

Die in jeder Columne stehenden Oxyde bilden mit Metaphosphorsäure Phosphorsäuresalze, deren Zusammensetzung von der oben stehenden Formel der entsprechenden Säure angegeben wird.

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

195. Richard Anschütz: Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung in ihrer Anwendung zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. von Dechend.)

In der Einleitung zu einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung¹⁾ von K. Auwers und Victor Meyer: »Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime« finden sich einige theilweise gegen mich persönlich gerichtete Bemerkungen, von denen ich eine für zweckmässig halte, genauer zu erörtern.

Zunächst theilt Victor Meyer mit, dass ihm bei seiner Erklärung der Benzildioximisomerie von verschiedenen Seiten Zustimmung zu Theil geworden sei. Dann fährt er weiter fort: »Aber auch an Opposition hat es nicht gefehlt, die sich freilich weniger in wissenschaftlich begründetem Widerspruche als in einem gewissen zähen Widerstreben, das gewonnene Neue anzuerkennen äusserte.« Da ich im nächsten Satz als einer der Träger der Opposition namentlich aufgeführt bin, dem hier der Vorwurf gemacht wird, dass sein Widerspruch wissenschaftlich nicht begründet sei, so will ich im Nachfolgenden zeigen, dass dieser Vorwurf mir gegenüber der Berechtigung entbehrt.

Wenn es sich um die Erklärung der Ursachen der Isomerie zweier oder mehr Substanzen von gleicher procentischer Zusammensetzung handelt, so besteht der erste Theil der Aufgabe des Chemikers darin, wo möglich den Beweis zu liefern, dass die betreffenden Substanzen das gleiche Moleculargewicht haben.

Daran schliesst sich der zweite Theil der Aufgabe: zu ermitteln, wie die isomeren Substanzen constituirt sind. Die Lösung dieses Theiles der Gesamtaufgabe wird bei den organischen Substanzen, um mich im Vorübergehen eines Victor Meyer'schen Ausdrucks

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3510.

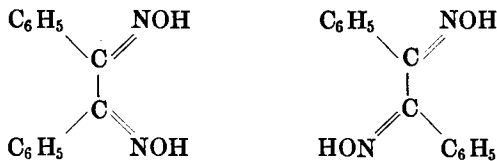
zu bedienen, auf Grund der »üblichen vier Valenzstriche« unternommen, d. h. auf Grund der Valenztheorie von Aug. Kekulé.

Die Kekulé'sche Valenztheorie bildet auch die Grundlage, auf der sich die Theorie von van't Hoff-Le Bel und J. Wislicenus über die räumliche Lagerung der Atome aufbaut.

Von dem Resultat der chemischen Untersuchung hängt es alsdann ab, ob man sich, unter Voraussetzung der Gleichheit des Moleculargewichts, mit structurchemischen Formeln begnügen kann, oder ob man zu einer stereochemischen Formulirung der in Frage stehenden Isomerieverhältnisse schreiten will.

Untersuchen wir nun, in wie weit Victor Meyer bei der Beantwortung der Frage nach der Ursache der Isomerie der Benzildioxime den ersten Theil seiner Aufgabe gelöst, d. h. den Nachweis erbracht hat, dass die Moleculargröße der beiden Benzildioxime dieselbe ist. Wir lassen zunächst Victor Meyer selbst das Wort nehmen. Derselbe spricht sich in seiner Abhandlung¹⁾: »Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung«, nach einer Bemerkung über die »unzweifelhaft gleiche Structur (im Sinne der bisherigen Theorie)« der beiden Benzildioxime folgendermaassen aus: »Da diesem Ergebnisse insofern eine ungewöhnliche Tragweite zukommt, als es zu einer Modification der van't Hoff-Wislicenus'schen Theorie zwingt, so musste uns natürlich daran gelegen sein, jeden möglichen Einwand, der etwa gegen die oben aufgestellten Structurformeln erhoben werden konnte, zu prüfen.

Diese stereochemischen Structurformeln sind die folgenden:



Ein solcher (Einwand) blieb, da die Verbindungen nicht flüchtig sind, trotz unsrer zahlreichen, rein chemischen Versuche, die die Structurgleichheit beweisen, immer noch in der Annahme möglich, dass die Verbindungen polymer seien« u. s. w. »Wir mussten daher den höchsten Werth darauf legen, die Moleculargrößen der untersuchten Verbindungen festzustellen, und unser Augenmerk richtete sich daher auf die 1883 und in den folgenden Jahren von Raoult veröffentlichte Methode« u. s. w. Hierauf folgt die Mittheilung der Resultate, die K. Auwers bei der Bestimmung des Moleculargewichts von Naphtalin, Pikrinsäure, Acetanilid, Benzil und den Acetylverbindungen der isomeren Benzildioxime nach der Raoult'schen Methode erhalten hatte. Für

¹⁾ Diese Berichte XXI, 537.

alle genannten Substanzen auch für die beiden isomeren Benzildioxime hatten die Versuche recht gut auf die einfachen Formeln stimmende Werthe ergeben. Victor Meyer zog aus diesen Resultaten den folgenden Schluss:

»Die Identität der Moleculargrösse beider Verbindungen konnte somit sicher erwiesen werden.«

Ich fasse das Gesagte zusammen:

1. Victor Meyer legte den »höchsten Werth« darauf, die Moleculargrösse der beiden isomeren Benzildioxime festzustellen.

2. Er hielt dazu die Raoult'sche Methode für geeignet.

3. Er hielt den Nachweis der Identität der Moleculargrösse für erbracht, da die Raoult'sche Methode für beide Benzildioxime die gleichen auf die einfache Formel stimmenden Werthe ergab.

Die Beweisführung hatte nur eine schwache Stelle. Zu meinem Befremden war unter den zur Prüfung der Brauchbarkeit der Raoult'schen Methode angewendeten Substanzen: Naphtalin, Pikrinsäure, Acetanilid und Benzil keine organische Verbindung, deren Molekül man einen besonderen Grund hat im festen Aggregatzustand als aus zwei oder mehr einfacheren Molekülen zusammengesetzt anzusehen. Als die ersten Mittheilungen von Victor Meyer über die Benzildioxime erschienen, hatte ich gerade aus äquimolekularen Mengen der beiden monosymmetrischen, bei 103° schmelzenden Dimethyläther der Diacetyllinks- und der Diacetylrechtsweinsäure den bei 86° schmelzenden, rhombischen Diacetyltraubensäuredimethyläther synthetisch dargestellt. Ich beschloss sofort die Raoult'sche Methode auf diese Substanzen anzuwenden und so die Beobachtungen von Auwers durch die Bestimmung des Moleculargewichts des Diacetyltraubensäuredimethyläthers, eines unzweifelhaft polymeren Körpers, zu ergänzen.

Die von meinem Collegen Hrn. Dr. Pulfrich auf meine Bitte ausgeführten Bestimmungen zeigten, dass der Diacetyltraubensäuredimethyläther nach der Raoult'schen Methode auf die einfache, statt auf die doppelte Formel stimmende Werthe ergab. Offen gestanden kam mir dieses Resultat unerwartet, aber es liess nicht im Zweifel darüber, dass uns die Raoult'sche Methode bei der Entscheidung ob Isomerie oder Polymerie möglicherweise im Stich lässt.

Nach den oben mitgetheilten Aeusserungen von Victor Meyer hielt derselbe die Annahme einer Polymerie bei den Benzildioximen vor der Bestimmung der Moleculargewichte ihrer Acetylverbindungen nach der Methode von Raoult nicht für ausgeschlossen. Sobald folglich gefunden wurde, dass die Raoult'sche Methode bei einer polymeren Substanz, wie dem Diacetyltraubensäuredimethyläther auf das einfache Moleculargewicht stimmende Werthe ergab, war die Unsicherheit der ersten Grundlage für Victor Meyer's Benzildioximbetrachtungen erwiesen.

Neuerdings haben Victor Meyer und K. Auwers¹⁾ bei der Weiterführung ihrer wichtigen Untersuchungen ein drittes, das γ -Benzildioxim entdeckt und gezeigt, dass die Acetylverbindung auch dieses Dioxims, nach Raoult's Methode geprüft, auf das einfache Moleculargewicht stimmende Werthe ergab. Die beiden Forscher knüpften an die Mittheilung dieses Resultates die Bemerkung: »Die gefundenen Werthe weisen deutlich auf das einfache Moleculargewicht hin und schliessen die Annahme einer Polymerie völlig aus.« Meiner Meinung nach sollte der Schluss dieses Satzes lauten: »und schliessen die Annahme einer Polymerie »nicht« völlig aus.«

In wie weit es Victor Meyer gelungen ist, den zweiten Theil seiner Aufgabe zu lösen, also den Nachweis der Structurgleichheit der Benzildioxime zu erbringen, darüber habe ich mich früher nicht ausgesprochen und beabsichtige auch nicht es für den Augenblick zu thun. Aber wer wollte es, gegenüber den Erfahrungen von Beckmann, sowie von Behrend und Leuchs²⁾ über die Neigung der Oxime zu intramolecularen Atomverschiebungen, dem ruhigen Beobachter verübeln, wenn er der Meinung ist, die Wissenschaft könne unter Umständen durch ein bischen Skepticismus mehr gefördert werden als durch »ein gut Theil Enthusiasmus.«

Man braucht sich deshalb noch nicht gerade ängstlich an das Veraltete zu klammern.

Bonn, den 27. März 1889.

196. Felix Klingemann: Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Acetylcitronensäureanhydrid.

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

Schon vor einigen Jahren erhielt ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Citronensäure ein der Formel $C_8H_8O_7$ entsprechendes Anhydrid der Acetylcitronensäure, das ich zur Zeit in meiner Doctor-dissertation³⁾ kurz beschrieben habe. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers jetzt besonders deshalb wieder aufgenommen, weil er mir ein günstiges Ausgangsmaterial zur Darstellung der Anilide der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 717.

²⁾ Diese Berichte XXII, 617.

³⁾ Bonn, 1887.