

Druck und Ausdehnung genau dieselben sind vor und nach der Verbindung, dagegen die Verdichtung ganz verschieden. Ebenso sind die genannten Isomeren weit über ihrem Siedepunkt vollkommene Gase, aber von ungleicher Dichtigkeit und ungleichem Verdichtungspunkt. Ihre Unterschiede erklären sich durch ungleiche Mengen anhaftender chemischer Bewegung, die durch die Verbrennung nachgewiesen wird, aber nicht durch die Grösse des Atoms oder Molecüls.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt für eine grosse Anzahl einfacher Körper, aber nicht mehr für zusammengesetzte Körper. Die Atomwärme, welche bei den Elementen um 6 herum steht, steigt bei Salzen, Oxyden, Chloriden ausserordentlich und geht bei Doppelsalzen bis zu 350. Hier ist entschieden nachgewiesen, dass was für Elemente gilt, für Verbindungen nicht mehr gilt. Der Fehler der Avogadro'schen Hypothese beruht eben darauf, dass eine Annahme, welche für die einfachen Gase eine grosse Wahrscheinlichkeit hat, auch für die zusammengesetzten gelten soll. Die ungleichen Verdichtungsverhältnisse nöthigten zur Spaltung des Molecüls in Atome, und dadurch zur Annahme einer grossen Zahl hypothetischer Sätze. Nimmt man, wie beim Dulong'schen Gesetz an, dass die Avogadro'sche Hypothese für die einfachen Gase gilt, aber nicht für die zusammengesetzten, so enthalten diese Gase in 1 Volum 1 Atom; Salzsäure, Wasser, Ammoniak enthalten in 2 Volum 1 Atom, und Phosphorwasserstoff in 4 Volum. Eine solche Verschiedenheit hat man ja trotz dem Avogadro'schen Gesetz für organische Körper beibehalten. Durch diese Beschränkung der Hypothese fällt die Nothwendigkeit weg, Molecül und Atom zu unterscheiden, es fallen alle die obigen Einwendungen ab, das Atom wird gleich der Summe seiner Bestandtheile, und die ganze Moleculartheorie erscheint als eine sehr überflüssige Episode, welche der Wissenschaft nicht den geringsten Nutzen gebracht hat.

148. C. Gräbe: Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 19. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von Hübner*) vor Kurzem veröffentlichten Bemerkungen über die Ortsbestimmung der aromatischen Bisubstitutionsderivate veranlassen mich, mit einigen Worten auf die vor ungefähr drei Jahren von mir über die Stellung der Carboxyle**) in den drei isomeren Phtalsäuren ausgesprochenen Ansichten zurückzukommen.

*) Ann. Chem. Pharm. 158, 33.

**) Ann. Chem. Pharm. 149, 26.

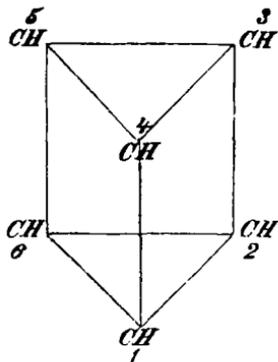
Ans der Constitution des Naphtalins hatte ich die Schlussfolgerung gezogen, dass in der Phtalsäure die Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden seien, und gelangte mit Berücksichtigung der von Baeyer aufgestellten Constitutionsformel des Mesitylens zur Ortsbestimmung der drei Benzolbicarbonsäuren. Bei Herleitung dieses Resultates ging ich von der Kekulé'schen Benzolformel mit ringförmiger und abwechselnd einfacher und doppelter Bindeweise der Kohlenstoffatome als einer gegebenen Grundlage aus. Als später von verschiedenen Seiten Modificationen dieser Formel vorgeschlagen wurden, hielt ich es nicht für nothwendig, jene Ortsbestimmung von Neuem zu besprechen. Der erste Grund hierzu stützte sich auf die Ansicht, dass, unseren augenblicklichen Kenntnissen nach, keine der abgeänderten Formeln des Benzols derjenigen, der Kekulé von Anfang an den Vorzug gab, als gleichberechtigt an die Seite gestellt werden darf, da keine ausser dieser allen sicher festgestellten Thatsachen in gleichem Maasse Rechnung trägt*) Für mich ist daher diese Formel kein unbewiesenes Bild der Kekulé'schen Theorie, sondern der vollständigste und richtigste Ausdruck derselben, und deshalb glaube ich, dass man dieselbe trotz den Bemerkungen Hübner's in ihrer ursprünglichen Form zu weiteren Schlussfolgerungen benutzen darf.

Ein Zurückkommen auf die Ortsbestimmung erschien mir aber vor Allem aus einem wichtigeren Grunde überflüssig. Wir sind so glücklich, durch die Arbeiten von Hübner und Petermann über die Bromnitrobenzoesäuren Thatsachen erhalten zu haben, die die Richtigkeit der von mir hergeleiteten Stellung der Carboxyle in den Benzolbicarbonsäuren ganz allgemein für die verschiedenen Modificationen der Benzolformel beweisen, wenn man, wie es auch Hübner thut, die aus der Constitution des Naphtalins sich ergebende Folgerung, dass die Carboxyle der Phtalsäure mit zwei in directem Zusammenhang stehenden Kohlenstoffatomen verbunden sind, als richtig anerkennt. Wie Ladenburg**) zuerst hervorhob, ergibt sich als Consequenz der Bildung zweier Bromnitrobenzoesäuren aus der der Oxybenzoesäure entsprechenden Brombenzoesäure und aus der Ueberführung jener beiden Säuren in dieselbe Amidobenzoensäure, und zwar in die Anthranilsäure, für die Parareihe die Stellung 1,4. Diese Schlussfolgerung, welche ich hier nicht nochmals auseinandersetzen will und die ich für völlig unangreifbar halte, wenn man nicht molekulare Umlagerungen zu Hülfe nimmt, ist unabhängig davon, ob man von der Kekulé'sche Formel oder einer der modificirten aus-

*) Die Bildung und das Verhalten der Additionsproducte scheinen mir sich nur bei Annahme der abwechselnd einfachen und doppelten Bindung ungezwungen erklären zu lassen. (Vergl. Kekulé, diese Berichte II. 364.)

**) Diese Berichte II., 140.

geht. Da nun die Terephtalsäure in die Parareihe gehört, so nehmen in ihr die Carboxyle die Plätze 1,4 ein. Von den beiden benachbarten Stellungen 1,2 und 1,4, welche bei Annahme der prismatischen Formel als verschieden angesehen werden müssen, indem sich sonst die drei isomeren Reihen nicht erklären lassen, bleibt für die Phtalsäure nur die Stellung 1,2 übrig, welche bei der Kekulé'schen Formel sich aus der Naphthalinconstitution, wie ich früher zeigte, direct ergibt. Es lässt sich ebenso leicht nachweisen, dass auch für die anderen Formeln, die den wichtigsten Principien der Kekulé'schen Theorie Rechnung



tragen, die angeführten Betrachtungen zu dem Resultat führen, dass die Stellung der Phtalsäure 1,2 und die der Terephtalsäure 1,4 ist. Die Isophtalsäure kann demnach nur 1,3 sein, was auch durch die Constitution des Mesitylens bewiesen wird.

Da diese Auseinandersetzungen nichts Neues enthalten, sondern nur die Betrachtungen aus meiner Abhandlung über Naphtalin und aus Ladenburg's Bemerkungen zur aromatischen Theorie zusammenstellen, und ausserdem noch kürzlich von V. Meyer in seiner schönen Arbeit über zweifach substituirte Benzole die Ortsbestimmung ausführlich dargelegt und weiter entwickelt worden ist, so wäre ich nicht auf dieselben zurückgekommen, wenn mich Hübner's Abhandlung nicht dazu veranlasst hätte. Da gerade Hübner die werthvollen Thatsachen über die Bromnitrobenzoesäuren aufgefunden hat, so erschien es mir nöthig, darauf hinzuweisen, dass der Ausspruch, die Ortsbestimmung der Benzolbicarbonensäuren sei von einem bestimmten Bild der Benzolformel abhängig, nicht mehr zutrifft, wenn man seine eigenen Versuche in Betracht zieht.

Adoptirt man überhaupt die Kekulé'sche Theorie und den von mir aufgefundenen Beweis, dass das Naphtalin aus zwei Benzolgruppen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen besteht, so muss man, meiner Ansicht nach, bei Berücksichtigung der Versuche von Hübner und Petermann, obige Ortsbestimmung als ebenso zuverlässig ansehen, wie jene beiden Hypothesen, aus denen sie sich vollkommen logisch herleitet.

Die vorbergehenden Betrachtungen veranlassen mich noch, eine die Benzolbicarbonensäuren betreffende Thatsache zu erwähnen, die gleichfalls zu Gunsten der Kekulé'schen Formel anzuführen ist. Wie Born und ich früher hervorgehoben haben, lässt sich die Thatsache, dass die Phtalsäure leicht ein Anhydrid liefert, aus Isophtal-

säure und Terephtalsäure dagegen das entsprechende Derivat nicht erhalten werden konnte, ungezwungen nach der Kekulé'schen Formel erklären, da diese nur in der Phtalsäure eine benachbarte Stellung der Carboxyle annimmt. Nach der prismatischen Formel ist es nicht zu verstehen, warum Phtalsäure und Terephtalsäure in dieser Beziehung sich vollkommen verschieden verhalten, während in beiden die Carboxyle mit direct zusammenhängenden Kohlenstoffatomen verbunden sind.

Dass von den drei Bioxybenzolen nur das Hydrochinon sich in ein Chinon verwandelt, macht aus demselben Grunde die Kekulé'sche Formel wahrscheinlicher wie die prismatische.*)

149. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren.

(Eingegangen am 22. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei meinen früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand, von denen ich vor längerer Zeit der Gesellschaft einen kurzen Bericht erstattete, war ich, wie dort hervorgehoben, zu der Ueberzeugung gelangt, daß die von mir bis jetzt erhaltenen und genauer studirten, verschiedenen Schwefelstickstoffverbindungen nicht die ersten, primären Producte repräsentiren, welche unmittelbar aus der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali hervorgehen. Die Methoden, die ich bisher zur Darstellung der Schwefelstickstoffkörper benutzt habe, gestatten jedoch, wie ich wohl mit voller Bestimmtheit sagen kann, nicht, die direct und zuerst entstehenden Verbindungen zu isoliren und einem genauen Studium zugänglich zu machen. Und da andererseits doch erst damit über den wahren Verlauf der ganzen Reaction Aufschluß zu erlangen ist, so war schon seit längerer Zeit mein Augenmerk darauf gerichtet, einen passenden Weg zur Erreichung dieses Zweckes aufzufinden. — Ich glaube nun, allerdings gegenwärtig in dieser Beziehung das gewünschte Resultat erreicht zu haben, dadurch dass ich, statt des Einleitens von schwefligsaurem Gas, eine alkoholische Lösung von schwefliger Säure auf neutrales salpetrigsaures Kali einwirken lasse: es wird dabei das ursprünglich entstehende Product, das auch in verdünntem Alkohol so gut wie unlöslich ist, bei seiner Bildung sofort ausgeschieden und dadurch jeder weiteren Zersetzung entzogen. Man kann auf diesem Wege, wenn auch nicht gleich von vornherein, so doch durch einige weitere ein-

*) Aus Anlass der vorstehenden Abhandlung bemerkt Hr. V. Meyer, dass seinerseits eine Erwiderung auf die von Hübner (l. c.) auch gegen seine Schlussfolgerungen gerichteten Bemerkungen bereits an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie abgesandt sei.