

Dieser Stickstoff wird von grösster Bedeutung für die Entstehung der Pflanzenwelt gewesen sein. Jetzt nährt sich fast die ganze Flora von thierischem Stickstoff, der in gebundenem Zustande den bekannten Kreisprocess immer wieder durchmacht; aber wie hat die Pflanze sich den gebundenen Stickstoff verschafft, ehe es eine stickstoffreiche Thierwelt gab? Die merkwürdigen Symbiosen, welche die Leguminosen befähigen, Luftstickstoff zu assimiliren, sind doch augenscheinlich complicirte Anpassungerscheinungen, die nicht bis in die Anfänge des Pflanzenlebens überhaupt zurückreichen dürften. Für diese Anfänge des Pflanzenlebens kann es nicht gleichgültig gewesen sein, dass es — anscheinend besonders reichlich im Norden, wo zuerst die Temperaturbedingungen dem Pflanzenwachsthum genügen konnten — Gesteine gab, welche bei der Einwirkung der Atmospärilien leicht Ammoniakstickstoff abspalten. Auch gegenwärtig werden die Landwirthe gut thun, mit der Thatsache zu rechnen, dass es einen mineralischen Stickstoff giebt, der bei dem Verwittern des Urgesteins ohne Weiteres von allen Pflanzen assimiliert werden kann.

Die in dieser Untersuchung mitgetheilten spectralanalytischen Bestimmungen wurden im physikalischen Institut, die gewichtsanalytischen Bestimmungen im chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Halle a/S., 20. Juni 1896.

---

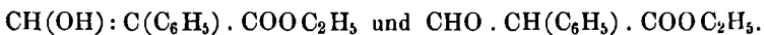
**305. J. Traube: Ueber die Tautomerie der Acetessigester.**  
(Eingegangen am 23. Juni.)

Das Studium der Tautomerieerscheinungen ist in neuester Zeit vielfach gefördert worden, namentlich aber dadurch, dass es W. Wislicenus<sup>1)</sup>, Claisen und Guthzeit gelungen ist, in einigen Fällen diejenigen beider Isomeren darzustellen, deren Existenz möglich erschien.

Damit konnte die bekannte Hypothese von Laar, mit welcher auch das von Brühl und Perkin sen. geförderte Studium der physikalischen Eigenschaften wenig in Einklang stand, als widerlegt gelten.

Dank der Freundlichkeit des Hrn. W. Wislicenus habe ich wiederholt dessen interessante Körper, die beiden Formylphenyl-essigester, behufs molekularvolumetrischer Bestimmungen in Händen gehabt.

Wislicenus giebt jenen beiden Stoffen die Formeln:




---

<sup>1)</sup> W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 147 (1896).

Der erstere Ester, der  $\alpha$ - oder Enolester ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und giebt mit Eisenchlorid die bekannte, schön tiefviolette Färbung. Der zweite Ester, der  $\beta$ - oder Aldoester, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und giebt mit Eisenchlorid keine Spur von Färbung. Beim Erwärmen verwandelt sich der feste in den flüssigen Ester, beim Abkühlen wird der flüssige Ester fest.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Ester gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln.

Beim Lösen des flüssigen  $\alpha$ -Esters in Alkohol änderte sich das spec. Gewicht der Lösung mit der Zeit sehr erheblich<sup>1)</sup>, während beim Lösen desselben Esters in Chloroform keine Aenderung des spec. Gewichts nachweisbar war.

Dies war kaum anders zu deuten, als dass durch Alkohol eine theilweise sehr allmählich verlaufende Aldisirung der Enolform<sup>2)</sup> herbeigeführt wurde, während in der Chloroformlösung der reine oder nahezu reine Enolester erhalten bleibt.

Mit diesen meinen Beobachtungen in Einklang standen entsprechende refractometrische Beobachtungen von Brühl<sup>3)</sup>, vor allem auch die colorimetrischen Untersuchungen von Wislicenus<sup>4)</sup>. Letzterer fand mit Hülfe der Eisenchloridreaction, dass unter gleichen Umständen die Färbungsintensität am geringsten war in methylalkoholischer sodann äthylalkoholischer, am stärksten in Chloroform- und Benzollösung. Auf Methyl- und Aethylalkohol folgte Aether, Schwefelkohlenstoff, Methylal, Aceton, alsdann Chloroform und Benzol.

Die Alkohole begünstigen daher die Aldoform, Chloroform und Benzol insbesondere die Enolform.

Wislicenus hält es für sehr wahrscheinlich, dass die Eisenchloridreaction allgemein characteristisch sei für die Enolverbindungen, d. h. für die Hydroxylgruppe.

Da nun der Acetessigester<sup>5)</sup>, welchem nach den meisten chemischen und physikalischen Untersuchungen die Formel

<sup>1)</sup> So war beispielsweise das Gewicht des mit einer bestimmten Lösung gefüllten Pycnometers kurz nach Herstellung der Lösung = 17.4868 g, 30 Minuten später = 17.4900 g, nach 70 Minuten = 17.4940 g.

<sup>2)</sup> Es liegt hier ein sehr einfacher Fall des chem. Gleichgewichts erster Ordnung vor. Da meines Wissens ausser einem in der Zeitschr. Physik. Chem. 18, 161 (1895) von Küster beschriebenen noch kein derartiger Fall studirt wurde, so erscheint es mir sehr wünschenswerth, vom Standpunkte der Guldberg-Waage'schen Theorie aus, diesen und ähnliche Fälle bei Tautomeren zu studiren. Die allmähliche Umwandlung lässt sich vermutlich sowohl colorimetrisch wie densimetrisch feststellen. Bei Aufstellung der Gleichungen ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der eine Ester grossenteils associirt ist.

<sup>3)</sup> Brühl, Ann. d. Chem. 291, 224 (1896).

<sup>4)</sup> Wislicenus, ibid. 179 (1896). <sup>5)</sup> Wislicenus, ibid. 291, 174 (1896).

$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_5$  zukommt, auch jene Reaction zeige, so schliesst Wislicenus, dass der Acetessigester und ähnliche Verbindungen etwas Enolform beigemengt enthalten könnten. Er zweifelt nicht, dass es durch Verfeinerung der physikalischen Methoden in Zukunft gelingen werde, einen Nachweis nach dieser Richtung zu erbringen, indem auf eine diesbezügliche Arbeit von W. H. Perkin jun.<sup>1)</sup> verwiesen wird.

Mir schien es nun, dass das hier berührte Problem schon jetzt einer Entscheidung zugänglich war; in dieser Annahme bestärkten mich einige specifische Gewichtsbestimmungen des freien und in Wasser gelösten Acetessigesters, welche bereits früher von mir veröffentlicht wurden.

War die Annahme von Wislicenus richtig, so liess sich erwarten, dass die Lösungsmittel hier eine ähnliche Reihenfolge in Bezug auf die Intensität der Eisenfärbung bilden würden, als bei den Formylphenylessigestern.

Dies war in der That der Fall, nur war die Reihenfolge die umgekehrte bei beiden Esterarten.

Je 4 ccm eines Lösungsmittels wurden mit 3 gleich grossen Tropfen Acetessigester, sowie 3 Tropfen ätherischen Eisenchlorids (mittels Tropfglas T-K) versetzt.

Bei dieser Verdünnung wurden die folgenden Färbungen beobachtet:

Stärkste Färbung in Metbylalkohol schwarzroth, alsdann folgte Aethylalkohol, Amylalkohol, Wasser, Pyridin, Glycerin mit gleichfalls dunkelrothen Färbungen; es reihte sich an Aceton, Färbung stark hellroth, sodann Methylacetat hellrosa, Aethylacetat, Aethyläther, Paraldehyd, soeben rosa, Methylal, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, farblos.

Der Acetessigester scheint hiernach thatsächlich in 2 Formen zu bestehen; in verdünnten Lösungen der Alkohole würde fast ausschliesslich die Enol-, in Benzol, Chloroform u. s. w. die Ketoform vorhanden sein. Dass bei den Formylphenylessigestern gerade das Umgekehrte der Fall ist, wäre wohl aus der verschieden sauren Natur der Ester zu erklären.

Es ist nun zu beobachten, dass in den enolisirenden Lösungsmitteln die Färbung allmählich zunimmt, ein Beweis, dass die Umwandlung der Ester hier nicht plötzlich eintritt. Ebenso erkennt man, dass ein minimaler Wasserzusatz zu den Alkoholen die Färbung wesentlich intensiver macht, und zwar verhält sich dieselbe Wassermenge bei verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Da die Lösungsmittel und namentlich die ätherische Eisenchloridlösung nicht absolut wasserfrei waren, so könnte namentlich bei den Alkoholen die Färbung durch die Spuren Wasser stark beeinflusst worden sein,

---

<sup>1)</sup> W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 61, 834 (1892).

— unmöglich wäre es sogar nicht, dass bei — absolutem — Ausschluss des Wassers in den organischen Lösungsmitteln überhaupt keine Färbungen auftreten. Dies müssten weitere Mittheilungen entscheiden; vorläufig handelte es sich für mich nach dieser Richtung nur um allgemein orientirende Versuche, umso mehr, als ich annehmen darf, dass von dem Urheber jener Methode, Hrn. W. Wislicenus, wohl noch eingehendere Untersuchungen dieser Art zu erwarten sind<sup>1)</sup>.

Auf eine bemerkenswerthe Thatsache muss aber noch hingewiesen werden.

Wislicenus bemerkt auf S. 179 seiner citirten Abhandlung, dass die Lösungsmittel sich ungefähr nach ihrer dissociirenden Kraft und ihrer Dielektricitätsconstante ordnen, und Brühl<sup>2)</sup> spricht die Vermuthung aus, dass auch die Reihenfolge der Lösungsmittel nach der Grösse des Associationsvermögens erfolge. Ich kann diese Annahme, besonders auch diejenige von Brühl, vollauf bestätigen.

Die Reihenfolge der Lösungsmittel stimmt mit derjenigen der Associationsfactoren im Grossen und Ganzen so sehr überein, dass wir vermutlich bei quantitativem colorimetrischen Arbeiten zu einer höchst einfachen Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten gelangen werden.

So sind nach meinen früheren Mittheilungen am stärksten associirt Wasser<sup>3)</sup> und Methylalkohol, sehr stark associirt Aethylalkohol, Amylalkohol, Pyridin und Glycerin, dann folgt Aceton, Methylacetat, Paraldehyd, Methylal, Aethylacetat, nicht associirt sind Aethyläther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

Die Reihenfolge ist daher in beiden Fällen fast dieselbe. Es ergiebt sich somit auch eine höchst bemerkenswerthe einfache Beziehung zwischen Ionisations- und Associationsvermögen. Auch sei mit Brühl darauf hingewiesen, dass stark associirende Lösungsmittel die Fähigkeit haben, Elektrolyte zu ionisiren und Complexe zu spalten, nicht associirende Lösungsmittel haben dagegen die Neigung, gelöste Moleküle zu associiren.

Machte schon die Uebereinstimmung im colorimetrischen Verhalten der Formylphenylessigester und des Acetessigesters eine Deutung im

<sup>1)</sup> Hr. Wislicenus theilte mir freundlichst in einem Privatschreiben mit, dass auch er schon u. a. vorläufige colorimetrische Versuche mit dem Acetessigester angestellt habe, an der Weiterbearbeitung dieses Gegenstandes aber durch äussere Umstände verhindert worden sei.

<sup>2)</sup> Brühl, Ann. d. Chem. 291, 225.

<sup>3)</sup> Obwohl die Eisenchloridreaction in rein wässriger Lösung des Acetessigesters wesentlich schwächer ist als in methylalkoholischer, so vermehrt doch ein Tropfen Wasser die Intensität der letzteren sehr erheblich; hieraus scheint zu folgen, dass Wasser keine geringere enolisirende Kraft hat als der Methylalkohol.

Sinne der Hypothese von Perkin und Wislicenus sehr wahrscheinlich, so waren doch weitere Beweise erwünscht.

Die folgende Tabelle enthält die spezifischen Gewichte und molekularen Lösungsvolumina bezw. Molekularvolumina des Acetessigesters und einer Anzahl Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel des Acetessigesters	Spec. Ge-wicht des Lösungs-mittels bei 20/4°	Gewichts-procente gelöster Substanz	Spec. Ge-wicht der Lösung bei 20/4°	Mol. Lö-sungsvolu-men (Molecular-volumen)	Zeit der Beobachtung
Acetessigester als solcher	—	—	1.02443	126.98	15 Min. nach Destillation
	—	—	1.02467	126.95	20 Std. später
in Wasser <sup>1)</sup> . . .	0.99914	2.551	1.00160 bei 15/4° 1.00161	117.61 117.56	nach 10 Min. nach 20 Std.
in Methylalkohol .	0.79370	19.505	0.83209 »	125.12 124.86	nach 10 Min. nach 24 Std.
I. in Aethylalkohol	0.79139	34.087	0.85906	126.39	nach 10 Min.
»	»	»	0.85963	126.09	nach 1.5 Std.
»	»	»	0.86072	125.53	nach 20 Std.
»	»	»	0.86066	125.56	nach 8 Tagen
II.	»	23.134	0.83628	126.30	nach 10 Min.
»	»	»	0.83792	124.95	nach 20 Std.
III.	0.79099	14.764	0.81931	125.95	nach 10 Min.
»	»	»	0.81931	125.95	nach 1 Std.
»	»	»	0.81940	125.83	nach 24 Std.
IV.	»	18.705	0.82681	126.36	nach 10 Min.
»	»	»	0.82748	125.68	nach 50 Min.
»	»	»	0.82807	125.08	nach 48 Std.
in Pyridin . . .	0.98183	19.457	0.98938 0.98938	127.29 127.29	nach 20 Min. nach 2.5 Std.
in Aceton . . . .	0.79295	19.302	0.83070 0.83098 0.83110	125.43 125.16 125.04	nach 10 Min. nach 1 Std. nach 20 Std.
in Essigäther . . .	0.90103	27.105	0.93296	126.08	nach 10 Min.
	»	»	0.93273	126.21	nach 20 Std.
	»	15.920	0.91980	125.86	nach 30 Min.
	»	»	0.91970	125.96	nach 20 Std.
in Benzol . . . .	0.88239	15.855	0.90218 0.90192	127.02 127.30	nach 10 Min. nach 48 Std.
in Chloroform . . .	1.48575	10.107	1.42277 1.42273	125.90 125.93	nach 10 Min. nach 4 Std.

<sup>1)</sup> Vgl. auch meine früher veröffentlichten Werthe. Ann. d. Chem. 290, 92.

Das benutzte Acetessigester war von Kahlbaum bezogen und wurde — mit Ausnahme von Versuch III in Aethylalkohol — wiederholt nach Trocknen mit Chlorealcium destillirt. Sein Molekulargewicht wurde = 130.08 angenommen. Die Fehler in den Werthen der spec. Gewichte können sich höchstens auf einige Einheiten der 5. Decimale erstrecken, sodass die 4. Decimale noch als fehlerfrei anzusehen ist.

Es ergiebt sich hiernach, dass in den meisten Lösungsmitteln das spec. Gew. und Molekularvolumen eine mit der Zeit fortschreitende Aenderung erfährt, welche nur vereinbar scheint mit der Annahme, dass 2 Acetessigester existiren, die zu einem mehr oder weniger schnell eintretenden Gleichgewichtszustand Veranlassung geben.

Wie bei den Formylphenylessigestern, so ist auch hier die allmähliche Aenderung des Volumens ganz ausserordentlich gross in Aethylalkohol, verschwindend in Chloroform. Erheblich sind aber auch die Aenderungen namentlich noch in Methylalkohol und Aceton.

Das Volumen des Hydroxylsauerstoffatoms ist 2.3, dasjenige des Carbonylsauerstoffs 5.5: dementsprechend hat die Enolform das kleinere Volumen.

Eine Verminderung des Molekularvolumens tritt nun ein in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, eine Vergrösserung in Essigäther und Benzol. Diese Beobachtung harmonirt völlig mit den colorimetrischen Feststellungen und spricht dafür, dass in ersteren Lösungsmitteln mehr Enolester sich bildet als im freien Acetessigester vorhanden ist, während in Benzol und Essigäther eine Anreicherung an Ketoester stattfindet.

In den Alkoholen u. s. w. nimmt die Rothfärbung mit Eisenchlorid allmäglich zu, das Volumen dagegen nimmt ab, ein Beweis, dass in der That auch beim Acetessigester die Hydroxylform die Eisenfärbung giebt.

Mit zunehmender Verdünnung nimmt das Molekularvolumen ab; die Verdünnung wirkt daher wenigstens beim Alkohol enolisirend.

Interessant ist der Versuch III bei Alkohol. Hierbei wurde der ungereinigte Acetessigester von Kahlbaum direct verwandt, und man findet, dass hier der Gleichgewichtszustand fast momentan eingetreten ist. Dies ist jedenfalls auf den Umstand zurückzuführen, dass der aus der Fabrik bezogene Ester freie Essigsäure enthält, welche auf den Vorgang in katalytischer Weise beschleunigend einwirkt.

In verdünnten wässrigen Lösungen ist die Association der Moleküle = 0; für den Enolester berechnet sich mit Hülfe meiner früher veröffentlichten Atomvolumina das mol. Lösungsvolumen = 116.1 für den Ketoester = 119.4; gefunden wurde der Werth 117.56. Die wässrige Lösung enthält demnach auch auf Grund dieses und der

früher von mir veröffentlichten Werthe l. c. mehr Enol- als Ketoester.

Für die übrigen Werthe des Molekularvolumens ist die Association zu berücksichtigen, die sowohl für Hydroxylverbindungen wie Ketone erheblich, daher auch für die diese Gruppen enthaltenden Ester grösser als 1 ist. Das Molekularvolumen des nicht associirten Ketoesters würde sich bei  $20^{\circ} = 133.2$ , des Enolesters = 128.2 berechnen. Man erkennt daraus, dass, abgesehen von einem specifischen Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel, die Acetessigester zu einem Drittel bis zur Hälfte ihrer Molekülezahl associiert sind. Zu einem ähnlichen Ergebnisse führten auch die Versuche bei den Formylphenylessigestern.

Schliesslich verweise ich noch hinsichtlich meiner molekularvolumetrischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf die mit Ausnahme des Wassers nur wenig verschiedenen Werthe des Molekularvolumens.

Dies eine Beispiel möge vorläufig meine wiederholte Behauptung rechtfertigen, dass es gleichgültig ist, ob das Molekularvolumen des ungelösten oder des in einem beliebigen organischen Lösungsmittel gelösten Stoffes bestimmt wird. Dies ist besonders wichtig für die Molekulargewichtsbestimmung — fester — Stoffe<sup>1)</sup>, die somit nur in Lösung untersucht zu werden brauchen. Der geringe Einfluss des Lösungsmittels ist gegenüber dem grossen Werthe des mol. Covolumens von 25.9 Einheiten bei  $15^{\circ}$  zu vernachlässigen.

Weitere physikalische Eigenschaften des Acetessigesters stehen gleichfalls im Einklang mit den hier entwickelten Ansichten.

So veröffentlichte Brühl<sup>2)</sup> die folgenden Werthe der Molekularrefraction (Lorenz-Lorentzsche Formel für Acetessigester:

	H <sub>a</sub>	N <sub>a</sub>
Beobachtet	31.89	31.99
Berechnet für die Ketoform	31.53	31.78
»     »     Enolform	32.55	32.72

Man erkennt, dass diese Werthe im besten Einklang stehen mit der Annahme, dass der gewöhnliche Acetessigester grösstentheils aus Ketoester, zum geringen Theil aus dem Oxycrotonsäureester besteht.

Die Molekularrotation<sup>3)</sup> würde nur für eine sehr geringe Beimengung von Enolester sprechen, dagegen wird aus dem nicht unbedeutlichen elektrischen Leitvermögen des Esters mit Recht von Nef<sup>4)</sup> auf das Vorhandensein von Enolester geschlossen. Auch die stark

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1029. 1896.

<sup>2)</sup> Brühl, diese Berichte 25, 369.

<sup>3)</sup> Claisen, diese Berichte 25, 1779 und Perkin, Journ. Chem. Soc. 61, 800.

<sup>4)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 266, 52 u. f. und Guinchant, Compt. rend. 120, 1220.

acide Natur des Esters ist am besten im Sinne obiger Hypothese zu deuten.

Dass vor allem aber das chemische Verhalten des Esters mit den hier entwickelten Ansichten im Einklang steht, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden. In dieser Hypothese gelangen die widersprechenden Meinungen von Frankland und Duppa einerseits, Geuther und Nef andererseits zum Ausgleich. Man hatte beiderseits Unrecht und beiderseits Recht.

Künftig wird man wissen, in welchen Lösungsmitteln, in welchen Verdünnungen, bei welchen Temperaturen man den Ester reagiren lassen muss, damit derselbe vorzugsweise als Enol- oder als Ketoester reagirt.

Namentlich hinsichtlich des vergleichenden Einflusses der Lösungsmittel auf charakteristische Vorgänge werden sich in Zukunft dankbare Aufgaben für den Chemiker ergeben.

Es musste nun noch interessiren, die eine oder andere Form der beiden Ester im Stadium der Reinheit zu erhalten. Um dies Ziel zu erreichen, wurde der Einfluss der Temperatur näher studirt.

Eine mit Eisenchlorid versetzte Probe des Acetessigesters wurde in zwei Röhrchen vertheilt; die eine Hälfte zum Sieden erhitzt, die andere in Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Es zeigte sich, dass die erhitzte Probe eine dunklere, die abgekühlte Probe eine hellere Färbung annahm.

Kühlte man jetzt die vorher erhitzte Probe ab und erhielt die vorher abgekühlte, so zeigte sich eine Umkehr der Farbintensitäten; ein Beweis, wie locker der Zusammenhalt der betreffenden Eisenverbindung ist.

Die Erhöhung der Temperatur wirkt daher enolisirend, die Erniedrigung derselben ketisirend, ebenso wie bei den Formylphenylessigestern, obwohl wegen des conträren Einflusses der Lösungsmittel das Umgekehrte<sup>1)</sup> erwartet wurde.

Hier nach schien es möglich, dass bei sehr niedrigen Temperaturen der reine Ketoester erhalten werden könnte.

In der That zeigte in einem Gemisch von Kohlensäure und Aether sowohl der flüssige wie krystallirte Ester sowie auch dessen methylalkoholische wie äthylalkoholische Lösungen keine Spur von Färbung mit Eisenchlorid.

Bei diesen niederen Temperaturen besteht daher nur die reine Ketoform des Acetessigesters. Mit zunehmender

---

<sup>1)</sup> In anderen Fällen wirkt Erhöhung der Temperatur ketisirend, vergl. Brühl, Ann. d. Chem. 291, 222; Wislicenus, ibid. 291, 156 und Perkin, Journ. Chem. Soc. 61, 835.

Erwärmung an der Luft werden die farblosen Flüssigkeiten allmählich tiefrot.

Der Einwand, dass bei solch niederen Temperaturen ein Ausbleiben von Reactionen ähnlich den von Raoul Pictet beobachteten Fällen, nicht auffallen könne, wird entkräftet durch den Umstand, dass ein bei gewöhnlicher Temperatur roth gefärbter Eisenchloridacetessigerester bezw. dessen Lösung ganz wesentlich entfärbt wird, sobald man die Flüssigkeit in Aether-Kohlensäure eintaucht.

Der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Acetessigesters wurde in Ermangelung eines Alkoholthermometers nicht bestimmt; der Ester krystallisierte in sehr schönen kugelförmigen Warzen.

Es ist nun gewiss wünschenswerth, die hier vorliegenden Untersuchungen auf andere Fälle von Tautomerie auszudehnen, und ich darf die Hoffnung beginnen, dass ich in diesem Bestreben durch andere Fachgenossen unterstützt werde.

Die sogenannte Tautomerie entpuppt sich immer mehr als eine besondere Art von Isomerie, bei welcher es sich um einen von äusseren Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Concentration) sehr beeinflussten Gleichgewichtszustand zweier sehr leicht in einander umwandelbaren Isomeren handelt.

Sehr wahrscheinlich ist mir die Existenz zweier Blausäuren HCN und CNH, beide mit dreierthalbigem Stickstoff. Die Untersuchungen von Nef sprechen sehr dafür, dass letztere Form namentlich bei niederen Temperaturen die beständigere ist.

Besonders interessante Aufschlüsse lässt auch das Studium der Phenole und gewisser aromatischer Oxysäuren erwarten; nach dieser Richtung gedenke ich noch einige, besonders volumetrische Untersuchungen anzustellen; ich erinnere u. A. an meine bereits früher<sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht über die Constitution der Salicylsäure.

Meine vorläufigen Versuche sprechen durchaus für die Existenz der Salicylsäuren.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

---

<sup>1)</sup> J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 64 (1895).