

stallisiert das Sulfat in gelblich-weißen Nadeln. Aus dem Rohprodukt erhält man die Base durch Schütteln mit Sodalösung. Zur Reinigung wird sie aus Aceton oder besser aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 207°. Sie krystallisiert in braunen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Äther nicht löslich sind. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Rückbildung von Nitrotoluidin unter Formaldehydabspaltung ein. Ausbeute ca. 80 %.

0.1631 g Sbst.: 0.3397 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 22.3 ccm N (19°, 762 mm).

C₁₅H₁₆O₄N₄. Ber. C 56.93, H 5.10, N 17.76.

Gef. » 56.80, » 5.19, » 17.90.

267. J. Houben und Arnold Hahn:

Über die verschiedenartige Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Kürzlich hat G. Komppa Untersuchungen über das Dimethylcampholid veröffentlicht¹⁾, welches er durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodidlösung mit Camphersäureanhydrid gewann. Auch wir haben uns schon seit längerer Zeit eingehend mit der Einwirkung nicht nur der Methyl-, sondern auch der Äthyl-, Phenyl- und Benzylmagnesiumhaloide auf das genannte Anhydrid beschäftigt²⁾, vor allem der rätselhaften, reduzierenden Eigenschaften wegen, die wir hierbei an den Alkylmagnesiumhaloiden beobachten konnten, und die, wenn auch weniger auffallend, schon bei Zink- und Quecksilberalkylen zutage getreten sind. Die von uns gewonnenen Resultate sind jedoch noch nicht so durchsichtig, daß wir uns zu einer völligen Mitteilung derselben entschließen konnten. Nur das Erscheinen der zitierten Abhandlung veranlaßt uns, einige unserer Beobachtungen anzugeben.

Wie schon aus der Komppaschen Veröffentlichung zu ersehen, wirken Organomagnesiumhaloide nicht ganz so einfach auf Camphersäureanhydrid ein wie auf Anhydride einbasischer Säuren³⁾ oder auf

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1039 [1908].

²⁾ Man vergleiche die bereits anfangs 1907 erschienene Inaugural-Dissertation von Arnold Hahn: Über die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Dicarbonsäureanhydride. Berlin.

³⁾ Compt. rend. **132**, 683, 1182 [1901].

Phthalsäureanhydrid. H. Bauer¹⁾ zeigte zuerst, daß das letztgenannte mittels Organomagnesiumverbindungen in alkylierte Phthalide verwandelt werden kann. Bekanntlich nimmt aber auch schon den Zinkalkylen gegenüber das Phthalsäureanhydrid eine besondere Stellung unter den Dicarbonsäureanhydriden ein, indem es mit Zinkmethyl und -äthyl Dialkylphthalide erzeugt²⁾. Man darf daher nicht ohne weiteres die von Bauer gemachten Beobachtungen auf die ganze Klasse der Dicarbonsäureanhydride ausdehnen. Die große Ähnlichkeit, die Campher- und Phthalsäure in manchen Punkten mit einander zeigen, bleibt allerdings auch einigermaßen gegenüber den Organomagnesiumsalzen bestehen. Andere Anhydride dagegen werden nicht nur sehr viel schwerer angegriffen, sondern auch in Produkte von ganz anderem Typus verwandelt.

Nachdem der eine von uns³⁾ bereits vor längerer Zeit gefunden hatte, daß auch die Lactone zu den mit Alkylmagnesiumhaloiden leicht reagierenden Körperklassen gehören, wurden im Anschluß daran — besonders seit Erscheinen der ersten Mitteilung von H. Bauer über die Phthalide — eine ganze Reihe von Dicarbonsäureanhydriden auf ihr Verhalten zu Organomagnesiumverbindungen geprüft und dabei sofort die wesentlichsten Unterschiede festgestellt. Phthal-, Naphthal-, Campher- und Citraconsäureanhydrid reagierten ziemlich kräftig, das zuletzt genannte beinahe explosionsartig. Das käufliche Bernsteinsäureanhydrid aber war zunächst nicht zur Umsetzung zu bringen, obschon es wochenlang mit konzentrierter Methylmagnesiumjodidlösung behandelt wurde. Dauerte aber die Einwirkung 5—6 Monate, so erfolgte dennoch ziemlich plötzlich eine lebhafte Umsetzung. Wurde das Anhydrid sorgfältig umkristallisiert, so trat die Reaktion wesentlich schneller ein. Eine einigermaßen vollständige Umsetzung wurde aber auch dann nur erreicht, wenn man das Reaktionsgemisch nach möglichster Entfernung des Äthers mit siedendem Toluol behandelte. Wie man indessen aus dem Folgenden ersieht, waren in keinem Falle Lactone entstanden, vielmehr stets beide »Oxo«-Sauerstoffatome des Anhydrids durch Alkylreste ersetzt, also 4 Alkyle eingetreten. Es mußte also die primär entstehende Gruppe COOMg ebenso wie etwa ein Carbäthoxyl weiter reagiert haben, was bei der Ätherlöslichkeit mancher der in Rede stehenden, komplexen Jodmagnesiumsalze nicht besonders verwunderlich war. Diese Beobachtung hat dann direkt den Anstoß dazu gegeben, bei den

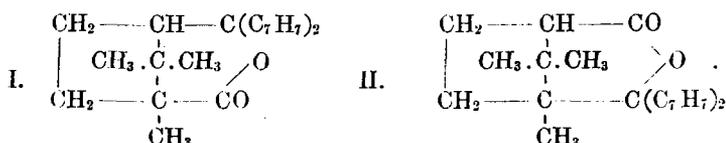
1) Diese Berichte **37**, 735 [1904], **38**, 240 [1905], **41**, 503 [1908].

2) Kothe, Ann. d. Chem. **248**, 56; Gucci, Gazz. chim. Ital. **28**, I, 297.

3) J. Houben, diese Berichte **37**, 489 [1904].

Grignardschen Reaktionen an Stelle mancher Ester die Jodmagnesiumsalze der entsprechenden Carbonsäuren zu verwenden¹⁾.

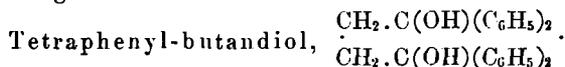
Völlig anders als das Bernsteinsäureanhydrid verhielt sich das Camphersäureanhydrid. Obschon es viel leichter und glatter mit den Organomagnesiumverbindungen reagierte, waren in keinem Falle 4 Alkyle eingetreten, vielmehr höchstens zwei, zum Teil aber auch nur ein einziges. Hier soll nur der am besten untersuchte Fall, nämlich die Umsetzung von Camphersäureanhydrid mit Benzylmagnesiumchlorid mitgeteilt werden, bei welcher stets zwei Benzyle an Stelle eines der beiden »Oxo«-Sauerstoffatome traten. Da das Camphersäureanhydrid unsymmetrisch gebaut ist, waren natürlich zwei verschiedene Dibenzylcampholide denkbar:



In der Tat glückte es, zwei Isomere zu fassen, die ebenso zwei verschiedene Oxysäuren ergaben. Welchem der beiden Lactone Formel I und welchem Formel II zukommt, ist bis jetzt noch unbestimmt, wird sich aber wohl leicht entscheiden lassen, wenn man Ortho- und Allo-Camphersäuremonoalkylester mit Benzylmagnesiumchlorid behandelt.

Beschreibung der Versuche.

Phenylmagnesiumbromid und Bernsteinsäureanhydrid.



Aus 13.4 g Magnesium und 100 g Brombenzol wurde Phenylmagnesiumbromid bereitet, zu welchem Bernsteinsäureanhydrid (10 g) entsprechend dem Verhältnis von 1 : 6 Mol. hinzugefügt wurde. Das Anhydrid, durch zweimalige Destillation der Bernsteinsäure gewonnen, war behufs Beseitigung unverwandelter Säure aus Chloroform umkrystallisiert worden und zeigte den Schmp. 120°. Bei Zusatz des so bereiteten Anhydrids zur ätherischen Lösung des Phenylmagnesiumbromids trat Erwärmung ein — nicht krystallisiertes Anhydrid blieb wirkungslos. Zu dem Gemische wurde wasserfreies Toluol hinzugefügt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Äther vertrieben und die rückständige Suspension der Produkte in Toluol während

¹⁾ J. Houben, Chemiker-Ztg. 1905, Nr. 49.

einer Stunde auf dem Siedepunkte des letzteren gehalten. Man ließ hierauf abkühlen und goß alsdann die grünlich-graue Masse in eine größere Menge Wasser. Sie zerfiel darin beim Schütteln in weiße, körnige Klümpchen fester Konsistenz. Das Toluol war scheinbar verschwunden. Es wurde nun Salzsäure zugegeben, wodurch sich auf der Oberfläche eine mit fester Substanz durchsetzte Toluolschicht bildete. Diese wurde mit der festen Substanz abgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat getrocknet, hierauf dieses der Vakuumdestillation unterzogen und der größte Teil des Toluols auf diese Weise entfernt. Es blieb ein dickflüssiges, gelbes, scharf riechendes Öl zurück, welches nach eintägigem Stehen teilweise erstarrte. Der erstarrte Teil wurde abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert. Aus seinem Filtrat konnte man durch Behandeln mit Aceton eine neue Menge des Produktes erhalten. Die Hauptmenge des Produktes aber stellte bereits der in Toluol ungelöste Teil vor, der gleich bei der Zersetzung mit Säure auftritt. Auch dieser wurde aus Aceton umkrystallisiert und bildete dann feine, glänzende Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206°. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Rotfärbung auf. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Chloroform schwer löslich. Ausbeute 10 g (26 % der theoretisch möglichen Ausbeute).

0.1594 g Sbst.: 0.4956 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₂. Ber. C 85.24, H 6.65.

Gef. » 84.91, » 6.72.

Die Verbindung ist allen ihren Eigenschaften nach identisch mit dem Tetraphenylbutandiol, welches Dilthey und Last aus Bernstein säureester und Phenylmagnesiumbromid gewannen¹⁾. Die genannten Autoren geben einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt an, nämlich 202°.

Daß trotz Anwendung höherer Temperatur das Reaktionsprodukt nur in geringer Menge isoliert werden konnte, zeigt, wie schwierig das Bernsteinsäureanhydrid gegenüber dem Phthalsäureanhydrid zur Reaktion zu bringen ist. Ein Diphenylbutyrolacton war jedenfalls nicht entstanden.

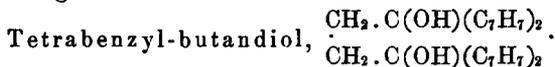
Außer dem Tetraphenylbutandiol hatte sich, wie erwähnt, noch in beträchtlicher Menge ein zähes, gelbes Öl gebildet. Es gelang indessen nicht, hieraus eine wohldefinierte Verbindung abzuscheiden, da sowohl Krystallisation wie Destillation versagte. Man ist daher hier auf Vermutungen angewiesen.

Es sei nicht unterlassen zu bemerken, daß auch, wenn man ohne Toluollösung nur bei der Temperatur des siedenden Äthers arbeitete,

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2639 [1904].

Tetraphenylbutandiol erhalten wurde. Die Umsetzung beanspruchte dann mehrere Monate und vollzog sich auch nur teilweise.

Benzylmagnesiumchlorid und Bernsteinsäureanhydrid.



Zu Benzylmagnesiumchlorid, welches aus 13.4 g Magnesium und 75.6 g Benzylchlorid bereitet worden war (6 Mol.), wurden 10 g Anhydrid (1 Mol.) hinzugefügt. Es traten die bereits beim Phenylderivat beobachteten Erscheinungen auf. Auch der Verlauf der übrigen Operationen war derselbe. Nur ist das Benzylprodukt in Toluol löslicher als das Phenylprodukt. Die Hauptmenge bleibt nicht, wie bei diesem, ungelöst, sondern wird erst aus dem Öl, welches nach dem Abdestillieren des Toluols (im Vakuum) zurückbleibt, gewonnen. Als bestes Mittel zum Umkrystallisieren erwies sich Alkohol. Man gewann daraus das Tetrabenzylbutandiol in starken, harten Nadeln. Aus den Mutterlaugen konnte man mit Wasser bequem die letzten Reste ausfällen. Auch das Tetrabenzylbutandiol zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung. Seine Löslichkeit in Alkohol, Äther und Chloroform ist ebenfalls gering. Schmp. 129°.

0.1662 g Sbst.: 0.5176 g CO₂, 0.1124 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₂. Ber. C 85.28, H 7.61.

Gef. » 85.05, » 7.57.

Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 12 g, entsprechend etwa 27 % der theoretisch möglichen.

Ein Dibenzylbutyrolacton, das sich mit Hilfe der entsprechenden Oxyssäure leicht hätte isolieren lassen müssen, war nicht nachzuweisen. In den zu beträchtlichen Anteilen entstehenden Nebenprodukten liegen wahrscheinlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder benzylierte Hydrofurane vor. Dieselben rein herauszuarbeiten, gelang indessen nicht.

Äthylmagnesiumbromid und Bernsteinsäureanhydrid.

Zu Äthylmagnesiumbromid, welches aus 13.4 g Magnesium und 69.6 g Äthylbromid hergestellt worden war (6 Mol.), wurden 10 g Bernsteinsäureanhydrid (1 Mol.) hinzugegeben. Die Reaktion ist in diesem Falle (bei Anwendung krystallisierten Anhydrides) ziemlich lebhaft, jedoch ist zur Vervollständigung Kochen mit Toluol auch hier vonnöten. Das Produkt wird in gleicher Weise wie die vorher besprochenen weiter verarbeitet. Nach Abdestillieren des Toluols bleibt ein goldgelbes Öl zurück. Trotz wiederholter Fraktionierung im Vakuum war es nicht möglich, einen konstanten Siedepunkt zu erreichen. Die Temperatur schwankte in den Grenzen 80—120° (11 mm Druck). Das

Öl nimmt nach mehrmaliger Destillation eine hellgelbe Farbe an, ist ziemlich leicht beweglich und besitzt einen angenehmen Geruch. Da der Siedepunkt nicht konstant war, fehlten der Substanz die Kriterien der Einheitlichkeit. Jedenfalls war aber ein lactonartiger Körper nicht aufzufinden, und auch dieser Versuch zeigt wieder ein ganz anderes Bild, als die Umsetzung von Phthal- oder Camphersäureanhydrid.

Bei der Analyse gab das gewonnene Öl Zahlen, die auf ein Tetra-äthyl-hydrofuran hinzudeuten scheinen.

0.1568 g Sbst.: 0.4472 g CO₂, 0.1684 g H₂O.

C₁₂H₂₄O. Ber. C 78.26, H 13.04.

Gef. » 77.78, » 12.02.

Ein solches Hydrofurerivat würde sich leicht aus einem Tetra-äthylbutandiol bilden können, wenn sich unter dem Einflusse überschüssiger Organomagnesiumverbindung Wasser abspaltete. Eine solche Abspaltung könnte sich allerdings auch entsprechend den Beobachtungen von Grignard¹⁾ sowie Klages²⁾ unter Erzeugung einer doppelten Bindung vollziehen. Da aber A. Valeur³⁾ schon bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Bernsteinsäuredimethylester ein derartiges Furanderivat erhalten hat, glauben wir hier an einen ähnlichen Verlauf.

Benzylmagnesiumchlorid und Camphersäureanhydrid.

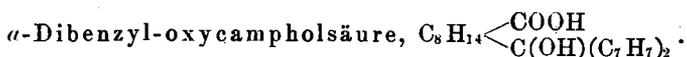
10 g Magnesiumspäne wurden mittels 60 g Benzylchlorid und ca. 150 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht, sodann noch nachträglich ca. 200 ccm Äther zugegeben und 30 g trocknen, mehlfeinen Camphersäureanhydrids, das aus der käuflichen Camphersäure durch zweimalige Destillation gewonnen worden war, in kleinen Mengen allmählich eingetragen. Die Reaktion begann sofort. Schließlich wurde unter kräftigem Schütteln noch ca. 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, 24 Stunden stehen gelassen und die Reaktionsmasse mit verdünnter, eiskalter Schwefelsäure zu zwei klaren Schichten zersetzt. Die obere, gelbe, ätherische wurde mit den durch mehrmaliges Ausäthern der unteren Schicht gewonnenen Extrakten vereinigt und mit Sodalösung ausgeschüttelt, die aus kalt gesättigter, mit dem halben Volumen Wasser gemischter Lösung bestand. Die Sodalösung verwandelte sich dabei in einen dicken, weißen Brei, der aus dem Natriumsalz einer Dibenzylloxycampholsäure besteht. Es wurde noch mehrmals mit Sodalösung extrahiert. Durch mehrere besondere Versuche

¹⁾ Compt. rend. 130, 1322 [1900].

²⁾ Diese Berichte 35, 2633, 2649 [1902].

³⁾ Compt. rend. 136, 694 [1903].

wurde festgestellt, daß, wenn man die so gewonnenen Sodasalzlösungen ansäuert, ausäthert und die ätherischen Extrakte nach dem Trocknen konzentriert, man stets ungefähr die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Anhydrids an einem zähen, gelben Öl erhält, das bei 12 mm Druck zwischen 240° und 290° übergeht. Man erhält aber so Gemische, die neben wenig Camphersäure zwei verschiedene Dibenzylcampholide enthalten. Glücklicherweise ergab es sich, daß eine der beiden Oxy-säuren, sie sei *a*-Dibenzyl-oxycampholsäure genannt, ein schwer lösliches Natriumsalz bildet, während die andere, oder *b*-Säure, ein leicht lösliches liefert. Das ermöglichte eine direkte Isolierung der *a*-Säure, während zur Isolierung der isomeren der Umweg über das entsprechende Lacton eingeschlagen werden mußte.



Das schwer lösliche Natriumsalz wird abgesaugt und mit verdünnter Sodalösung ausgewaschen. Die *b*-Oxysäure wird dadurch völlig entfernt. Das Salz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ließ sich merkwürdigerweise nicht völlig verbrennen. Mehrere von verschiedenen Seiten ausgeführte Elementaranalysen zeigten übereinstimmend, daß die Substanz auch nach Zugabe der verschiedenen Oxydationsmittel, wie Kupferoxyd- oder Bichromatpulver, einen unverbrennlich scheinenden, kohleartigen Rückstand hinterläßt.

Durch Lösen des Salzes in viel warmem Wasser und Zugabe verdünnter Schwefelsäure wurde die freie Oxysäure als weißer Niederschlag gewonnen, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus Alkohol als feine, seidenglänzende Nadelchen krystallisierte. Auf diese Weise gewonnen, zeigt sie aber immer einen wechselnden Gehalt an Krystallalkohol, der sich ihr jedoch durch vorsichtiges Trocknen im Dampftrockenschrank entziehen läßt. Steigt die Temperatur nur wenig über 100°, so verwandelt sie sich teilweise bereits in Lacton. Die Ausbeute an fast reiner Säure betrug 6 g.

0.1142 g Sbst.: 0.3299 g CO₂, 0.0805 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₃. Ber. C 78.64, H 8.25.

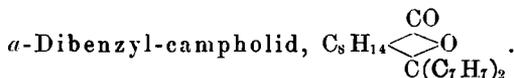
Gef. » 78.89, » 7.89.

Der Schmelzpunkt liegt bei 177–178°. Sie ist ein wenig in Wasser löslich, leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Ligroin, Petroläther und Benzol fällt sie gelatinös aus. Getrocknet und zerrieben, ist sie sehr elektrisch. Das

Bariumsalz

wurde aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mit Chlorbarium gewonnen als weißer, amorpher Niederschlag.

0.1944 g Sbst.: 0.0452 g CO₂Ba. — 0.2614 · Sbst.: 0.0614 g CO₂Ba.
 C₄₈H₅₈O₆Ba. Ber. Ba 15.84. Gef. Ba 16.18, 16.35.



Die Dibenzyl-oxycampholsäure stellt eine δ -Oxysäure vor und geht nicht ohne weiteres in das zugehörige Lacton über. Zur Darstellung des Dibenzyl-campholids kocht man sie daher am besten mit Acetylchlorid oder destilliert sie unter vermindertem Druck. So erhält man das Lacton quantitativ aus der Oxysäure in langen, harten, prismatischen Krystallen. Man krystallisiert es am besten aus Alkohol.

0.1126 g Sbst.: 0.3408 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₂₄H₂₈O₂. Ber. C 82.71, H 8.10.

Gef. » 82.66, » 8.01.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118°.

b-Dibenzyl-oxycampholsäure.

In einer langen Reihe von Versuchen wurde dahin gestrebt, die zweite in dem Säuregemisch vorliegende Säure direkt aus ihrem wasserlöslichen Natriumsalze durch Ansäuern auszufällen. Man erhielt tatsächlich käsigte Fällungen, wenn man zu der eiskühlten Lösung eiskühlte Schwefelsäure hinzufügte. Das so erhaltene Produkt, welches nach dem Trocknen im Exsiccator von weißer Farbe ist und leicht elektrisch wird, erweist sich jedoch als Gemenge. Es ist der Hauptsache nach ein Gemisch von *a*- und *b*-Säure, etwas Lacton und Camphersäure. Es gelang auf keine Weise, obiges Gemenge zu trennen, da sich die *b*-Säure in allem wie die beigemengte Camphersäure verhält. Die Versuche wurden deshalb nach längerer Arbeit aufgegeben und der Weg über das Lacton zur Säure eingeschlagen.

b-Dibenzyl-campholid.

Der durch Ansäuern des leicht löslichen Natriumsalzes gewonnene käsigte Niederschlag wird getrocknet und dann der Destillation unterworfen. In der angeschmolzenen Vorlage sammelt sich ein mit Krystallen durchsetztes Öl an. Es wird mit Soda gekocht und so von dem beigemengten Camphersäureanhydrid befreit. Der rückständige Krystallkuchen wird in Alkohol gelöst, woraus dann schöne, nadelartige Krystalle gewonnen werden. Ausbeute 7 g.

0.1492 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₂₄H₂₈O₂. Ber. C 82.71, H 8.10.

Gef. » 82.55, 82.56, » 8.10, 8.14.

Das Lacton schmilzt bei 114° und ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Da sein Schmelzpunkt nur 4° unter demjenigen des α -Dibenzyl-campholids liegt, liegt der Verdacht nahe, daß die beiden Lactone identisch sind oder wenigstens Gemenge vorstellen. Das wird widerlegt dadurch:

1. daß man sie zu zwei verschiedenen Oxysäuren von weit auseinander liegenden Schmelzpunkten aufspalten kann,
2. daß sie mit einander vermengt den Schmelzpunkt um 60—70° erniedrigen.

Die zu dem *b*-Lacton gehörige

freie Oxysäure

gewinnt man aus dem Lacton durch 8-stündiges Kochen mit absolut-alkoholischer Kalilauge von 12—15 %_v. Die so erhaltene *b*-Dibenzyl-oxycampholsäure besitzt nur ein geringes Krystallisationsvermögen. Als bestes Mittel erwies sich das Verfahren, die nicht vollkommen gesättigte methylalkoholische Lösung einige Tage stehen zu lassen. Dann krystallisierte die Säure in schönen, sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 145° aus.

0.1196 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₃. Ber. C 78.64, H 8.25.

Gef. » 78.32, » 8.20.

Durch Behandlung mit Acetylchlorid geht auch diese Säure wieder in das Lacton über, während das Lacton, wie aus dem Obigen zu ersehen ist, nicht ganz leicht in die Säure zurückverwandelt werden kann.

268. Philip Blackman: Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.

[III. Teil¹⁾.]

(Eingegangen am 25. März 1908.)

Beim Erhitzen von Rohr *A* des auf S. 882 abgebildeten Apparats bemerkt man, daß einige kleine Luftblasen, die bis dahin vom Quecksilber zurückgehalten wurden, emporsteigen und sich mit der Luft und dem Dampf im Rohr vermischen. Ihr Volumen ist allerdings nur sehr klein, doch erscheint es ratsam, dieser Fehlerquelle dadurch Rechnung zu tragen, daß man nach Beendigung des Versuchs v_1 nochmals bestimmt. Zu diesem Zwecke läßt man das Rohr *A* bis auf Zimmertemperatur (t_1^0) abkühlen, hebt dann das Rohr *B* soweit empor, bis

¹⁾ Vergl. Teil I und II, diese Berichte **41**, 768, 881 [1908].