

Es wird nun unsere nächste Aufgabe sein, noch weitere, eingehende, experimentelle Untersuchungen zur Charakterisirung der Estersäure und der Dicarbonsäure anzustellen. Das Studium dieser Orthoäthoxyl- α -pyridonverbindungen bietet an und für sich schon ein besonderes Interesse, da es zur Erweiterung der Kenntniss der noch wenig bekannten Klasse der Dioxypyridine einigen Beitrag zu liefern verspricht.

Ferner hoffen wir durch Einwirkungsversuche mit primären Basen, namentlich Anilin und Methylamin, auf den Aethoxyl- α -pyrondicarbonsäureester und durch die mögliche Aussicht, hier die ersten Reactionsproducte isoliren zu können, einen näheren Aufschluss — wie das z. B. auch v. Pechmann¹⁾ bei der Cumalinsäure gelungen ist — über die Art und Weise des Condensationsvorganges mit Ammoniak zu erlangen.

Ausserdem gedenken wir auch das Studium der alkylsubstituirtten Dicarboxylglutaconsäureester²⁾ wieder aufzunehmen und besonders das Verhalten der Substitutionsproducte in der Wärme zu prüfen.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.

279. E. Paternò: Ueber die durch die Alkohole hervorbrachte moleculare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols.

(Eingegangen am 8. Mai.)

In einer früheren Mittheilung³⁾ habe ich gezeigt, dass die Regel von Raoult, welche aussagt, dass die die Hydroxylgruppe enthaltenden organischen Verbindungen, wie Phenole, Alkohole, Säuren, im Gefrierpunkte des Benzols eine moleculare Erniedrigung halb so gross, als die normale, hervorbringen, sich nicht auf die Substitutionsproducte des Phenols und auf seine Homologen erstreckt. Ich veröffentliche jetzt die Zusammenfassung der mit den Alkoholen erhaltenen Resultate. Raoult⁴⁾ hatte für die moleculare Erniedrigung im Benzol die folgenden Zahlen erhalten:

Methylalkohol	25.2
Aethylalkohol	28.2
Butylalkohol	43.2
Amylalkohol	39.7

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2396.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 258.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3178.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 6^{me} série t. II, p. 76.

Meine Untersuchung hat sich auf die folgenden Verbindungen erstreckt: Aethylalkohol, Chlorhydrin des Glycols oder Monochloräthylalkohol, Isopropylalkohol, Dichlorhydrin oder Dichlorpropylalkohol und Epichlorhydrin; ferner Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol, Caprylalkohol, Cetylalkohol und endlich Benzylalkohol.

Zahlreich sind die angestellten Versuche, doch will ich mich hier darauf beschränken, die hauptsächlichsten Resultate anzuführen, die sich folgendermaassen zusammenfassen lassen:

	Substanz in 100 Th. Benzol	Gefrierpunkts- erniedrigung	Moleculare Erniedrigung
Aethylalkohol	1.2—16.4	1.03°—3.41°	36.9— 9.5
Monochlorhydrin	1.3— 6.6	0.80°—2.62°	48.2—31.7
Isopropylalkohol	0.9— 7.9	0.74°—2.47°	45.9—18.6
Dichlorhydrin	2.1—10.5	0.82°—3.04°	49.3—37.1
Epichlorhydrin	1.9— 8.0	1.07°—4.11°	51.0—47.3
Isobutylalkohol	1.3—10.1	0.73°—2.75°	42.1—20.0
Trimethylcarbinol	0.4— 9.8	0.25°—2.7°	48.1—20.0
Caprylalkohol	1.5—25.2	0.54°—3.97°	46.2—20.4
Cetylalkohol	1.3— 2.3	0.28°—0.43°	51 —44
Benzylalkohol	0.9—17.1	0.38°—3.75°	45.2—22.8

Aus diesen Versuchen kann man nach meiner Ansicht folgern, dass die Raoult'sche Regel für die Alkohole überhaupt nicht besteht, dass vielmehr die Alkohole für verdünnte Benzollösungen entweder normale oder sehr angenähert normale Erniedrigung bewirken; indessen folgen die Alkohole mit dem Wachsen der Concentration auch in relativ wenig ausgedehnten Temperaturgrenzen nicht mehr dem Fundamentalgesetz der Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols und der Quantität der gelösten Substanz; es ist wahr, dass sich der Erniedrigungscoefficient stets mit Aenderung der Concentration ändert, aber es genügt beispielsweise daran zu erinnern, dass sich der Erniedrigungscoefficient im Wasser für den Methylalkohol und die Weinsäure für Lösungen constant erhält, welche 2.93—9.22 der ersten Substanz und 5.26—16.63 der zweiten enthalten, und dass die moleculare Erniedrigung für das Epichlorhydrin, das kein Alkohol ist, selbst im Benzol von 51—47 für Aenderungen in der Concentration wechselt, welche beim Isopropylalkohol ein Fallen der molecularen Erniedrigung von etwa 46 auf 18 bewirken. Es genügt also diese und analoge Thatsachen in Betracht zu ziehen, um zu bemerken, dass die schnelle Verminderung des

Erniedrigungscoefficienten im Falle der Alkohole in Benzol eine Ursache haben muss, die man nicht dem allgemeinen Gang des Raoult'schen Gesetzes beimessen kann, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Variation so bedeutend ist, dass der Gang der Erscheinung auch keine merkbare Aenderung wird erleiden können, wenn man die Rechnung nach Arrhenius anstellt. Die Resultate, zu denen ich gelangt bin, sind wesentlich verschieden von denjenigen Raoult's und ich kann die Thatsache, dass Raoult für den molecularen Erniedrigungscoefficienten der Alkohole in Benzol Zahlen, die sich der Hälfte des normalen nähern, gefunden hat, nur durch die Annahme erklären, dass er seine Versuche nicht mit Lösungen verschiedener Concentration wiederholt, und dass es der Zufall gefügt hat, dass er gerade Lösungen, die zu solchen Resultaten führten, untersuchte.

Im Uebrigen habe ich in dieser kurzen Notiz nur auf die hauptsächlichsten der von mir erhaltenen Resultate hingewiesen, und ich glaube ihnen keine weiteren Betrachtungen anschliessen zu sollen, da ich in nicht allzu langer Frist eine eingehende Abhandlung folgen zu lassen gedenke, in welcher ich mit allen Einzelheiten die von mir angestellten Versuche mit den Phenolen, den Alkoholen, den Säuren und einigen Basen (Pyridin, Anilin, Toluidin, Coniin) beschreiben werde. Vorläufig will ich nur anführen, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten kann, dass, wenn man beim Studium des Raoult'schen Gesetzes Substanzen von anormalem Verhalten gefunden hat, diese Anormalität durchaus nicht in dem von Raoult angegebenen Sinne verläuft, dass für jedes Lösungsmittel zwei Erniedrigungscoefficienten, von denen der eine etwa die Hälfte des andern beträgt, bestehen, sondern dass die Anormalität auf einer Entfernung vom Gesetze beruht, und ich habe Gründe anzunehmen, dass man in vielen Fällen, in denen man beim Arbeiten mit Lösungen verschiedener Concentration Anomalien beobachtet (wo diese nicht derartig sind, dass sie zur Aenderung der angenommenen Moleculargewichte führen) im Erniedrigungscoefficienten Variationen derselben Ordnung finden wird, wie sie von mir für die Alkohole im Benzol gefunden worden sind. — Und in der That hat man auch für das Phenol, dessen moleculare Erniedrigung von Raoult gleich 32.4 (offenbar für wenig concentrirte Lösungen) gefunden worden war, im Erniedrigungscoefficienten eine grosse Veränderlichkeit und die moleculare Erniedrigung im Benzol für Lösungen, die 2.4—13 pCt. Carbonsäure enthalten, fällt von 27 bis auf etwa 18; ähnlich verhält sich Parakresol, dass in verdünnten Lösungen annähernd normale Zahlen liefert, mit einer Lösung von 9.7 pCt. aber eine moleculare Erniedrigung von etwa 29 giebt. Eine einzige wohl bestätigte Thatsache ist mit dieser meiner Annahme im Widerspruch, und diese bezieht sich

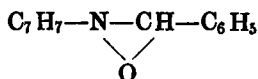
auf das Pyrrol¹⁾, das, während es analog dem Phenol in Benzol eine anormale moleculare Erniedrigung giebt, dann die andere Anomalie darbietet, moleculare Erniedrigungen zu liefern, die relativ sehr wenig für beträchtliche Veränderungen in der Concentration der Lösungen in Benzol variiren.

Palermo, im Mai 1889.

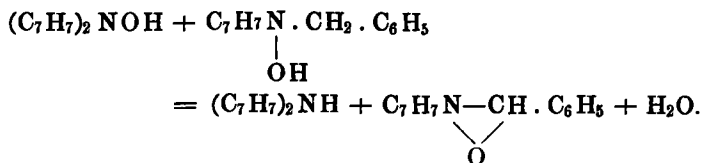
280. Robert Behrend: Ueber Alkylderivate
des Hydroxylamins. III.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Vor Kurzem habe ich in einer gemeinschaftlich mit Hrn. Karl Leuchs veröffentlichten Mittheilung²⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass dem Benzylisobenzaldoxim Beckmann's die Formel



zuzuerteilen sei. Eine neuerdings aufgefundene Bildungsweise der Verbindung dürfte dieser Ansicht eine weitere Stütze gewähren. Gelegentlich gewisser Versuche, bei welchen β -Dibenzylhydroxylamin bei Gegenwart von Benzylchlorid in alkalischer Lösung längere Zeit erhitzt wurde, konnte stets das Auftreten von Tribenzylamin, andererseits aber auch geringer Mengen von Benzylisobenzaldoxim beobachtet werden. Diese Thatsache liess die Vermuthung aufkommen, dass ein Theil des Dibenzylhydroxylamins auf einen weiteren Antheil oxydirend einwirken, dass sich der durch die folgende Gleichung veranschaulichte Vorgang abspielen möge:



¹⁾ Magnanini, Gazz. chim. XIX, 141 und Zeitschr. f. phys. Chem. III, 347.

²⁾ Diese Berichte XXII, 617.