

207. Ernst Beckmann: Ueber das Moleculargewicht der Oxime.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer kürzlich gemachten Mittheilung¹⁾ habe ich für eine Anzahl Oxime gezeigt, dass dieselben in Benzollösung ein höheres Moleculargewicht aufweisen, als ihnen bislang beigelegt wird.

Um Missdeutungen vorzubeugen — Hr. Professor V. Meyer hat bereits eine Entgegnung in nächste Aussicht gestellt²⁾ — möchte ich betonen, dass die gewonnenen Resultate sich nur auf die in Benzol gelösten Oxime beziehen.

In Eisessig werden Gefrierpunkterniedrigungen erhalten, welche z. B. für Acetoxim sowie auch Benzaloxim zu den seitherigen Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH}$ führen.³⁾

Ebenso scheinen die Dampfdruckerniedrigungen der ätherischen Lösungen den gebräuchlichen Molecularformeln zu entsprechen.

Diese scheinbaren Widersprüche müssen wohl darauf beruhen, dass inmitten verschiedener Lösungsmittel die Molecularverhältnisse andere werden können.

Benzol und Wasser als ungeeignet zur Ermittlung des Moleculargewichts einer Anzahl von Verbindungen zu bezeichnen, wie es Hr. Dr. Auwers⁴⁾ auf Grund Raoult'scher Angaben thut, erscheint nach den Auseinandersetzungen van t'Hoff's⁵⁾ insoweit nicht mehr angängig, als die thermodynamischen Grundlagen der Methode für jedes Lösungsmittel dieselben sind.

Man darf sich hiernach nicht damit begnügen, nach dem Vorgange Raoult's⁶⁾ für dasselbe Lösungsmittel verschiedene Constanten einzuführen, um mit den bisherigen Ansichten übereinstimmende Moleculargewichte zu erzielen, sondern hat Grund, eine Aenderung des Molecularzustandes unter wechselnden Bedingungen anzunehmen.

Sei es, dass verschieden weit vorgeschrittene Dissociationen, sei es, dass Verbindungen mit dem Lösungsmittel vorliegen, jedenfalls

¹⁾ Diese Berichte XXI, 766.

²⁾ Ebendasselbst XXI, 814, Anm.

³⁾ Auch Isobenzaloxim, dessen Untersuchung ich mir vorbehalte, erscheint alsdann monomolecular.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 701.

⁵⁾ Zeitschr. für physik. Chem. I, 496.

⁶⁾ Annales d. Chimie et de Physique, Ser. VI, T. 8.

sind auch die anormalen Moleculargewichte für die Charakterisirung von Körpern und Körperklassen von wesentlichem Interesse.

Die Versuche über den fraglichen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen; auch die bereits mitgetheilten sollen nur als vorläufige gelten.

Leipzig. Zweites chemisches Laboratorium.

208. C. Liebermann und G. Jellinek: Ueber die Aether der Oxyanthrachinone.

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. Liebermann).

Aus der von dem Einen von uns und v. Kostanecki entwickelten Theorie¹⁾, nach welcher nur solche Oxyanthrachinone Beizen färben, welche zwei freie Hydroxyle in Alizarinstellung²⁾ besitzen, ergibt sich ohne Weiteres die Schlussfolgerung, dass sämtliche Aether der Mono- und der Dioxyanthrachinone — auch die sauren Aether der letzteren — Beizen nicht anfärben dürfen. Für die Trioxanthrachinone folgt aus denselben Gesichtspunkten, dass deren Tri- und Dialkyläther nicht färben sollen, während die Monoäther theils nicht färbende, theils färbende, letzteres aber nur dann sein können, wenn keines der Alizarinhydroxyle ätherificirt ist. Um diese Schlussfolgerungen und damit die Theorie an neuen Thatsachen zu prüfen, haben wir zahlreiche der noch vielfach unbekanntem Aether der Anthrachinonfarbstoffe dargestellt. Die Versuche bestätigten durchweg die Voraussetzung. Die neutralen Aether des Anthrapurpurins, Flavopurpurins und Anthragallols konnten wir allerdings überhaupt nicht darstellen; für ihre Bildung besteht offenbar eine besondere Schwierigkeit, die auch Schunck und Römer bereits beim Alizarin bemerkt haben³⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

²⁾ Möglicherweise auch in $\beta\beta$ -Stellung (vergl. l. c.).

³⁾ Ob der Annalen 240 S. 248 beiläufig von mir erwähnte Alizarindiäthyläther wirklich diese Verbindung oder nicht etwa doch der Monoäther gewesen ist, kann ich hiernach nicht absolut sicher behaupten. Ich schloss auf den Diäther aus der anscheinenden Unlöslichkeit der Substanz in Alkali, ohne damals schon die grosse Schwerlöslichkeit auch vieler der sauren Aether in diesem Mittel zu kennen. Jedenfalls habe ich bei erneuten Versuchen den Alizarindiäthyläther darzustellen, nicht wieder diesen, sondern nur den Monoäther erhalten.