

durch Baryt und Kupferchlorür nicht absorbirbaren brennbaren Gase (Wasserstoff oder Koblenwasserstoff). Im Rückstand konnte ich neben Sulfoeyanammonium nur Acetamid nachweisen, wenn nicht Alkohol zugegen war, während im letzten Fall auch Merkaptan und namentlich Aethylbisulfür aufgefunden wurde. Letzteres konnte ich durch seinen Siedepunkt (150°) und durch eine Analyse, das erstere durch den Sublimatniederschlag charakterisiren.

Vergeblich habe ich den Röhrenrückstand auf substituirte Ammoniak oder deren Verbindungen untersucht; bei der Destillation mit Kali ging reines Ammoniak über, wovon ich mich durch eine Analyse des Platindoppelsalzes überzeugte.

Vielleicht giebt die folgende Gleichung Rechenschaft von der Reaction:



Schwefel- und Cyanwasserstoff wären dann als Zersetzungsprodukte des Sulfoeyanammoniums aufzufassen; statt des Aethylwasserstoffs entweicht vielleicht Wasserstoff, da im Rohr eine schwarze Masse zurückbleibt.

Da Kohlenoxysulfid durch Alkohol bei 120° keine wesentliche Zersetzung erleidet, so glaubte ich das Auftreten von Merkaptan bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes Acetamid durch folgende Gleichung erklären zu können:



allein beim Erhitzen der beiden Flüssigkeiten bis gegen 300° treten nur Spuren von gasförmigen Zersetzungsprodukten auf, so daß die Merkaptanbildung einer Zersetzung des COS entsprechen wird.

89. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

Die jüngst von Wichelhaus veröffentlichte Notiz nöthigt mich, auf diesen Gegenstand zurückzukommen: mein Freund wirft der von mir *) gegebenen Benzolformel vor, sie genüge den an sie gestellten Bedingungen nicht. Ich glaube, daß er sich hierin täuscht.

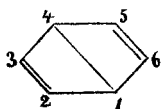
Benutzt man, wie dies häufig geschieht, graphische Formeln zur Veranschaulichung der Constitution, so sind die geometrischen Verhältnisse maßgebend für die gegenseitigen Beziehungen der Atome, wobei wir uns üblicher Weise verwahren, durch die Figur die räumliche Lagerung angeben zu wollen. Wenn ich die Constitution des Ben-

*) Claus hat diese Formel schon früher aufgestellt. (Vergl. dessen theor. Betrachtungspunkte p. 208.)

zols durch ein gleichseitiges dreikantiges Prisma darstellte, so war dadurch angedeutet, daß ich die 6 Kohlenstoffatome als einander gleichartig betrachte, d. h. es war der ersten Hypothese Kekulé's Genüge gethan. Da ferner das dreikantige Prisma zweierlei Kanten von verschiedenem Werthe besitzt, so ist darin nicht „jede Ecke in völlig gleicher Weise mit 3 anderen verbunden“, mit zweien nämlich durch Kanten, welche gleichzeitig ein Dreieck und ein Viereck begrenzen, mit der dritten Ecke durch eine Linie, welche nur den Seitenflächen angehört. Schon daraus folgt, daß bei dieser Ansicht über das Benzol die Combination 1:4 nicht gleich $1:2 = 1:6$ sein kann. Der Grund dafür kann auch so angegeben werden, daß man sagt: zwei an 1 und 2 oder 1 und 6 eintretende Elemente sind an Kohlenstoffatome gebunden, die untereinander in directer Beziehung stehen und außerdem ein drittes Kohlenstoffatom gemeinschaftlich haben. Die letzte Bedingung fällt bei der Stellung 1:4 weg. Die Formel sieht sonach 3 Isomeriefälle bei den Substitutionsproducten C_6H_4AB voraus, nämlich $1:2 = 1:6$, $1:3 = 1:5$ und $1:4$.

Ich bin der Ansicht, daß unter den bekannten Benzolformeln die eben besprochene die einzige ist, welche die zwei von Kekulé aufgestellten Bedingungen erfüllt, einerseits der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols genügt und andererseits 3 und zwar nur 3 Substitutionsproducte C_6H_4AB zuläßt.

Die Constitution des Benzols von Wichelhaus *) steht damit im Widerspruch. In seiner Formel, welche der nebenstehenden Figur entspricht, sind die Kohlenstoffatome in verschiedener Weise mit einander verbunden; es kommen solche vor (1 und 4), welche mit 3 anderen in directer Beziehung stehen und solche (2, 3, 5 und 6), welche nur an 2 Kohlenstoffatome gebunden sind, mit dem einen also 2 Affinitäten austauschen. Nach dieser Ansicht sind 2 Benzoë Säuren, 2 Phenole etc. zu erwarten, sie steht im Einklang mit Jung-



fleisch's Pentachlorbenzolen, worauf schon Friedel aufmerksam gemacht hat **). Sehr complicirt werden die Verhältnisse bei den Substitutionsproducten C_6H_4AB , ihre Zahl hängt von der Stellung des zuerst eingetretenen Atoms ab; es entsprechen z. B. der einen Benzoë Säure (1 oder 4) 3 Monosubstitutionsproducte ($1:2 = 1:6$, $1:3 = 1:5$ und $1:4$), der andern (2, 3, 5 oder 6) 5 solcher Derivate $2:3$, $2:4$, $2:5$, $2:6$ und $2:1$). Aehnliches gilt für die Formeln von Carrius und von Kolbe; auch in diesen werden die Wasserstoffatome als

*) Vergl. Städelers, Journal für praktische Chemie CII, 105.

***) Bulletin de la Soc. chim. T. X, 151.

ungleichwerthig vorausgesetzt, während trotzdem nach Carius nur 3 isomere Substitutionsproducte C_6H_4AB möglich sind.

Diese Formeln sind daher nicht annehmbar, so lange wir Kekulé's Hypothesen aufrecht erhalten können, für welche wir freilich nur negative Gründe besitzen, während Jungfleisch's Versuche mit der Annahme eines symmetrischen Benzolkerns in Widerspruch stehen. Schon seit lange hatte ich die Absicht, dafür positive Beweise beizubringen, in dem ich ein Element oder Radikal den verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols substituiren und die erhaltenen Verbindungen unter einander vergleichen wollte. Ein solcher Transport einer Atomgruppe von einem chemischen Ort nach dem andern ist nicht immer ausführbar, doch läßt er sich in einer Körpergruppe wenigstens theilweise erreichen, bei den Phenolen, Brombenzolen etc. Dem bekannten Phenol entspricht das Brombenzol, welches nach Kekulé in gewöhnliche Benzoësäure übergeführt werden kann. In den 3 Oxybenzoësäuren steht daher das OH an 3 andern Plätzen, als im Phenol. Sind die daraus darstellbaren Phenole untereinander und mit dem ersten identisch, so wüßten wir, daß von den 6 H des Benzols wenigstens 5 einander gleichwerthig sind, da Hübner's Versuche, wie ich kürzlich zeigte, die Annahme rechtfertigen, wonach im Benzol einem Kohlenstoffatom 2 symmetrisch gestellte Wasserstoffatome entsprechen, d. h. es giebt noch eine Oxybenzoësäure, in welcher aber das OH einen andern Wasserstoff vertritt.

Leider fand ich bisher keine Zeit, die hierher gehörigen Versuche auszuführen, und als ich nun damit beginnen wollte, erfuhr ich, daß in zwei Laboratorien vergleichende Phenolstudien im Gange sind. Ich habe deshalb auf mein Vorhaben verzichtet und erwarte das Resultat dieser, wie mir scheint, sehr wichtiger Untersuchungen.

90. L. Henry: Zur Geschichte der Salicylverbindungen.

In einer früheren Mittheilung habe ich die Producte der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Salicylaldehyd kennen gelehrt. Es war vorauszusehen, daß der fünffach Bromphosphor ebenso wirken würde; es wurden verschiedene gebromte Producte erhalten, als ich das Phosphorbromid PBr_5 auf den Salicylaldehyd, die Salicylsäure und Salicylsäuremethyläther wirken ließ. Die Gesetzmäßigkeiten, welche im Voraus angenommen wurden, sind durch die Versuche nicht bestätigt worden. Das Phosphorpentabromid verhält sich, entgegen seiner Zusammensetzung, wie ein Gemisch von dreifach Bromphosphor PBr_3 und Brom, indem es hauptsächlich gebromte Körper giebt.

Das Pentabromür wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig