Oxim vom Schmelzpunkt 140° verwandelt, welches auch hier sogleich in reinem Zustande gewonnen wird.

Man kann daher mit Bestimmtheit behaupten, dass unter den Bedingungen, die beim Benzil zur Entstehung isomerer Oxime führen, aus dem Benzophenon nur ein Oxim gebildet wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

114. F. Quincke: Ueber das Aluminiummethyl.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Louïse und Roux haben nach Versuchen über die Dampfdichten des Aluminiumäthyls 1) und -methyls 2) auf die Existenz von Molekülen der Formel Al₂(C₂H₅)₆ und Al₂(CH₃)₆ geschlossen; die Depression, welche der Erstarrungspunkt einer Aethylenbromidlösung 3) durch Zusatz der Alkylverbindungen des Aluminiums erlitt, schien ihnen dieselbe Molecularformel anzudeuten, doch ist der aus letzteren Versuchen von ihnen gezogene Schluss bereits von Ostwald 4) zurückgewiesen worden.

Das Resultat von Louïse's und Roux's Versuchen steht im Widerspruch mit älteren Beobachtungen von Buckton und Odling 5), die sowohl für die Methyl- wie für die Aethylverbindung Werthe fanden, welche zwischen den für die Formeln Al₂R₆ und AlR₃ berechneten Dampfdichten lagen. Zur gleichen Zeit mit Louïse und Roux hatte nach einer in diesen Berichten veröffentlichten Notiz 6) Hr. Grünewald auf V. Meyer's Anregung Versuche über die Dampfdichte des Aluminiummethyls begonnen. Da Hr. Grünewald durch Uebernahme einer Stellung in der Technik an der Durchführung derselben verhindert wurde, so habe ich sie auf Wunsch von Hrn. Geheimrath V. Meyer übernommen und will hier kurz die Resultate der Untersuchung mittheilen, indem ich bezüglich der Einzelheiten auf eine ausführlichere, demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinende Abhandlung verweise.

¹⁾ Roux und Louïse, compt. rend. 106, 73. 1888.

²⁾ Louise und Roux, compt. rend. 106, 602. 1888.

³⁾ Louise und Roux, compt. rend. 107, 600. 1888.

⁴⁾ Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. III, 47. 1889.

⁵⁾ Buckton und Odling, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 112. 1865/66.

⁶⁾ Grünewald und V. Meyer, diese Berichte XXI, 701. 1888.

Das benutzte Aluminiummethyl siedete constant bei 127 – 129 ^o (uncorr.), erstarrte in der Kälte zu prachtvollen, grossen Tafeln und war, wie die Analyse zeigte, völlig rein. Die Aluminiumbestimmung ergab einen Gehalt von 37.36 pCt. Metall (berechnet 37.58 für Al(CH₃)₃.)

Die Dampfdichten wurden nach V. Meyer's Verfahren in dem von V. Meyer und Grünewald 1) angegebenen, mit Wasserstoff gefüllten Apparate angestellt. Hr. Grünewald hatte durch eine Reihe von Versuchen ein allmähliches Sinken der Dampfdichte von 147 bis 340° festgestellt. Es handelte sich also darum, ob nach dem Gasverdrängungsverfahren bei einer nur wenige Grade über dem Siedepunkte liegenden Temperatur der Formel Al2(CH3)6 entsprechende und constant bleibende Werthe constatirt werden konnten. Wurden selbst so schon kleinere Werthe, als sie diesem Schema entsprechen, gefunden, so war damit die Formel Al2(CH3)6 ausgeschlossen. Die Versuche wurden daher alle im Xyloldampfe, also nur etwa 100 über dem Siedepunkte des Aluminiummethyls, angestellt. Eine Serie von 10 hintereinander ausgeführten Versuchen ergab im Mittel den Werth 3.924, welcher zwischen 4.983 und 2.491, den für Al₂(CH₃)₆ und Al(CH₃)₃ berechneten Werthen, liegt, und es ist also schon 100 über dem Siedepunkte die Dichte um 20 pCt. kleiner, als dem Werthe Al₂(CH₃)₆ entspricht. Werth dem von Buckton und Odling bei 1620 gefundenen von 3.9 nahesteht, mag an dem bei meinen Versuchen bedingten Einflusse des verdünnenden Wasserstoffes liegen. Bei noch unter 140° liegender Temperatur können natürlich dem theoretischen Werthe von Al₂(CH₃)₆ entsprechende Zahlen zufällig gefunden werden, ohne aber bei dem noch unvollkommen vergasten Körper beweisend zu sein.

Die Versuche ergaben also keine Bestätigung der Resultate von Louïse und Roux; sie sprechen vielmehr in entschiedener Weise gegen die Existenz von Gasmolekülen der Form Al₂(CH₃)₆, und das Aluminiummethyl ist durch die Formel:

$$Al \stackrel{CH_3}{\leftarrow}_{CH_3}^{CH_3}$$

zu bezeichnen.

Bei höherer Temperatur zu arbeiten, um die Existenz von Molekülen der letzten Art direct feetzustellen, erschien zwecklos, da oeim Erhitzen die Dichte stetig sinkt; der für Al(CH₃)₃ berechnete Werth kann so freilich erzielt werden, ohne dass indessen dies die genannte

Grünewald und V. Meyer, diese Berichte XXI, 688. 1888.

Formel beweist; die Dichte wird, ohne innerhalb weiterer Grenzen stationär zu bleiben, immer kleiner, da die Substanz, nachdem der genannte Werth erreicht worden ist, unter Abscheidung von Aluminium und Entwickelung permanenter Gase zersetzt wird.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

115. H. C. Fehrlin: Zur Kenntniss der Bidesyle.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um über die Constitution der beiden im hiesigen Laboratorium von Knoevenagel¹) dargestellten Bidesyle

 C_6H_5 C_6H_5 CO CO CH-CH C_6H_5 C_6H_5 ,

deren Verschiedenheit derjenigen der Weinsäuren und Hydrobenzoïne analog ist, Aufklärung zu erhalten, begann J. C. Garrett eine Untersuchung²), die ich, nach dessen Weggang von hier, auf Wunsch von Hrn. Geh.-Rath V. Meyer vervollständigte.

In Bezug auf die Bidesyle habe ich gefunden, dass auch das von Knoevenagel als unlöslich bezeichnete Bidesyl vom F.-P. 254—255° bei zweistündigem Kochen mit viel Alkohol löslich ist und dann den F.-P. 260—261° zeigt.

Sowohl Isobidesyl und Bidesyl für sich, als auch das Gemenge derselben geben mit concentrirter Schwefelsäure schön grasgrüne Lösungen, die allmählich dunkelgrün werden und schliesslich in braun übergehen. — Das von Garrett aus den beiden Bidesylen mit Ammoniak erhaltene Tetraphenylpyrrol erhielt ich, wie er, in Nadeln vom F.-P. 211—212°, zuweilen auch in großen farblosen Blättern vom gleichen Schmelzpunkt, die schon beim Liegen an der Luft ihre Krystallform verloren und zu einem weissen Pulver zerfielen.

Da dem so erhaltenen Producte nach den Analysen von Garrett die procentische Zusammensetzung eines Tetraphenylpyrrols zukommt, so handelte es sich nun darum, dasselbe durch ein genaueres Studium auch als solches zu charakterisiren. Zu diesem Zweck stellte ich einige Derivate dar, die jetzt kurz beschrieben werden sollen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1355.

Diese Berichte XXI, 3107.