

erst bei weiterer Abkühlung erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von unverändertem Phenanthren.

Ich theile diese Beobachtung mit, da ich in letzter Zeit selbst Gelegenheit gehabt habe, mich von der leichten und bequemen Ausführbarkeit dieser Trennungsmethode zu überzeugen, indem ich aus einem sogenannten gereinigten Anthracen, welches beiläufig gesagt 50—60 pCt. Phenanthren enthielt, auf diese Weise circa 3 Pfd. dieses Kohlenwasserstoffs isolirt habe, und zwar von solcher Reinheit, dass derselbe nach einmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol schon den Schmelzpunkt 98—99° besass.

Halle, im Januar 1874.

68. Alex. Naumann: Ueber den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Eine vergleichende Betrachtung sauerstoffhaltiger metamerer Verbindungen führt zu folgender Erkenntnifs:

Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Structur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür ausreichende Belege:

Normale Alkohole:		Siedepunkt
$C_4 H_{10} O$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{ }{\underset{ }{OH}} \cdot CH_2$, normaler primärer Butylalkohol	116°
	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{ }{\underset{ }{OH}} \cdot CH \cdot CH_3$, normaler secundärer Butylalkohol	99°
$C_5 H_{12} O$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{ }{\underset{ }{OH}} \cdot CH_2$, normaler primärer Amylalkohol	137°
	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{ }{\underset{ }{OH}} \cdot CH \cdot CH_3$, normaler secundärer Amylalkohol, Methylpropylcarbinol	120 — 123°
$C_6 H_{14} O$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{ }{\underset{ }{OH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2$, normaler primärer Hexylalkohol	150 — 156.6°
	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{ }{\underset{ }{OH}} \cdot CH \cdot CH_3$, normaler secundärer Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol	140 — 142°

Isoalkohole:	Siedepunkt
$\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \\ \text{OH} \end{array} \right\}$	<p>Gährungsamylalkohol 128 — 132°</p> <p>Methylpseudopropylcarbinol 104 — 108°</p> <p>Dimethyläthylcarbinol 98.5 — 102°</p>

Gemischte normale Aether:

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	<p>Methylpropyläther 49 — 52°</p> <p>Diäthyläther 35.5°</p> <p>Aethylbutyläther 91.7°</p> <p>Dipropyläther 85 — 86°</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Gemischte Isoäther:

$\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	<p>Methyloamyläther 92°</p> <p>Aethylisobutyläther 78 — 80°</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Zusammengesetzte Aether:		Siedepunkt
C ₅ H ₁₀ O ₂	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Essigsäure-Propyläther 101.98 ^o
	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Propionsäure-Aethyläther 98.80 ^o
C ₆ H ₁₂ O ₂	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Essigsäure-Butyläther 124.30 ^o
	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Propionsäure-Propyläther 122.44 ^o
	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Buttersäure-Aethyläther 121.07 ^o
C ₇ H ₁₄ O ₂	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Propionsäure-Butyläther 145.99 ^o
	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	Buttersäure-Propyläther 143.42 ^o

Die zunächst stehenden Gruppen von zusammengesetzten Aethern würde ich wegen der geringen Siedepunktunterschiede nicht als beweisende Beispiele mit aufgeführt haben, wenn nicht die betreffenden Siedepunkte von dem nämlichen Beobachter (E. Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 1872, 162, 39) mit grosser Sorgfalt und mit dem nämlichen Apparat bestimmt worden wären. Auffallen könnte das Verhältniss der Siedepunkte von Propionsäure-Propyläther und Buttersäure-Methyläther, da in ersterem das eine Sauerstoffatom, welches zweiseitig von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden wird, die Mitte der Kette bildet. Die Vergleichung des Propionsäure-Butyläthers mit dem Buttersäure-Propyläther lehrt aber, dass bei gleicher Stellung des an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoffatoms der Einfluss des Hereinrückens des an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms ein verhältnissmässig bedeutender sein und somit in den ersterwähnten Beispielen die Wirkung des Herausrückens des zweiseitig gebundenen Sauerstoffatoms überwiegen kann.

Der Grund der eingangs ausgesprochenen und in den vorstehenden Beispielen veranschaulichten Regelmässigkeit lässt sich darin finden, dass bei der Gruppierung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen um so mehr die gleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, die Sauerstoffatome des einen zu den Sauerstoffatomen des anderen und die Kohlenstoffatome des einen zu den Kohlenstoffatomen des anderen, in grössere Annäherung kommen, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte hin gestellt ist. Dagegen bedingt die Stellung des Sauerstoffs nach aussen hin eine häufigere wechselseitige Berührung der ungleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, der Kohlenstoffatome des einen Gasmoleküls mit dem Sauerstoff des anderen und umgekehrt. Dabei hätte man zur näheren Erklärung anzunehmen, dass die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihren gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmolekül zur Folge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome.

Giessen, 15. Februar 1874.