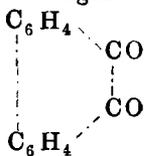


232. Br. Radziszewski: Einige Bemerkungen über die Struktur aromatischer Körper.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Die letzten Arbeiten von Kekulé, Fittig, van Dorp, Graebe, Baeyer und Anderen haben erwiesen, dass die Gruppe  $\text{CH} \cdots \text{CH}$  die specielle Eigenschaft besitzt in Chinone überzugehen, das heisst sich in  $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ \text{---CO} \end{array}$  zu verwandeln. Da aber das Benzol selbst auch ein Chinon liefert, so liegt die Frage vor, ob nicht Gründe vorhanden wären, die das Vorhandensein der Gruppe  $\text{CH} \cdots \text{CH}$  im Benzol bestätigen würden. Indem aber Phenanthren ein Chinon von der Formel

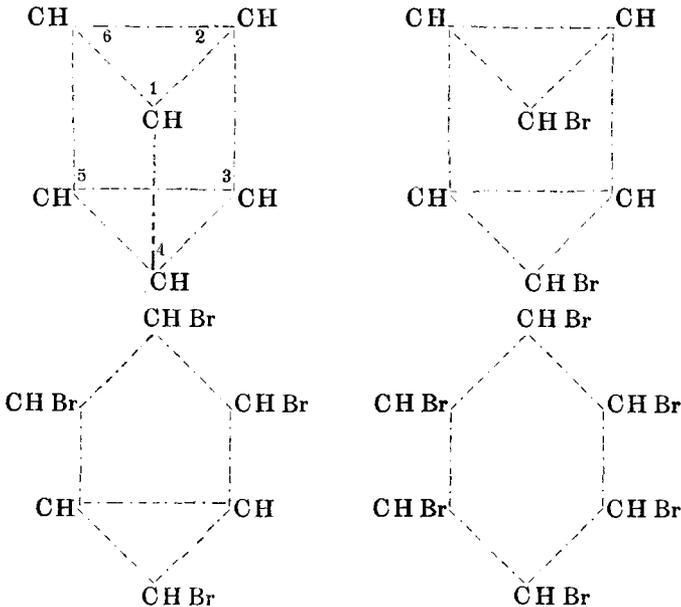


liefert und Stilben unter gewissen Bedingungen Benzil

zu liefern scheint, so kann man zum Schluss gelangen, dass die Entstehung der Chinone d. i. doppelter Ketone die unmittelbare Verbindung zweier CH verlangt. Petersen hat nun bewiesen, dass Hydrochinon und somit auch Chinon der Reihe para angehören. Demnach müssen zwei Kohlenstoffe des Benzols, welche die Stelle 1—4 einnehmen, unmittelbar vereinigt sein. Um diesen Bedingungen Genüge leisten zu können, sieht man sich genöthigt das bisher übliche Sechseck entsprechend zu modifiziren. Strecker's Formel, welche *a priori* die Existenz zweier Phenole, zweier Aniline etc. verlangt und welche bei den zwei substituirten Benzolen auf unüberwindliche Schwierigkeiten stösst, entzieht sich der Kritik. Ladenburg's prismatische Formel hingegen, der Entstehungsweise der Chinone entsprechend, widerspricht keiner der bekannten Thatsachen und erklärt in einer einfachen und ungezwungenen Weise viele bis jetzt unaufgeklärte Eigenschaften. Diese Formel erhielt von der kompetentesten Seite zwei höchst wichtige Einwürfe, und zwar: 1) Die Entstehung der Additionsprodukte würde für die Möglichkeit der Spaltung der einfachen Kohlenstoffbindungen unter dem Einflusse der Halogene sprechen — was bekanntlich keine Analogie hat. 2) Der Bildungsmechanismus des Mesitylens aus Aceton lässt sich nicht so einfach erklären wie mittelst der Sechseckformel.

Was den ersten Punkt anbelangt, so muss nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Additionsprodukte des Benzols unter speziellen

Bedingungen entstehen (unter dem Einflusse direkter Sonnenstrahlen oder der Wärme). Unter den Bedingungen, unter welchen z. B. Aethylen Aethylenbromid liefert, entstehen Substitutionsprodukte. Viel kräftiger aber scheint mir das Argument zu sein, dass die Lösung der Kohlenstoffbindungen in diesem Falle innerhalb des Moleküls statt hat, was nicht die Entstehung zweier Moleküle zur Folge hat, wie es bei gesättigten Verbindungen geschehen würde. Betreffs des zweiten Punktes kann man im Allgemeinen sagen, dass heutzutage noch keine klaren Ansichten über den Mechanismus der Molekularpolymerisation herrschen. Geht man aber von der Voraussetzung aus, dass Aceton unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel zuerst Allylen  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$  liefert, welches hierauf der Polymerisation unterliegt, so würde die Entstehung des Mesitylens mit einem prismatischen Kern keine grössere Schwierigkeit als der Uebergang von Acetylen zum Benzol von derselben Struktur bieten. Ich befasse mich in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. Mizerski, mit der Darstellung von Allylen, um mittelst des Versuches die Bedingungen zu bestätigen, unter welchen Allylen Mesitylen liefern kann. Das Resultat dieser Versuche, welche wir uns vorbehalten, welches es auch sein mag, werden wir nicht versäumen, in kürzester Frist zu veröffentlichen. Ich muss noch erwähnen, dass zwischen dem Prisma und dem Sechsecke ein inniger Zusammenhang besteht, was leicht ersichtlich wird, wenn man dazu entsprechende Modelle anwendet. So z. B. die Bromadditionsprodukte gestalten sich folgendermassen:



Es ist ersichtlich, dass die prismatische Formel nur eine weitere Entwicklung von Kekulé's Sechseck ist. Bezeichnet man mit den Ordnungszahlen die Körperwinkel, so überzeugt man sich mit Leichtigkeit, dass für die Biderivate folgende Reihen zur Geltung kommen:

para = 1—4; 2—3; 6—5;

meta = 1—2; 2—6; 6—1; 5—4; 4—3; 3—5.

ortho = 1—5; 1—3; 4—6; 4—2.

Die Annahme der prismatischen Formel bietet aber folgende Vortheile dar:

1) Erklärt die Bildung der Chinone. Erklärt nämlich, warum das Benzol nicht  $C_6H_5O$  giebt, ein einfaches Keton, sondern  $C_6H_4O_2$ , ein doppeltes Keton.

2) Macht anschaulich, warum am häufigsten neben den Para- auch die Meta- und nicht die Orthoverbindungen entstehen. Die Stellungen 2 und 4 sind nämlich weniger von 1 als die Stellung 3 entfernt.

3) Erweist, dass die Orthoverbindungen in Meta- oder Paraverbindungen und umgekehrt leicht übergehen können; und dass die Meta- in Paraverbindungen oder umgekehrt viel schwieriger übergehen können. (Die früher bekannte Parasulfophenolsäure gehört, wie Petersen zeigte, zu der Ortho-Reihe.)

4) Die Entstehung der Phenakonsäure lässt sich leicht erklären.

5) Macht die materielle Existenz des Moleküls im Raume anschaulicher, und erklärt gleichzeitig einige physikalische Eigenschaften so z. B. den verhältnissmässig grossen Lichtbrechungscoefficienten der aromatischen Flüssigkeiten. Auch die Färbung der Benzolderivate liesse sich leichter mittelst der prismatischen Struktur des Benzolkerns als mittelst des Zusammentreffens des Sauerstoffs oder Stickstoffatoms in einem Punkte erklären.

Unsere heutigen Begriffe über die Gestalt der Atome und Moleküle beruhen überhaupt mehr auf der Intuition als auf positiven Thatsachen. Vielleicht werden die Studien von Gladstone betreffend das Verhalten der Körper gegen das Licht, vereint mit der durch Groth angegebenen Richtung krystallographischer Untersuchungen, uns einen Aufschluss über diese Frage geben. Diese Frage ist für den Fortschritt der Chemie von der höchsten Wichtigkeit. Fasst man nämlich Alles über die chemische Verwandtschaft Bekannte zusammen, so sehen wir uns genöthigt folgende Unterschiede zu berücksichtigen: 1) Die Energie, mit welcher die Körper sich mit einander verbinden oder die Verwandtschaftskraft im eigentlichen Sinne des Wortes. 2) Die Valenz der Atome. Diese zwei Grössen treten stets gleichzeitig hervor, die eine kann nicht ohne die andere verstanden werden; und die Verwandtschaftskraft oder die Beständigkeit der entstandenen Verbindungen steht dennoch in keinem geraden Verhältnisse mit der Valenz. So z. B. vereinigen sich die isowertigen Elemente der Stickstoffgruppe

mit einem und demselben Element mit einer sehr verschiedenen Energie. Es scheint gar keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Verwandtschaft im eigentlichen Sinne des Wortes eine Art der Bewegung sei, deren Grösse von der gleichzeitigen Wirkung anderer physischen Kräfte und somit von der Elastizität chemischer Atome abhängig zu sein scheint. Berücksichtigt man die Arbeiten von St. Claire Deville über den unter der Cohäsion und der chemischen Verwandtschaft bestehenden Parallelismus, so gelangt man zu dem Schlusse, dass die Verwandtschaftskraft eine potentielle Wirkung der Cohäsionskraft ist. Zwischen der Cohäsion und der Verwandtschaft lässt sich in der That eine ganze Reihe von Thatsachen (Verbindungen mit dem Krystallisationswasser, Legirungen, Lösungen u. s. w.) in Betracht ziehen, die den scheinbaren Unterschied zwischen Cohäsion und Verwandtschaft moderiren und den Uebergang von einer zur anderen kaum fühlbar machen. Was die Valenz betrifft, so überzeugt uns die für Kekulé's Lehre von der Valenz sprechende Argumentationsgeschichte, dass der Zusammenhang zwischen dem chemischen und physischen Isomorphismus ein inniger oder mit anderen Worten, dass die Valenz eine Erscheinung der Atomform sei. Da die Atome gleichzeitig Gestalt und eine chemische Bewegung besitzen, so müssen folglich Valenz und Verwandtschaftskraft gleichzeitig auftreten. Und so, wie Hauy's Grundsatz von der Abhängigkeit der Krystallform von ihrer Zusammensetzung, durch den Isomorphismus und Polymorphismus nicht geschwächt, sondern im Gegentheil erweitert wurde, [wird auch Kekulé's Lehre von der unveränderlichen Valenz der Elemente, durch den Begriff isowerthiger und in gewissen Grenzen polywerthiger Atome, keineswegs alterirt. Die Identität der Form und der Valenz besteht nur in den Identitätsgränzen gewisser bestimmter Bedingungen. Lemberg, den 11. Juli 1873.

---

**233. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen. Zweite Mittheilung.**

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 16. Juni.)

Ich habe in einer der letzten Nummern dieser Berichte, die Darstellung und Eigenschaften einer Verbindung  $C_6H_5Cl_2$ , des Phosphorylchlorids beschrieben. Seitdem habe ich diese Verbindung etwas genauer studirt und einige Derivate derselben, welche sich leicht und mühelos daraus erhalten lassen, dargestellt.

**Phosphorylchlorid.**

Farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit,