbei entsteht immer ein Gemenge von neutralem und saurem Ester. Von letzterem, dessen Reingewinnung aus dieser Mischung schwierig ist, kann der Neutralester entweder durch Fractionirung im Vacuum oder durch Behandlung mit Alkalilösungen, welche die sauren Ester leicht verseifen, getrennt werden.

Der neutrale Dimethylester stellt eine farblose, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit dar, in Wasser reichlich löslich und sich damit allmählich verseifend. Er siedet ganz unzersetzt unter 759 mm bei  $197^{\circ}$  (F. i. D.) und unter 22 mm bei  $101^{\circ}$ .

Die Reinheit wurde durch die spectrometrische Untersuchung, Bestimmung der Molecularrefraction für die rothe Wasserstofflinie,  $M_{\alpha}$ , für Natriumlicht,  $M_{Na}$ , und die Moleculardispersion zwischen den Wasserstofflinien  $\gamma$  und  $\alpha$ ,  $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ , constatirt:

Ber. für $C_7H_{12}O_2$ :	$M_{\alpha}$ 37.76	$M_{Na}$ 38.06	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$ 0.90
Gefunden:	37.74	37.90	0.87

#### Brenzweinsäures Diäthyl, $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ .

Dieser bisher einzig bekannte Brenzweinsäureester wurde wie die Methylverbindung dargestellt und von dem gleichzeitig gebildeten sauren Ester getrennt. Er unterscheidet sich wenig von dem neutralen Methylester und siedet unter 759 mm constant bei  $218^{\circ}$  (F. i. D.), unter 33 mm bei  $125^{\circ}$ . Die spectrometrische Analyse ergab die Reinheit:

Ber. für $C_9H_{16}O_2$ :	$M_{\alpha}$ 46.90	$M_{Na}$ 47.27	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$ 1.12
Gefunden:	46.78	46.98	1.11

#### Brenzweinsäures ortho-Methyl, $C_5H_7O_4(CH_3)$ .

Die sauren Ester der Brenzweinsäure, bisher unbekannt, lassen sich sehr leicht mittels der Methoden erhalten, welche für die Darstellung der sauren ortho-Ester der Camphersäure beschrieben worden sind<sup>1)</sup>. Das Anhydrid der Brenzweinsäure, als Ausgangsproduct dienend, wird zweckmässig in derselben Weise gewonnen wie dies a. a. O. für Camphersäureanhydrid angegeben worden ist.

Das Brenzweinsäureanhydrid geht schon beim Kochen mit einem Alkohol in den sauren Ester über, einer Behandlung unter Druck, wie beim Anhydrid der Camphersäure, bedarf es nicht. Nach Abdunstung des überschüssigen Alkohols wird in vacuo fractionirt. Der so dargestellte Methylester bildet ein farbloses, dickflüssiges, saures Li-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Unters. über Terpene etc. X, im vorliegenden Hefte.

quidum, mit Wasser sich ziemlich rasch, mit Alkalilösungen fast augenblicklich verseifend. Er siedet unter 20 mm Druck bei 153—153.5°, ohne Zersetzung. Nach der Analogie bei der Camphersäure wäre er als der Ester der Orthoreihe zu bezeichnen. Die spectrometrische Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_{10}O'O'O''_2$ :	$M_x$ 33.04	$M_{Na}$ 33.29	$M_\gamma - M_x$ 0.80
Gefunden	32.98	33.13	0.80

Derselbe Ester, oder vielmehr sein Natriumsalz, bildet sich durch Zusammenbringen von Brenzweinsäureanhydrid mit einer holzgeistigen Natriummethylatlösung. Die Reaction ist eine explosionsartige und erfordert daher Anwendung verdünnter Lösungen und Kühlung. Bequem lässt sich auch die Verbindung darstellen durch Eintragen von bohngrossen Stücken Natrium in eine holzgeistige Lösung von Brenzweinsäureanhydrid. Das Reactionsproduct ist eine weisse Gallerte. Durch Kochen mit 1 Mol. Ameisensäure oder Versetzen mit einer Lösung von Salz- oder Schwefelsäure in Methylalkohol (nicht Aethylalkohol, siehe weiter unten) wird das Natriumsalz zerlegt, vom Abgeschiedenen abfiltrirt, der überschüssige Holzgeist im Vacuum abgedunstet und fractionirt. Das so resultirende, farblose, stark sauer reagirende Oel unterscheidet sich in nichts von dem auf erstgenanntem Wege gewonnenen und sott unter dem gleichen Drucke ebenfalls bei 153—154°.

#### Brenzweinsäures ortho-Aethyl, $C_5H_7O_4(C_2H_5)$ .

Dieser mit dem neutralen Dimethylester isomere Körper entsteht mit gleicher Leichtigkeit wie der ortho-Methylester aus Brenzweinsäureanhydrid und Aethylalkohol beim Kochen. Er bildet ein dem o.-Methylester ähnliches, farb- und geruchloses, viscoses Oel, mit Wasser und noch rascher mit Alkalilösung verseifbar und unter 22 mm bei 160—161° siedend. Die spectrometrische Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_7H_{12}O'O'O''_2$ :	$M_x$ 37.61	$M_{Na}$ 37.90	$M_\gamma - M_x$ 0.91
Gefunden:	37.56	37.73	0.89

Durch Vermischen von Brenzweinsäureanhydrid mit weingeistiger Natriumäthylatlösung wird ein Natriumsalz erhalten, aus welchem die freie Estersäure auf dem vorher erwähnten Wege abgeschieden wird. Dieselbe besitzt alle Eigenschaften des sauren ortho-Esters, der direct aus Aethylalkohol und Brenzweinsäureanhydrid erhalten werden kann. Der Siedepunkt wurde unter 20 mm Druck bei 158—159° gefunden, mit dem vorigen übereinstimmend.

#### Versuche zur Darstellung von Alloestern.

Wird eine Lösung von neutralem, brenzweinsäurem Dimethyl in Aethylalkohol tropfenweis und unter Kühlung in der 1 Atom

Kalium entsprechenden Menge einer weingeistigen, wasserfreien ca. 15 procentigen Kalilösung versetzt, so scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung aus: ein Gemenge von brenzweinsäurem und alkylbrenzweinsäurem Kalium. Das Filtrat enthält ein leicht lösliches Kaliumsalz und einen Neutralester, welcher nach Abdunstung des Alkohols im Vacuum mit Lignoïn ausgezogen werden kann und sich als unveränderter Dimethylester ergab. Die zurückgebliebene, gewogene Salzmasse wurde mit absolut äthylalkoholischer Salzsäure versetzt, und zwar mit 1 Mol. Salzsäure unter der Annahme, dass brenzweinsäures Methylkalium,  $C_5H_6O_4(CH_3)K$ , vorlag. Nach Abdunstung des Alkohols im Vacuum wurde wiederholt in vacuo fractionirt und so ein zähflüssiges, farbloses Oel erhalten, welches unter 15 mm zwischen  $152-157^{\circ}$  überging. Das stark sauer reagirende Liquidum sinkt in Wasser unter, löst sich darin und ist aussalzbar. In diesem, durch partielle Verseifung des Dimethylesters gewonnenen Producte wurde der gesuchte Allomethylester  $C_5H_6O_4(CH_3)K$  (*o.*) (*al.*) vermuthet und unter Annahme dieser Formel aus den spectrometrischen Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

Ber. für $C_6H_{10}O'O'O''_2$ :	$M_x$ 33.04	$M_{Na}$ 33.29	$M_\gamma - M_x$ 0.80
Gefunden:	34.01	34.17	0.84

Die Uebereinstimmung ist eine so ungenügende, dass die vorausgesetzte Zusammensetzung nicht die richtige sein kann. Da die gefundenen Werthe durchgehends zu gross sind, so ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, dass eine Substanz mit höherem Moleculargewicht vorliegt und die Annahme lag nahe, dass es der Aethylester sei, anstatt des erwarteten Methylesters. In der That wird alsdann die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine befriedigende:

Ber. für $C_7H_{12}O'O'O''_2$ :	$M_x$ 37.61	$M_{Na}$ 37.90	$M_\gamma - M_x$ 0.91
Gefunden:	37.28	37.45	0.91

Die spectrometrische Analyse ergibt also unmittelbar — und es wird durch alle physikalischen und chemischen Eigenschaften bestätigt — dass bei der Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf neutrales brenzweinsäures Dimethyl, kein brenzweinsäures Methylkalium, sondern, durch Verdrängung des Methyls durch Aethyl die Verbindung  $C_5H_6O_4(C_2H_5)K$  entsteht — eine Reaction, welche keineswegs ohne Analogie ist. Ob nun der schliesslich resultirende saure Ester der allo- oder ob er der ortho-Reihe angehört, das lässt sich unter diesen Umständen begreiflich nicht mit Sicherheit feststellen. Die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften des Präparates, dessen Menge (8 g) freilich eine absolute Reindarstellung nicht wohl ermöglichte, unter-

schieden sich nur wenig von dem vorher beschriebenen ortho-Aethylester.

Nach den vorstehenden Ergebnissen war zu erwarten, dass bei der Verseifung des Diäthylesters mit äthylalkoholischem Kali, neben brenzweinsäurem Kalium und unangegriffenem Diäthylester, reiner Monäthylester erhalten werden kann. Dies ist denn auch thatsächlich der Fall. Der auf dem angegebenen Wege schliesslich gewonnene Ester besitzt nach der spectrometrischen Analyse die Zusammensetzung  $C_5H_7O_4(C_2H_5)$ :

Ber. für $C_7H_{12}O'O'O''_2$ :	$M_\alpha$ 37.61	$M_{Na}$ 37.90	$M_\gamma - M_\alpha$ 0.91
Gefunden:	37.71	37.89	0.92

Die sämtlichen physikalischen Kriterien dieses Körpers, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindices etc. stimmen nahe überein mit denjenigen des Orthoesters. Dass aber hieraus noch keineswegs Identität folgt, ist bei den isomeren Camphersäureestern nachgewiesen worden. Auch in Bezug auf Verseifbarkeit scheint aber das vorliegende Präparat sich dem Orthoester zu nähern. Indessen ist leider auch dieses Kriterium hier nicht entscheidend, da die brenzweinsäuren Ester sämtlich sehr leicht, viel leichter als die camphersäuren zerfallen.

#### Versuche zur Darstellung gemischter Ester.

Wird brenzweinsäures ortho-Aethyl, dargestellt aus Anhydrid und Aethylalkohol, in holzgeistiger Lösung mit 1 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Natriummethylat auf  $120-130^\circ$  erhitzt, der Holzgeist verdunstet und in vacuo fractionirt, so resultirt eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche unter 20 mm bei  $101-102^\circ$  unzersetzt, unter 754.1 mm nicht ganz constant, grösstentheils zwischen  $198-199^\circ$  übergeht. Die spectrometrische Analyse führte zu dem Resultate, dass hier der erwartete gemischte Aethylmethyl ester vorlag:

Ber. für $C_8H_{14}O'O''_2$ :	$M_\alpha$ 42.33	$M_{Na}$ 42.66	$M_\gamma - M_\alpha$ 1.01
Gefunden:	42.15	42.33	1.01

Derselbe Körper entsteht auch aus demjenigen Aethylester, welcher mittels Natriumäthylat und Brenzweinsäureanhydrid gewonnen wird und ebenfalls als Orthoverbindung angesprochen wurde, und zwar sowohl aus dem direct gebildeten Natriumsalz in äthylalkoholischer, als auch aus dem zuvor aus dem Salze abgeschiedenen sauren Ester in methylalkoholischer Lösung. In beiden Fällen wurde die Zusammensetzung durch die spectrometrische Analyse festgestellt.

Um so überraschender waren nun die Resultate, welche bei den Versuchen zur Gewinnung des isomeren *o*-Methyl-*al*-Aethylesters erhalten wurden.

Brenzweinsäures *o*-Methyl, dargestellt aus Anhydrid und Holzgeist, wurden in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Bromäthyl und 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° erhitzt und aus dem Product in der üblichen Weise der Neutralester abgeschieden. Derselbe siedete unter 22 mm ganz constant bei 113°, unter 754.1 mm zum grössten Theil bei 215°. Die spectrometrische Untersuchung ergab unter der Annahme, dass ein Methyläthylester von der Formel  $C_8H_{14}O_4$ , also von dem Moleculargewicht 174 vorlag, die folgenden Resultate:

Ber. für $C_8H_{14}O_4$ :	$M_\alpha$ 42.33	$M_{Na}$ 42.66	$M_\gamma - M_\alpha$ 1.01
Gefunden:	43.61	43.80	1.03

Die Abweichung zwischen Versuch und Theorie ist eine so auffallende und die beobachteten Werthe überschreiten so sehr die berechneten, dass sich unmittelbar die Folgerung ergibt, es liege hier eine Verbindung von höherem Moleculargewicht vor, welche nichts anderes sein konnte als der neutrale Diäthylester,  $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ , von dem Moleculargewicht 188. Unter dieser Annahme liefern die Messungen folgende Resultate:

Ber. für $C_9H_{16}O_4$ :	$M_\alpha$ 46.90	$M_{Na}$ 47.27	$M_\gamma - M_\alpha$ 1.12
Gefunden:	47.12	47.33	1.13

Die spectrometrische Analyse zeigt unter der letzteren Annahme eine so vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, dass es nicht zweifelhaft sein kann: das Moleculargewicht 188 ist das richtige und es liegt der neutrale Diäthylester vor. Die physikalischen Constanten: Siedepunkt, Dichte, Brechungsindices bestätigen denn auch dieses Resultat.

Zur Controlle wurde der Versuch mit einer anderen Probe von brenzweinsäurem *o*-Methyl, welche aus Anhydrid und Natriumäthylat dargestellt worden war, in derselben Weise, also in äthylalkoholischer Lösung wiederholt. Das Resultat war dasselbe: die spectrometrische Analyse ergab wieder unmittelbar, dass das vorhandene Methyl durch Aethyl verdrängt und Diäthylester gebildet worden war, was auch durch alle anderen Eigenschaften beglaubigt wurde.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie die Reaction in methylalkoholischer Lösung verlaufen würde. Insofern nämlich die Haftfestigkeit der Alkyle in den Estern *ceteris paribus* um so grösser ist, je complexer das Alkyl, war hier wohl anzunehmen, dass die durch die Reaction eingeführte Aethylgruppe durch den überschüssigen Methylalkohol um so weniger herausgeworfen würde, als das Aethyl in die Allostelle, somit in die weniger labile Carboxylgruppe einrückt. Die Hoffnung, das gesuchte Isomere  $C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$  auf diesem Wege zu erhalten, schien also eine wohl begründete. Der Versuch hat aber auch in diesem Falle das Unerwartete zur Wirklichkeit gemacht.

Brenzweinsäureanhydrid, in Holzgeist gelöst, wurde mit 1 Mol. Natriummethylat und Bromäthyl digerirt und hieraus ein Neutralester gewonnen, der unter 21 mm zwischen 105.5—106°, unter 753.3 mm grösstentheils zwischen 198—199° übergieng. Dass die vorliegende Substanz verschieden ist von den Präparaten, welche aus denselben Reagentien, aber in äthylalkoholischer Lösung erhalten wurden, ergibt sich schon aus den Siedepunkten, welche bei Luftdruck um ca. 17° von einander differiren. Unter der Annahme, das Methyläthylester, vom Moleculargewicht 174, gebildet sei, ergaben die spectrometrischen Bestimmungen Folgendes:

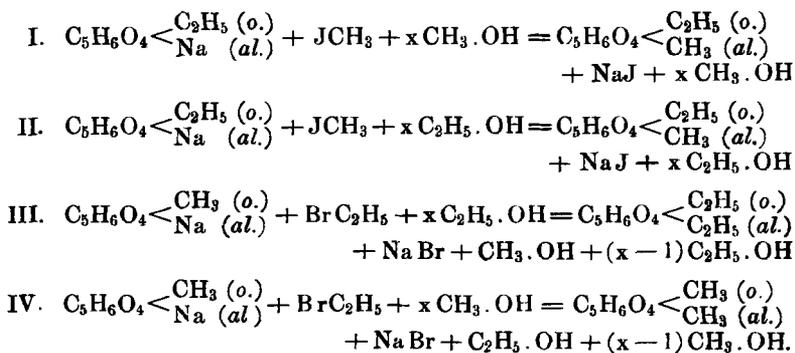
Ber. für $C_5H_8O_4 < O_2O''_2$ :	$M_\alpha$ 42.33	$M_{Na}$ 42.66	$M_\gamma - M_\alpha$ 1.01
Gefunden:	41.37	41.54	0.97

Wieder ist die Abweichung eine ganz frappante; aber in diesem Falle sind die gefundenen Constanten zu klein. Sie zeigen demnach, dass das Moleculargewicht zu gross angenommen wurde. Setzt man nun, wie nach den vorstehenden Erfahrungen nahe liegt, das Moleculargewicht um  $CH_2$  herab, also unter der Voraussetzung, dass Dimethylester (Moleculargewicht 160) entstanden wäre, so liefern die Messungen folgende Werthe:

Ber. für $C_7H_{12}O_4 < O_2O''_2$ :	$M_\alpha$ 37.76	$M_{Na}$ 38.06	$M_\gamma - M_\alpha$ 0.90
Gefunden:	38.04	38.20	0.90

Die spectrometrische Analyse ergibt also thatsächlich, dass der Dimethylester der Brenzweinsäure vorliegt, was auch in allen Eigenschaften des Präparates Bestätigung findet. Das bei der Reaction etwa in erster Phase eingeführte Aethyl ist somit durch Methyl aus dem Methylalkohol verdrängt worden.

Bezeichnet man bei den Estern der Brenzweinsäure wie bei denjenigen der Camphersäure das zuerst eintretende Alkyl als orthoständig, das andere als alloständig, so verlaufen also die hier mitgetheilten Versuche zur Darstellung der gemischten Ester, je nachdem in weingeistiger oder in holzgeistiger Lösung operirt wird, wenigstens in der Hauptsache, wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



Während sich die Reactionen I und II in erwarteter Weise vollziehen und es demnach von keinem nachweisbaren Einfluss ist, ob in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung gearbeitet wird, ist bei III die Einwirkung eine anomale. Sie lässt sich indessen hier erklären, nämlich erstens durch die grössere Haftfestigkeit des Aethyls gegenüber dem Methyl und ferner durch die geringere Haftfestigkeit der Alkyle an der Orthostelle. Für den Verlauf der Reaction, wie er sich unter IV gegen alle Analogie abwickelt, dürfte aber eine befriedigende Erklärung für jetzt kaum zu geben sein.

Nach den hier geschilderten Erfahrungen ist wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass es gelingen würde, auch den gesuchten isomeren *o*-Methyl-*al*-Aethylester darzustellen, nämlich unter Vermeidung eines Alkohols als Lösungsmittel. Dass dieser Körper dann aber wahrnehmbar verschiedene physikalische Eigenschaften gegenüber dem *o*-Aethyl-*al*-Methylester hätte, ist schon nach den Erfahrungen bei den neutralen Camphersäureestern kaum anzunehmen. Aber auch das chemische Verhalten würde hier, wie man jetzt fast mit Sicherheit behaupten kann, nicht, wie bei der partiellen Verseifung der isomeren Neutralester der Camphersäure, zu einem experimentellen Beweise der Verschiedenheit beider Carboxylgruppen führen können. Denn sowohl Methyl als Aethyl sind zu diesem Zwecke in den Estern der Brenzweinsäure zu lose gebunden. Man wird den Versuch machen können mit complexeren und weniger leicht abspaltbaren Alkylen. Die functionelle Verschiedenheit der Carboxylgruppen wird sich aber vermuthlich bei anderen asymmetrischen Bicarbonsäuren, welche weniger ausgeprägte saure Eigenschaften (Dissociirbarkeit) besitzen als die Methylbernsteinsäure, dagegen eine stärkere Dissymmetrie des Baues, leichter experimentell nachweisen lassen.

Aus der vorstehenden Untersuchung ist ersichtlich, dass dieselbe vollkommen durchgeführt werden konnte, ohne dass eine einzige Elementaranalyse oder Moleculargewichtsbestimmung nöthig gewesen wäre. Die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen konnte in allen Fällen, auch wo die Reaction in unerwarteter Weise verlaufen war, mit Sicherheit aus den spectrometrischen Bestimmungen ermittelt werden. Nichtsdestoweniger haben wir, um die Zuverlässigkeit dieser Methode noch weiter zu prüfen, das Resultat in jedem einzelnen Falle durch die Elementaranalyse controllirt und wir haben es ausnahmslos bestätigt gefunden. In der im Journal für praktische Chemie erscheinenden ausführlichen Abhandlung ist das analytische Material zugleich mit allen Einzelheiten der chemischen und optischen Untersuchung niedergelegt.

Diese letztere erstreckte sich durchgehends auf mindestens drei Lichtarten und in dem vorliegenden Auszuge sind die Molecularre-

fractionen für die Wasserstofflinie  $\alpha$ , für Natriumlicht und die Moleculardispersion  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  zwischen den Wasserstofflinien  $\gamma$  und  $\alpha$  mitgetheilt. Obwohl nun eine so vollständige Durchführung der Messungen ohne Zweifel stets nützlich ist, so wird man sich doch meistens mit der Feststellung der Molecularrefraction für Natriumlicht allein begnügen können. Da nun das treffliche Pulfrich'sche Refractometer den Brechungsindex in wenigen Minuten zu messen und für Natriumlicht ohne jede Rechnung aus der beigegebenen Tabelle unmittelbar abzulesen gestattet, da ferner auch eine Tabelle hergestellt worden ist, welche für jeden beobachteten Brechungsindex  $n$  den Logarithmus des Werthes  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  direct angiebt<sup>1)</sup>, und da endlich auch die Dichte  $d$  mittels des früher beschriebenen Capillarypyknometers<sup>2)</sup> binnen einigen Minuten festzustellen ist, so reducirt sich der Zeitaufwand, welcher zur Ermittlung der Molecularrefraction  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$  erforderlich ist, auf ein Minimum. Es wird daher die spectrometrische Prüfung nicht nur wie bisher als eines der Hilfsmittel zur Bestimmung der Constitution (Sättigung), sondern, wie aus der vorstehenden Untersuchung ersichtlich, als bequemes und expeditives Hilfsmittel auch zur analytischen Feststellung der empirischen Zusammensetzung und des Moleculargewichtes ( $P$ ) in vielen Fällen Dienste leisten können.

Heidelberg, im Februar 1893.

**69. E. A. Kehrer und W. Kleberg: Ueber Furfurallävulinsäuren und einen Uebergang zur Cumarongruppe.**

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Grund der von H. Erdmann festgestellten Thatsache, dass die  $\beta$ -Benzallävulinsäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in 3-Aceto-1-naphtol übergeht<sup>3)</sup>, durfte man hoffen, von einer analog constituirten Furfurallävulinsäure zu einem Aceto-Oxycumaron zu gelangen. In der, auf Beobachtungen von E. Erlenmeyer jun.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> E. Conrady, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210 (1889).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 4 (1880).

<sup>3)</sup> H. Erdmann, diese Berichte 21, 635; Ann. d. Chem. 254, 182, 197; 258, 129; diese Berichte 24, 3201; vergl. auch F. Henke: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Lävulinsäure. Inaug.-Diss. Halle a. S. (1891) S. 33.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 74.