

von dem zweiten die auf sie wirkende comprimirende Kraft mit ab. Ist aber einmal auch auf diese Verhältnisse in richtiger Weise Rücksicht genommen, so zweifle ich nicht, dass es gelingen werde, für die in den einzelnen Fällen herrschende chemische Anziehungs- resp. Compressionskraft absolute Werthe (etwa in Atmosphären ausgedrückt) zu finden.

485. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 8. December, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einigen früheren Mittheilungen habe ich versucht, Angaben, welche gegen die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol gemacht worden waren, zu widerlegen, und ich glaube, dass meine Bemühungen in dieser Hinsicht nicht erfolglos waren. Allerdings bleibt der Beweis der Nichtexistenz eines Körpers stets eine missliche Sache, selbst wenn ein solcher mit Anwendung aller zu Gebote stehenden Mitteln geführt wird, und selbst wenn der Gegner durch ein beredtes Schweigen seine früheren Angaben verläugnet.

Aber auch durch den Beweis der Nichtexistenz eines zweiten Pentachlorbenzols war nur eine Thatsache gegen die Hypothese der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol aus dem Wege geräumt, die Hypothese selbst aber noch nicht bewiesen. Nun habe ich schon im Jahre 1869 einen solchen Beweis zu geben versucht¹⁾, konnte dies aber nur theilweise, da mir damals sowohl experimentelles wie theoretisches Material fehlte. Diese Lücken kann ich jetzt ausfüllen.

Der Beweis gründet sich auf folgende 4 Punkte:

1. Die Carboxylgruppe in der Benzoëssäure vertritt dasselbe Wasserstoffatom *a* wie das Hydroxyl im Phenol.
2. In den 3 Oxybenzoëssäuren stehen die OH-Gruppen in 3 von *a* und untereinander verschiedenen Wasserstoffatomen *b*, *c* und *d* des Benzols.
3. Die aus den Oxybenzoëssäuren gewonnenen Phenole sind untereinander und mit dem gewöhnlichen Phenol identisch, woraus die Gleichwerthigkeit der 4 Wasserstoffatome *a*, *b*, *c* und *d* folgt.
4. Die Gleichwerthigkeit der 2 Wasserstoffatome *e* und *f* mit den übrigen 4 ergibt sich aus dem früher von mir bewiesenen Satz, dass im Benzol zu jedem Wasserstoffatom 2 mal 2 andere symmetrisch liegen.

1. Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich mit Hülfe der bekannten Thatsachen nahezu erweisen, doch habe ich geglaubt bei der Wichtigkeit der Consequenzen, das Postulat über jeden Zweifel erheben zu müssen.

¹⁾ Diese Berichte II, 274.

Riche hat zuerst¹⁾ das Phenylbromid aus Phenol mittelst Bromphosphor dargestellt. Er konnte aber kein reines Product erhalten. Sowohl die Analysen, welche zuviel Kohlenstoff ergaben, als der Siedepunkt 155—166^o stimmen nicht mit den Eigenschaften von Brombenzol überein. Später hat August Meyer²⁾ in Kekulé's Laboratorium die Darstellung von Neuem unternommen, aber auch er konnte kein Product von constantem Siedepunkt erhalten. Seine Analyse, die mit dem bei 156^o.5 siedenden Antheil ausgeführt wurde, gab jedoch gute Zahlen und er steht nicht an, den erhaltenen Körper mit Brombenzol identisch zu erklären, namentlich weil er bei der Nitrirung Verbindungen erhielt, deren Schmelzpunkte übereinstimmten mit denen von Mono- und Dinitrobrombenzol aus Brombenzol.

Mir ist die Reindarstellung von Phenylbromid gelungen, die Schwierigkeit liegt nur in der Trennung vom Phenol, welches dem Product selbst nach dem Schütteln mit Kali beigemischt bleibt. Erst vielfach wiederholte Rectification und oftmaliges Schütteln mit Kali führt zum Ziel, d. h. zu einem bei 154^o siedenden Product, dessen Analysen mit den von der Formel C_6H_5Br verlangten übereinstimmen. Das spec. Gewicht fand ich bei 0^o zu 1.519, bei einem nahezu reinen aus Benzol dargestellten Brombenzol zu 1.522. Ich habe mich übrigens damit nicht begnügt, sondern habe, da mir etwa 40 Grm. dieses Körpers zur Verfügung standen, denselben nach Kekulé's Methode in Benzoësäure verwandelt. Die Ausbeute war trotz der Anwendung von feuchter CO_2 keine günstige, immerhin aber genügend, um die Bildung von Benzoësäure ganz sicher zu stellen. Ein Theil des Productes, durch zweimalige Sublimation gereinigt, wurde in den bekannten Nadeln erhalten und schmolz zwischen 120 und 121^o. Ein anderer Theil wurde mit Thierkohle entfärbt, mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt und schliesslich in fast farblosen, kleinen Nadeln erhalten, wie sie Kekulé beschreibt, welche nach dem Trocknen bei 120.5—121^o.5 schmolzen. Nach einer Sublimation schmolzen sie bei 121—122^o.

Ich halte hierdurch die sub 1 aufgestellte Behauptung vollständig bewiesen.

2. Beilstein³⁾ hat sich das Verdienst erworben, gezeigt zu haben, dass die aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure darstellbaren Benzoësäuren untereinander und mit der gewöhnlichen Benzoësäure identisch sind⁴⁾. Die Carboxyle in diesen beiden Säuren vertreten

1) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 362.

2) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 220.

3) Ann. Chem. Pharm. CXXXII, 151 und 309.

4) Wenn Kolbe neuerdings wieder an eine Verschiedenheit der Salicylsäure und der Benzoësäure glaubt, so müssen wir zunächst die Gründe für diese Ansicht kennen, ehe wir sie berücksichtigen.

also den oben mit a bezeichneten H. Dass dies bei der Oxybenzoëssäure auch der Fall ist, folgt aus der Darstellung dieser Verbindung aus Benzoëssäure, die bekanntlich nach verschiedenen Methoden (Gerland, Gries und Barth) möglich ist. Die Verschiedenheit der drei Oxybenzoëssäuren ist aber dann nach den von Kekulé herrührenden und allgemein adoptirten Ansichten nur dadurch zu erklären, dass die Hydroxyle in denselben drei gegen a verschieden gestellte Wasserstoffatome b , c und d vertreten, wodurch die sub 2 gemachte Behauptung ihre Erledigung findet.

3. Um die Identität der Phenole nachzuweisen, war es vor Allem nöthig, die Eigenschaften von reinem Steinkohlentheerphenol festzustellen. Zu diesem Zweck wurde aus der vormals E. Schering'schen Fabrik in Berlin bezogene sog. reine Carbonsäure einer vielfachen systematischen Fractionirung unterworfen und daraus ein vollständig constant siedendes Produkt erhalten, dessen Eigenschaften unten gleichzeitig mit denen der Phenole anderer Herkunft angegeben sind.

Die Phenole aus Salicylsäure und Paraoxybenzoëssäure sind schon von Gräbe¹⁾ im fast reinen Zustand durch Zersetzen dieser Verbindungen mit verdünnten Säuren erhalten worden. Auch ich habe mich dieser Reaction bedient, aber mit grösseren Mengen gearbeitet und auf die Reinigung des Produkts, namentlich auf die Trennung vom Wasser, grössere Sorgfalt verwendet als Gräbe, doch stimmen die von mir gefundenen Eigenschaften sehr nahe mit den von ihm angegebenen überein.

Das Phenol aus Oxybenzoëssäure ist bisher noch nicht näher bekannt gewesen; allerdings giebt Gerland, der Entdecker dieser Säure, an²⁾, dass dieselbe sich beim raschen Erhitzen in Phenol und CO_2 spalte, doch ist diese Reaction nicht zur Gewinnung grösserer Mengen von Phenol anwendbar, da selbst bei starkem und raschem Erhitzen die Oxybenzoëssäure fast unverändert destillirt. Auch die Zersetzung durch Säuren führt hier nicht zum Ziel: beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 230° oder rauchender Salzsäure auf 270° war keine Kohlensäureabspaltung zu bemerken. Ich musste mich daher entschliessen, durch Destillation mit Kalkhydrat das Phenol darzustellen. Dazu ist allerdings eine hohe Temperatur erforderlich und eine sogenannte molekulare Umlagerung wird dadurch eher möglich. Diesem Einwurf möchte ich entgegenhalten, dass eine solche Umlagerung auch bei anderen Reactionen nicht ausgeschlossen ist, also auch für die Darstellung der Phenole aus Salicylsäure und Paraoxybenzoëssäure, bei welcher allerdings die Temperatur von 180° kaum überschritten wird, möglich wäre, dass aber andererseits alle drei Säuren aus Phenol

1) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 143.

2) Ann. Chem. Pharm. XCI, 185.

synthetisch gewonnen werden können nach den Methoden von Kolbe und Körner.

Ich stelle nun die Eigenschaften der Phenole verschiedener Herkunft zusammen:

	Siedepunkt.	Schmelzp.
Phenol aus Theer	182 ^o .1	38 — 40 ^o
„ „ Paraoxybenzoës.	182.1 bei 757 ^{mm} .2	38 — 40 ^o
„ „ Salicylsäure	182.1 bei 757.2	39 ^o
„ „ Oxybenzoësäure	182.3 — 182.5 bei 761 ^{mm} .3	39 ^o .5
	Spec. Gew. bei 46 ^o .	Spec. Gew. bei 56 ^o .
	1.0558	1.0463
	1.0567	1.0470
	1.0560	1.0467
	1.0559	1.0476

Ein Zweifel an der Identität dieser Körper kann hiernach wohl nicht bestehen.

4. Die Wasserstoffatome *b*, *c* und *d* liegen zu *a* nicht symmetrisch, denn sonst könnten nach ihrer Vertretung durch Hydroxyl, das Carboxyl in *a* stehend gedacht, nicht drei von einander verschiedene Oxybenzoësäuren entstehen. Da nun aber zwei Paare solcher zu *a* symmetrisch liegender Wasserstoffatome im Benzol existiren ¹⁾, so giebt es noch zwei Wasserstoffatome *e* und *f*, die wenn sie durch OH vertreten sind, in *a* aber immer noch die Carboxylgruppe steht, die Bildung zweier Oxybenzoësäuren veranlassen, identisch mit zwei bereits bekannten Säuren und zwar, wie ich früher bewiesen habe ²⁾, mit Salicylsäure und Oxybenzoësäure. Daraus ergibt sich aber die Identität der Phenole, deren OH-Gruppe die Wasserstoffatome *e* und *f* vertreten, mit dem bereits bekannten Phenol und daraus schliesslich der Nachweis, dass dieses Phenol das einzig mögliche ist, also die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome im Benzol ³⁾.

Der hier geführte Beweis beruht wesentlich auf unserer allgemeinen Anschauung über die Ursachen der Isomerie und über den Vorgang bei chemischen Reactionen, den wir, sobald es überhaupt mög-

¹⁾ Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 344.

²⁾ Diese Berichte II, 142.

³⁾ Erlenmeyer hat in einer kürzlich der königl. bayr. Akad. vorgelegten Abhandlung über die Constitution der Chinone die Ansicht ausgesprochen, es seien Disubstitutionsproducte des Benzols, entstanden durch Vertretung zweier an benachbarten und einfach gebundenen Kohlenstoffatomen liegenden Wasserstoffatomen unwahrscheinlich. Hierdurch will Erlenmeyer die Existenz von nur drei isomeren Disubstitutionsproducten des Benzols erklären. Obgleich ich die Gründe für Erlenmeyer's Ansicht nicht kenne, so scheint diese mir doch nicht stichhaltig. Aus den Versuchen von Hübner und Petermann folgt, dass aus Benzoësäure durch Vertretung zweier verschiedener Wasserstoffatome Salicylsäure entstehen kann. Nimmt man aber, wie jetzt wahrscheinlich ist, diese als 1.2, so wäre hierdurch schon Erlenmeyer's Behauptung widerlegt.

lich ist, also nicht Abspaltung oder Addition erfolgt, als nur in einem Austausch von Atomen oder Atomgruppen gegen andere, d. h. als Substitution, auffassen, so dass die eintretenden Atome oder Atomgruppen die Beziehungen der ausgetretenen übernehmen, das entstandene Molecul also mit dem vorhandengewesenen noch eine Reihe solcher Beziehungen gemein hat. Ganz speciell aber beruht der Beweis auf unseren von Kekulé herrührenden Anschauungen über die Isomerie bei aromatischen Verbindungen. Giebt man diese zu, so scheint mir der Beweis kaum anfechtbar. Der schwächste Theil ist wohl die sub 4 aufgestellte Behauptung, namentlich weil der von mir herangezogene Satz über die Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffpaare im Benzol aus einer Reihe von Thatsachen abgeleitet ist, die ich nicht selbst controlirt habe und die vielleicht nicht über jeden Zweifel erhaben sind.

Um diesem letzten Einwand zu begegnen, habe ich eine Untersuchung begonnen, die, wie ich denke, einen sicheren Beweis jenes Satzes liefern wird.

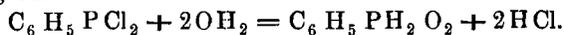
486. A. Michaelis und J. Ananoff: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Fünfte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 8. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber phosphenylige Säure und die Constitution der phosphorigen Säure.

Ebenso wie man aus Phosphorchlorür durch Zersetzen mit Wasser phosphorige Säure erhält, bildet sich aus dem Phosphenylchlorid das entsprechende Phenylderivat $C_6H_5PH_2O_2$. Man lässt aus einem Scheidetrichter das Phosphenylchlorid allmählig in Wasser eintropfen, erbitzt zuletzt bis zum Sieden und filtrirt von etwas ausgeschiedenem Phosphor ab. Im Filtrat scheidet sich die schwer lösliche Säure sofort ab und zwar zuerst als dünnflüssiges Oel, da sie unterhalb des Siedepunktes des Wassers schmilzt. Nach völligem Erkalten erstarrt das Oel krystallinisch, während sich gleichzeitig über demselben bei niederer Temperatur ausgeschiedene weisse Krystallblättchen ansetzen. Die Säure ist nach dem Appressen und Trocknen über Kalk sofort rein. Das Phosphenylchlorid setzt sich also mit Wasser nach der Gleichung um:



Die phosphenylige Säure, wie wir diese Verbindung entsprechend der Phosphenylsäure benannt haben, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich. 100 Th. Wasser lösen bei