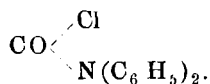


Filtrirt man von demselben ab, so erhält man nach dem Verjagen des Ligröins einen festen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisirt in hübschen Blättchen anschiesst.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 85° C.

Die Analyse ergab die Formel:



Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Diphenylamin auf dies Chlorid habe ich phenylirte Harnstoffe erhalten, über die ich, ebenso wie über die sonstigen Reactionen des Chlorids, später berichten werde.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer.

#### 481. A. Ladenburg: Polemisches und Theoretisches.

(Eingegangen am 17. Decbr.)

Wenn ich auch im Allgemeinen kein Freund von Reclamationen bin und deshalb wiederholt Angriffe gegen meine Arbeiten oder Darlegungen, welche meine Untersuchungen ungenügend oder gar nicht berücksichtigten, ohne Erwiderung gelassen habe<sup>1)</sup>, so glaube ich doch jetzt dieses Schweigen gegenüber einer Arbeit von Hübner brechen zu sollen<sup>2)</sup>. Bei Besprechung der Constitution des Benzols und seiner Derivate hat dieser meine Arbeiten der letzten Jahre zum Theil gänzlich ignorirt, zum Theil so dargestellt, dass die darin enthaltenen Resultate fast werthlos werden. Derselbe hat am Schluss seiner Abhandlung auf die Wichtigkeit seiner Untersuchungen hingewiesen, mit Hülfe deren er hofft, die Lösung einer Frage zu gewinnen, welche ich schon vor mehreren Jahren gegeben habe, ohne dass er auch nur mit einem Worte dieser meiner Untersuchungen gedenkt.

Hübner schreibt: „Die Annahme von den zweimal je zwei gleichartigen H-Atomen im Benzol wird aber durch keine Thatsache bisher unterstützt. Demnach darf dieser Satz nicht als wichtige Grundlage zu sogen. Beweisen benutzt werden“. Weiter hofft Hübner durch Vollendung seiner Versuche die Richtigkeit dieses Satzes ableiten zu können und begründet damit die grosse Bedeutung derselben. Nun habe ich aber schon im Jahre 1872 (Ber. V, 322) darauf hinge-

<sup>1)</sup> V. Meyer, Ber. III, 114. Hübner, Ann. chem. 159, 35. Körner, gaz. chimica tomo IV. Richter, Ber. VIII, 1419 etc.

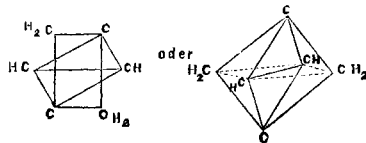
<sup>2)</sup> Vergl. d. Ber. VIII, 1215.

wiesen, dass aus Versuchen von Carstanjen die Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffpaare gefolgert werden könne und habe diesen Beweis später ausführlich gegeben (Liebig Ann. 172, 348). Allerdings habe ich selbst eingesehen, dass meine Ableitung nicht ganz streng sei (Ber. VIII, 1688) und habe deshalb kürzlich einen neuen Nachweis für diesen Satz gegeben, der allerdings Hübner beim Niederschreiben seiner Abhandlung nicht bekannt sein konnte. Immerhin war aber auch meine erste Ableitung des Satzes derart, dass sie nicht verdiente einfach ignoriert zu werden. Es sei mir gestattet auf diese Betrachtungen hier zurückzukommen, da ich jetzt in der Lage bin den Beweis zu vervollständigen.

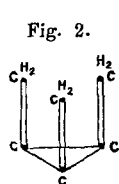
Carstanjen hat gezeigt, dass die durch Oxydation aus Thymol und Diamidothymol gewonnenen Oxythymochinone identisch sind. Dies kann, wie ich früher gezeigt habe, nur in dreierlei Weise gedeutet werden.

I. Im ersten Falle folgt unmittelbar die symmetrische Stellung zweier H-Atome zu den übrigen 4 und daraus die symmetrische Lage zweier H-Paare einem fünften gegenüber. Damals schon habe ich die Unwahrscheinlichkeit dieses Falles hervorgehoben. Ich will dafür hier bestimmte Gründe angeben, die sich aus unsern allgemeinen Anschauungen über Valenz ergeben. Sollen, was dieser Fall verlangt, 2 H-Atome 4 andern gegenüber symmetrisch gestellt sein, so heisst das, die 2 C-Atome, mit welchen diese 2 H-Atome verbunden sind, sind in gleicher Weise an die 4 andern C-Atome des Benzols gebunden. Dieser Bedingung kann aber nicht genügt werden, da die zwei ersten C-Atome schon zur Bindung der 4 C-Atome ihre Valenzen erschöpft haben und keine H-Atome mehr zu binden vermögen. Wird die Symmetrie aber dadurch erreicht, dass diese 2 C-Atome mit den C-Atomen, an denen die 4 H-Atome liegen, gar nicht gebunden sind, so ist dies nur dann möglich, wenn die letztern auf nur 2 C-Atome vertheilt sind, so dass die zwei letzten C-Atome das Molekül zusammenhalten. Man kommt so nothwendig auf Fig. 1, als Benzolschema,

Fig. 1.



welches der bekannten Thatsache der Benzolbildung aus Acetylen und der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe widerspricht und ausserdem nur bei gewissen Bisstitutionsderivaten 3, bei andern 2 Isomerien zulässt, also höchst unwahrscheinlich, ja sogar unmöglich ist. Uebrigens ist bei dieser Formel die Gleichwerthigkeit der 2 H-Paare

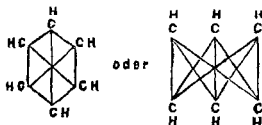


einem fünften gegenüber vollständig gewahrt. Das Letztere gilt auch von Formel Fig. 2, die ich gleichfalls für unmöglich halte. Auch hier sind nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate ableitbar und auch andere nothwendig an eine Benzolformel zu stellende Bedingungen nicht erfüllt. Von anderen ähnlichen Formeln ist daher hier keine Rede.

II. Im zweiten Falle habe ich früher schon die Richtigkeit desselben Satzes ohne weitere Voraussetzungen nachgewiesen.

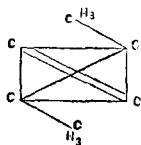
III. Im dritten Fall folgte unmittelbar die symmetrische Lage dreier H-Atome gegen die drei andern. Diesen Fall bezeichnete ich damals schon als unmöglich. Die Gründe dafür sind sehr einfach, denn er führt nothwendig, wenn nur CH-Gruppen im Benzol vorausgesetzt werden, was mir unerlässlich erscheint, zu der bekannten Formel, Fig. 3, die nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate zulässt, wie ich das schon Kekulé gegenüber hervorgehoben habe<sup>1)</sup>.

Fig. 3.



Wollte man eine andere Formulierung, denn die aus CH-Gruppen zulassen, so würde man wohl kaum eine andere Formel als die in Fig. 4 abgebildete auffinden, und auch diese würde wieder nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate zulassen. Uebrigens, obgleich dadurch dieser dritte Fall als unmöglich nachgewiesen ist, so ist selbst hierbei noch die Gleichwerthigkeit der 2 H-Paare gewahrt.

Fig. 4.



Damit wäre also der früher von mir gegebene Beweis vervollständigt. Um jeden Zweifel über die Richtigkeit der dabei zu Grunde liegenden Versuche zu heben, werden diese in meinem Laboratorium wiederholt.

Hübner spricht auch von der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol, welche er für „recht gut“ begründet hält. Er giebt an, dass besondere Versuche angestellt worden seien, um dieses nachzuweisen, und citirt dann drei Abhandlungen, von denen die erste von ihm und Alsberg gemeinschaftlich, die zweite von einem seiner Schüler, die dritte von mir ausgeführt ist.

Die Untersuchung von Hübner und Alsberg zeigt, dass man aus Brombenzol 2 Bromnitrobenzole gewinnen kann, die beide durch Reduction Anilin liefern, und dass weiter aus Brombenzol eine Brombenzolsulfosäure und ein Brombenzolsulfochlorid erhalten werden

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 172, 353.

können, welches letztere in das gewöhnliche Benzolsulfhydrat verwandelt werden kann. Daraus kann man höchstens die Identität dreier und eigentlich nur die zweier H-Atome im Benzol nachweisen. Die Abhandlung von Rose zeigt, dass die Brommesitylensulfosäure aus Brommesitylen identisch ist mit der aus Mesitylensulfosäure. Daraus lässt sich für diese Frage kein bestimmter Schluss ziehen. Was nun meine Abhandlung über das Mesitylen betrifft, so habe ich niemals behauptet, daraus die identische Bindungsweise aller Benzolwasserstoffatome herleiten zu können. Alle drei Abhandlungen zusammen geben also diesen Nachweis nicht.

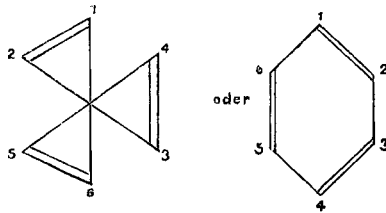
Dagegen verschweigt Hübner, dass ich die Existenz eines zweiten Pentachlorbenzols — der einzig scheinbar wohl fundirten Thatsache seit Aufstellung der Kekulé'schen Theorie, welche gegen die Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe sprach — annullirt habe; er ignorirt weiter, dass ich im vorigen Jahre (diese Berichte VII, 1684) eine besondere Abhandlung veröffentlicht habe, worin diese Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe nachgewiesen ist.

Schon aus dem, was ich bisher mitgetheilt habe, geht hervor, wie durchaus unbegründet Hübner's Vorwurf ist, ich hätte schon seit dem Jahre 1869 die Natur der Benzolwasserstoffe als festgestellt betrachtet, eine Behauptung, die er auch durch kein Citat aus der fraglichen Abhandlung stützen kann. Wie weit ich damals von einer solchen Ansicht entfernt war, ersieht man aus der wenige Wochen später erschienenen Abhandlung (Ber. III, 274) und aus meinen seitherigen, nunmehr erfolgreichen Bemühungen, diese Frage zu einem Abschluss zu bringen.

Was Hübner's weitere Kritik meiner Abhandlung aus dem Jahre 1869 betrifft, so habe ich selbst in jener Abhandlung die Cautelen angegeben, unter denen der dort geführte Beweis zutreffend ist — dass jene Bedingungen auch wirklich erfüllt sind, habe ich nun nachträglich bewiesen. Der „bildlichen Formeln“ habe ich mich nur in so weit bedient, als ich hoffte, dadurch das Verständniss zu erleichtern. Hätte ich allerdings damals gewusst, wie heute noch die einfachsten und bestbekanntesten Formeln missverstanden werden können, ich hätte es nicht gethan. Hübner gebraucht zur Widerlegung der Richtigkeit meines Beweises eine Formel, die für Jeden, der Formeln richtig versteht<sup>1)</sup>, identisch ist mit der damals von mir gebrauchten, dem alten Kekulé'schen Sechseck, und er will daraus ableiten, dass den Thatsachen auch genügt wird durch die Annahme von drei Orto-, einer Meta- und einer Parastellung. Während er also meinen Be-

<sup>1)</sup> Bekanntlich sollen unsere Formeln nur die Bindungsweise und nicht die Lagerung der Atome darstellen. Wenn oben von Lage und Stellung der Atome die Rede ist, so bezieht sich auch dies natürlich nur auf die Bindungsweise.

Fig. 5.



merkungen entsprechend (Ber. III, 140) 1. 2 von 1. 6 unterscheidet, hält er 1. 3, 1. 4 und 1. 5 für identisch, weil die betreffenden Kohlenstoffe nicht miteinander gebunden sind, während doch Kekulé schon die Unterschiede dieser drei Stellungen hervorgehoben hat. Wenn der Deutung der Formeln allerdings so weiter Spielraum gelassen werden könnte, so wären sie überhaupt sinnlos.

Dass man die Existenz von Thatsachen übersehen und sie als neu schildern kann, namentlich wenn sie an und für sich von geringer Bedeutung sind und mehr zufällig von dem Gebiete der Untersuchung berührt werden, ist wohl schon oft vorgekommen und mir selbst kürzlich passirt. Ich glaube nicht, dass dem Betreffenden daraus ein schwerer Vorwurf gemacht werden kann. Dass man aber über einen allgemeinen theoretischen Gegenstand schreibt, ohne auch nur annähernd die einschlagende Literatur zu beachten oder zu verstehen, scheint mir wohl der Missbilligung werth, der ich durch diese Veröffentlichung Ausdruck gegeben habe.

#### 482. W. Zuelzer: Ueber die relativen Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile.

(Eingegangen am 21. December.)

Die Analyse des Harns hat sich bisher vorzugsweise mit den absoluten Quantitäten einzelner Harnbestandtheile beschäftigt. Dadurch ist zwar die Kenntniss von den Vorgängen des Stoffwechsels in Bezug auf einzelne Bestandtheile des Organismus, namentlich z. B. in Bezug auf die N-haltigen, erheblich gefördert worden; es liess sich aber hierdurch nicht entscheiden, ob die übrigen in die Zusammensetzung des Thierkörpers eingehenden Substanzen und besonders die unorganischen in einer entsprechend gleichmässigen oder in ungleichmässiger Weise vom Stoffwechsel betroffen werden.