

gelöste geringe Menge von Eisenoxydul und Oxydsalz schon thut Namentlich für Alkoholwiedergewinnung aus verschiedenen Rückständen ist das angegebene Mittel zur Verhinderung des StofSENS sehr zu empfehlen, da derlei gemengte Rückstände während des Kochens Pulver ausscheiden, die StofSEN in hohem Grade erzeugen und die Operation unangenehm, wenn nicht gefährlich machen.

Brünn, Laboratorium des k. k. technischen Instituts, den 30. April 1869.

75. H. Wichelhaus: Die Hypothesen über die Constitution des Benzols.

Kekulé hat in seinen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ zwei Hypothesen über die Constitution des Benzols aufgestellt*), von denen die eine sehr allgemein als wahrscheinlich angenommen worden ist.

Der mächtige Impuls, der in den theoretischen Entwicklungen jener Abhandlung lag, hat eine Fülle von Arbeiten hervorgerufen, deren Ergebnisse einerseits die Grundzüge der Kekulé'schen Anschauung immer wieder bestätigt haben, die andererseits vielleicht eine kleine Concession nöthig machen werden.

Zu den Grundzügen der in Rede stehenden Theorie gehört die in der Constitution des Benzols C_6H_6 begründete Möglichkeit von mindestens drei Isomerie-Fällen bei den Substitutionsproducten der allgemeinen Formel C_6H_4AB . Ich kann daher den Vorschlägen, die mein Freund, Hr. A. Ladenburg, in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 141) gemacht hat, nicht beistimmen.

Ladenburg hat mit den drei Zeichnungen (Fig. 2, 3 und 4) „nicht drei Formeln geben wollen, sondern nur eine einzige, die in verschiedenen Stellungen gezeichnet und so beziffert ist, daß die Uebereinstimmung klar hervortritt“**). Es ist also nur nöthig eine der Zeichnungen zu besprechen, und ich wähle die mittlere (Fig. 3) weil in derselben die Form des gezeichneten Körpers am leichtesten erkennbar ist.

Nach dieser Vorstellung ist das Benzol einem dreikantigen Prisma vergleichbar, an dessen sechs Ecken sich die wechselseitig, in durch die Kanten angedeuteter Weise, verbundenen sechs Gruppen CH befinden.

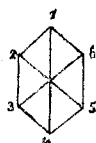
Nun ist aber in einem dreikantigen Prisma jede Ecke mit drei anderen durch die Kanten in völlig gleicher Weise, nämlich direct,

*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVII, S. 158 ff.

**) Privat-Mittheilung.

verbunden, und mit den beiden noch übrig bleibenden in ebenfalls nicht unterschiedener Weise indirect. Es giebt also nach dieser Anschauung nur zweierlei verschiedene Beziehungen der CH-Gruppen zu einander, und da die C-Atome untereinander in gleicher Weise verbunden angenommen werden — nämlich jedes mit drei anderen — so leitet sich aus dieser Hypothese die Möglichkeit von nicht mehr als zwei Isomerieen der allgemeinen Formel $C_6 H_4 A B$ ab.

Dasselbe gilt, wie mir scheint, von der schon früher von A. Claus vorgeschlagenen Formel des Benzols, welche die beistehende Figur wiedergiebt. Auch nach dieser Vorstellung giebt es nur einen Unterschied zwischen directer und indirecter Verbindung der an den Enden anzunehmenden CH-Gruppen, mithin nur zwei Isomerieen $C_6 H_4 A B$; 1:2 ist nicht nur = 1:6, sondern auch = 1:4; ferner 1:3 in keiner Weise verschieden von 1:5.



Diesen Vorschlägen gegenüber behält also die Kekulé'sche Hypothese eine überwiegende Wahrscheinlichkeit.

Doch muß man wohl Carius darin beistimmen, daß die von ihm festgestellten Thatsachen „eine Erweiterung oder weniger strenge Auffassung der Theorie“*) verlangen.

Das Verhalten der aus Benzol durch einfache Reactionen erhaltenen Phenakonsäure gegen Phosphorsuperchlorid, sowie des Chlorids der Säure gegen Wasser, lassen dieselbe als eine normale Tricarbonsäure $C_3 H_3 (CO.OH)_3$ erscheinen, und die Bildung einer solchen ist mit der bisher angenommenen Constitution des Benzols schwer in Einklang zu bringen.

Carius hat daher ebenfalls eine neue Formulierung des Benzols gemacht:



Dieselbe hat zunächst mit denen von Claus und von Ladenburg die Annahme gemein, daß im Benzol eine Anzahl Kohlenstoff-Atome mit je drei anderen in Verbindung stehen; andererseits nimmt Carius die drei oben geschriebenen CH-Gruppen nicht untereinander verbunden an, und tritt dadurch der Auffassung von Kolbe**) näher, welche letztere offenbar mehrere Deutungen zuläßt.

Mir scheint die Annahme eines oder zweier von drei Atomen Kohlenstoff gebildeten Ringe im Benzol zur Erklärung des Uebergangs in Phenakonsäure nicht nothwendig.

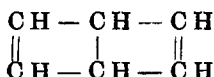
*) Ann. Chem. u. Pharm. CXVIX, S. 288.

**) Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe, Braunschweig bei Vieweg, 1869, S. 11.

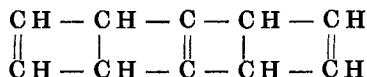
Wenn man sich die Polymerisirung des Acetylens, durch welche Benzol entsteht, schrittweise vor sich gegangen denkt, so kommt man zu folgender Constitutionsformel des letzteren Kohlenwasserstoffs, die wohl auch schon vorgeschlagen worden ist.

Durch Zusammentritt von zwei Molekülen Acetylen: $\begin{array}{c} \text{CH} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$ entsteht:

$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ || \quad || \\ \text{CH} - \text{CH} \end{array}$; dann durch Zutritt eines dritten Moleküls:



(Benzol); ferner durch Vereinigung von Benzol mit dem bisher unbekanntem C_4H_4 :



(Naphtalin) unter Austritt von Wasserstoff u. s. w.

Wenn in dem so constituirten Benzol die drei oberen CH-Gruppen zu drei Carboxylen oxydirt werden, die betreffenden Kohlenstoffatome also nur noch durch je eine Valenz mit den drei anderen in Verbindung bleiben, so müssen die letzteren nothwendig zu einem Ringe zusammentreten; man erhält also Phenakonsäure so constituirt, wie Carius annimmt, ohne daß der Rückschluss nothwendig wird, im Benzol sei bereits eine ringförmige Bindung dreier Kohlenstoffatome vorhanden.

Da bei dieser Constitution des Benzols noch doppelt und einfach gebundene Kohlenstoffatome angenommen werden, und die Möglichkeit von mindestens drei Isomerieen C_6H_4 A B bestehen bleibt, überhaupt die Abweichung von der ursprünglichen Hypothese Kekulé's eine unwesentliche ist, so scheint mir diese Formulirung wohl geeignet, den verschiedenen Anforderungen zu genügen.

76. C. Rammelsberg: Berichtigung der Angaben über Maskelyne's Beobachtungen in No. 7 (Seite 167).

Die betreffende Stelle würde nur in folgender Fassung verständlich sein:

Maskelyne beobachtete in einem Meteorstein von Breitenbach in Böhmen, welcher zu denjenigen gehört, die zwischen den Eisenmeteoriten und den Steinmeteoriten stehen, ein in Eisen eingeschlossenes Mineral von dem spec. Gewicht 3.3 und der Zusammensetzung des