

hält die Wasserstoffatmosphäre, in welcher es dargestellt wird, auch nur noch Spuren von Luft, so giebt sich die Gegenwart derselben alsbald durch die Bildung weisser Nebel zu erkennen. Bei der Bearbeitung dieses Körpers erfolgen, selbst wenn man mit grosser Sorgfalt operirt, nicht selten heftige und keineswegs ungefährliche Explosionen.

Das Dimethylphosphin vereinigt sich leicht mit den Säuren; die Salze sind alle sehr löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz, welches analysirt worden ist. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Dimethylphosphin; die Verbindungen, welche entstehen, sind ebenfalls noch nicht genauer untersucht, es mag indessen schon heute bemerkt werden, dass sich dieselben sehr wesentlich von denen unterscheiden, welche das Trimethylphosphin erzeugt. Namentlich ist das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff wesentlich verschieden, so dass man sich von der Abwesenheit der trimethylirten Base leicht überzeugen kann.

Die Entzündlichkeit und der niedrige Siedepunkt erschweren das Arbeiten mit dem Dimethylphosphin in ungewöhnlicher Weise; auch habe ich mich vor der Hand damit begnügt, die Zusammensetzung der Base festzustellen, und behalte mir eine eingehendere Untersuchung derselben für nächsten Winter vor.

Schliesslich bin ich auch heute wieder Hr. F. Hobrecker für seine werthvolle Mitwirkung bei der Ausführung der beschriebenen Versuche zu lebhaftem Danke verbunden.

182. H. Hübner: Bemerkungen zu der Abhandlung „Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.“*)

(Eingegangen am 3. Juli.)

Es wird wohl kein Chemiker, der sich mit der Untersuchung aromatischer Verbindungen beschäftigt hat, den grossen Werth der Ringformel des Benzols für die Entwicklung der Ansichten über die Atomstellung leugnen, besonders seit mit Beziehung auf diese Ringformel der überaus fruchtbare Gedanke Kekulé's über die Wirkung der gegenseitigen Lage der Bestandtheile in gleichartigen Stellen allgemein berücksichtigt worden ist.

Ich glaube diese Werthschätzung der Ringformel geht auch aus meinen Mittheilungen klar hervor.

Ich kann mich aber durchaus nicht zu dem Glauben bekennen, dass diese Formel in so weit die wirkliche Lage der Atome angiebt,

*) Diese Ber. IV, S. 501.

dass man aus ihr Entdeckungen ableiten kann da, wo uns der Versuch keine Auskunft gewährt.

Dazu müsste zunächst festgestellt werden, wie viel Benzolformeln den jetzigen Beobachtungen über Benzol genügen und in wie weit unsere jungen Beobachtungen nur eine der möglichen Formeln begünstigen.

Mir scheint z. B., man kann erst dann zugeben, dass die Ringformel am ungezwungensten die meisten Umsetzungen des Benzols wiedergibt, wenn man sich über ihre eigenthümliche abwechselnde Bindung der Kohlenstoffatome und deren Lage in einer Ebene hinsetzen will.

Aus diesen Gründen kann man sich jetzt noch nicht, wie ich glaube, auf eine gründliche Besprechung dieser Formeln einlassen.

Die Bemerkungen von Graebe in diesen Berichten Jahrg. IV, S. 501 enthalten aber einige Sätze, welche auf die Benzolformel bezügliche Behauptungen von mir leicht nicht so erscheinen lassen könnten, wie diese Behauptungen hingestellt sind und da meine Abhandlung*) sich nicht in diesen Blättern befindet, so bitte ich mir folgende kurze Auseinandersetzungen zu gestatten.

Zunächst will ich bemerken, dass ich die Annahme benachbarter COOH-Gruppen für gewisse anhydridbildende Abkömmlinge des Benzols, für eine sehr geistreiche Vermuthung nehme, aber sie ohne weitere Prüfung doch noch nicht für geeignet halte, um auf dieselbe weitgehende Entwicklungen zu bauen.

Da man über die Spannweite der Atome garnichts weiss und die Entfernung der Atome in den Ringformeln leicht geändert werden kann, so könnte man die gewünschte Nähe der COOH-Gruppen für verschiedene Punktpaare herbeiführen oder man könnte annehmen, nur eine mittlere Entfernung in der Benzolformel sei der Anhydridbildung günstig, bei zu grosser Nähe der COOH-Gruppen trete ein Zerfallen derselben aus ähnlichen Gründen wie bei dem Oxalsäureanhydrid ein. Man könnte diese Ansicht durch schon veröffentlichte Benzolringformeln, in denen je 2 Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom hängen, unterstützen.

Ich glaube der Nutzen solcher Betrachtungen liegt darin, dass sie uns zeigen, wie man Versuche zur Prüfung derartiger Fragen anstellen hat. Diese Annahmen selbst scheinen mir aber noch keine fest begründete Grundlage zu sein.

Ich habe ferner in meiner Abhandlung gesagt, dass die schönen Versuche von Graebe über das Naphtalin nicht, wie dies noch in neuester Zeit geschehen ist, die Phtalsäureformel bestimmen, sobald man von der Ringformel zur sehr verwandten Prismenformel übergeht

*) Ann. Chem. Pharm. 158, 1.

und dies giebt Graebe wohl zu, da er sagt: „Dass der Ausspruch, die Ortbestimmung der Benzolbicarbonsäuren sei von einem bestimmten Bild der Benzolformel abhängig, nicht mehr zutrifft, wenn man seine eigenen Versuche (d. h. die in der angeführten Abhandlung über Naphthalin noch nicht berücksichtigten Versuche über Bromnitrobenzoesäuren) in Betracht zieht.“

Dagegen habe ich genau wie Graebe hervorgehoben, dass die Versuche über die Bromnitrobenzoesäuren für beide Formeln die s. g. 1,4 Stellung der Parastellung zuweisen. Ich sage Seite 36: „Die Schlussfolgerung von Ladenburg, nach der die sogenannte Parastellung 1,4 sein soll, ist wenigstens aus den meist gebrauchten Benzolbildern gemeinsam ableitbar.“ (Siehe auch die Anmerkung Ann. Chem. Pharm. 158, 53.)*)

Göttingen, Juni 1871.

183. P. Weselsky: Ueber die Azoverbindungen des Resorcins.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Die neuen Derivate des Resorcins, welche ich in diesen Berichten (IV. 33) erwähnt hatte, sind Azoverbindungen, und ebenso interessant nach ihrer Entstehung als nach Constitution und Eigenschaften.

Ich bin in der Untersuchung derselben schon so weit vorgeschritten, dass ich darüber eine ausführliche Publication vorbereiten kann. Wenn ich dieser gleichwohl noch einmal eine vorläufige Notiz vorausschicke, so geschieht es nur, um jetzt schon auf die nahe Verwandtschaft dieser Verbindungen mit jenen aufmerksam zu machen, die Prof. A. Baeyer in seiner wichtigen Mittheilung „Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen“ angekündigt hat. (Diese Berichte IV. 555.)

In der That könnte ich für die Beschreibung dieser Resorcin-derivate auch eben so gut diesen Titel wählen; denn mehrere derselben sind Farben *par excellence*, und finden wahrscheinlich später auch ihren Weg in die Technik.

Die nächste Verbindung, von der sich zahlreiche andere ableiten, ist das Diazo-Resorcin, welches aus der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine ätherische Lösung des Resorcins hervorgeht. Aus dem Diazo-Resorcin entsteht durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze das salpetersaure Tetraazo-Resorcin, und diesen beiden Stammverbindungen schliessen sich weiterhin die folgenden Abkömmlinge an.

*) Bei dieser Gelegenheit sei für v. Richter (diese Ber. 555) bemerkt, dass mir die Abhandlung von Griess wohl bekannt war, Friedburg und ich aber nebenbei anführen wollten, dass wir nach dem von uns gebrauchten, von dem Griess'schen etwas verschiedenen Verfahren, mit einer geringen Menge Anchransäure keine Diazosäure erhalten konnten.