

geht jedoch der Bildung der Carbacetoxylsäure die Bildung der Monochloracrylsäure voraus. Bekanntlich haben Werigo und Werner¹⁾ aus ihrer Monochloracrylsäure (aus β -Dichlorpropionsäure, aus Glycerinsäure) durch Einwirkung von Ag_2O Carbacetoxylsäure erhalten und dieselbe Säure erhielt Klimenko²⁾ aus α -Dichlorpropionsäureäther (aus Pyrotraubensäure) mittelst Ag_2O , wenn er bei höherer Temperatur operirte, neben Essigsäure. Durch Behandlung einer wässrigen Lösung von α -Dichlorpropionsäure mit kohlensaurem Silber haben wir ein in Wasser leicht lösliches Salz in kleinen bräunlichen Nadeln erhalten, welches beim Glühen 54.7 pCt. Ag hinterliess. Wir vermuthen, dass dieses Salz mit etwas essigsauerm Salz verunreinigtes carbacetoxylsaures Silber gewesen ist, welches nach der Formel: $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_4$ 51.2 pCt. Ag enthält.

Die Untersuchung der α -Dichlorpropionsäure wird fortgesetzt. Wir erwähnen noch, dass es uns nicht gelungen ist, diese Säure durch Behandlung mit Chlor bei höherer Temperatur und Gegenwart von Jod höher zu chloriren und dass wir damit beschäftigt sind, Propionsäure mittelst Chlor in Substitutionsprodukte überzuführen.

501. J. H. van't Hoff: Die Ladenburg'sche Benzolformel.

(Eingegangen am 13. December.)

In seiner letzten Zusammenstellung der theoretischen Ansichten über das Benzol und seine Derivate³⁾ kommt Ladenburg noch einmal auf die Vergleichung des ursprünglichen Sechsecks mit der von ihm gegebenen abgeänderten Formel zurück. Er schliesst, dass bloß letztere der wahre Ausdruck der bekannten Isomerieverhältnisse ist, ersteres aber der Einfachheit wegen einen gewissen Vortheil darbietet. Seine eigenen Worte sind (S. 28):

„Damit wäre denn nachgewiesen, dass die sogenannte Prismenformel die einzige ist, welche den bisher besprochenen Anforderungen an eine Benzolformel genügt. Da nun aber trotz jener Mängel die Sechseckformel von den meisten Chemikern beibehalten ist und da auch ich gern zugebe, dass ausser jenem berechtigten Einwand, diese für die weiteren Speculationen ebenso, wenn nicht noch besser geeignet ist, wie die Prismenformel, so werde auch ich mich einer Inconsequenz schuldig machen, indem ich bei den späteren Betrachtungen die Formel Kekulé's neben der anderen gebrauche.“

¹⁾ l. c.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Ag_2O auf Dichlorpropionsäureäther. Diese Ber. VII, 1405.

³⁾ Theorie der aromatischen Verbindungen. Vieweg, 1876.

Der Nachweis, dass gerade die Prismenformel auf dieselben Schwierigkeiten stösst, wie das Sechseck mit festen Doppelbindungen, nimmt ersterer den bis jetzt auf sie gelegten Vorzug und macht nicht nur die ursprünglichen Kekulé'sche Auffassung zur einfacheren, sondern auch zu der sich den Thatsachen am besten anschmiegenden Vorstellung. Diesen Nachweis zu geben ist Zweck des vorliegenden Aufsatzes.

Die vollkommen gleichen Symmetrieverhältnisse von Ladenburg's Prisma und Kekulé's Sechseck mit festen Doppelbindungen machen schon im Voraus eine Gleichheit der hergeleiteten Isomeriefälle nothwendig.

Fig. 1.

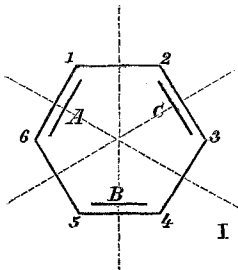
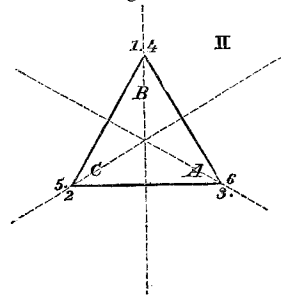


Fig. 2.



Beide haben vier Symmetrieebenen; drei davon durchschneiden sich unter Winkeln von 60° in einer Linie, die senkrecht zur vierten steht. (A, B und C stellen die ersteren drei im Durchschnitt vor.)

Ein specieller Fall ergibt dies aber sofort.

Die Möglichkeit zweier Orthoderivate 1, 2 und 4, 5, je nachdem beide Kohlenstoffatome im Sechseck durch eine doppelte oder einfache Bindung vereinigt sind, findet sich in der Prismen-

Fig. 3.

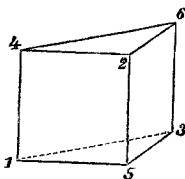


Fig. 4.

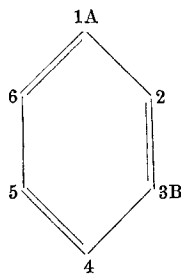
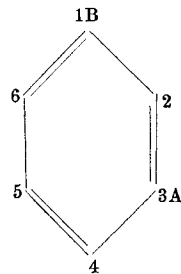


Fig. 5.



formel wieder. Unter sich vollkommen gleich sind zwar die Derivate 1, 2, 5, 6 und 3, 4, verschieden aber von 4, 5, 2, 3 und 6, 1. Es ist unmöglich, ersteren Fall durch etwaige Drehung des Prisma in letzteren zurückzuführen.

Gleiches ergibt sich in anderen Fällen.

Sind im Benzol zwei Wasserstoffe durch verschiedene Gruppen *A* und *B* ersetzt, so giebt Kekulé's Sechseck mit festen Doppelbindungen nicht nur zwei Ortho-, sondern auch zwei Metaderivate. Ein Produkt 1,3 ist verschieden, je nachdem *A* oder *B* die Stelle 1 vertreten.

Fig. 6.

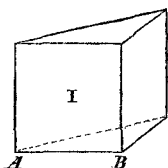
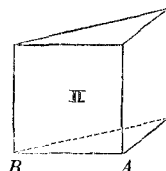


Fig. 7.



Ganz dasselbe ergibt aber auch Ladenburg's Formel.

Eine genaue Betrachtung lehrt, dass I und II absolut verschieden sind, welcher Unterschied nicht eine etwaige Folge von der Stellung des Prismas ist.

Diese Betrachtungen lassen sich weiterführen, und als Schluss ergibt sich, dass alle eigenthümlichen Isomeriemöglichkeiten, die im Sechseck von der ersten Lage der Doppelbindungen herrühren, sich in der Prismenformel ganz ähnlich wiederfinden. Wo nun durch eine bestimmte Auffassung der Doppelbindungen, wie schon Kekulé sie gab, wenigstens die Möglichkeit dargethan ist, im Sechseck die Schwierigkeiten zu beseitigen, bleiben sie blos der Ladenburg'schen Formel anhaften. Somit ist die ursprüngliche Auffassung Kekulé's nicht nur die einfachere, sondern auch die den Thatsachen am meisten gemässe Formel des Benzols.

Utrecht, Thierarzneischule.

502. C. Liebermann u. O. Burg: Ueber das Brasilin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Die grosse Aehnlichkeit der Chromogene des Blau- und Rothholzes, des Hämatoxylin und Brasilins, ist bekannt. Beide bilden wasserlösliche, süß schmeckende, bernsteingelbe, wasserhaltige Krystalle. Ihre Lösungen oxydiren sich leicht an der Luft, namentlich bei Ammoniakgehalt derselben, unter Bildung der Farbstoffe, welche auch einen Bestandtheil der entsprechenden Farbholzextrakte ausmachen, sich in Alkalien mit intensiver — beim Brasilin röthlicher, beim Hämatoxylin blauerer — Farbe lösen, und Beizen, die Thonerdebeize mit demselben Unterschied von Roth und Blau, anfärben. Die technische Gewinnung in der Form von Extrakten, die Verwendung in der Färberei und Druckerei ist für beide Farbstoffe die gleiche.