

stände; thatsächlich unterscheidet sich die von mir aus vielen Analysen abgeleitete empirische Formel der Aniluvitoninsäure nur im Wasserstoffgehalt von der Formel einer Chinolincarbonsäure. Die weitere Untersuchung wird in dieser Beziehung Aufklärung verschaffen.

München, 17. November 1880.

511. Julius Thomsen: Zur Benzolformel.

(Eingegangen am 25. November.)

Vor Kurzem (diese Berichte XIII, 1806—11) bin ich durch eine Messung der Verbrennungswärme des Benzols zu dem Schlusse gelangt, dass das Molekül des Benzols keine doppelten Valenzen enthält, sondern dass die 6 Kohlenstoffatome desselben durch 9 einfache Valenzen gebunden sind.

Man hat mir nun die Frage aufgeworfen, ob der von mir gezogene Schluss bezüglich der Constitution des Benzols mit denjenigen Resultaten im Einklang steht, welche Hr. Brühl aus seinen Untersuchungen über die Molekularrefraktion der Körper ableitet. Ich werde die Frage hier zu beantworten versuchen.

Die molekulare Refraktion ist bekanntlich das Produkt aus dem Molekularvolumen mit dem um die Einheit verminderten optischen Brechungsvermögen der Körper, und die Untersuchung zeigt, dass dieselbe von den im Molekül enthaltenen Elementen abhängig ist und für eine Mehrzahl von Körpern aus ihrer Zusammensetzung in constanter Art sich berechnen lässt, indem man den einzelnen Elementen besondere Coëfficienten beilegt. Die Molekularrefraktion des Körpers wird alsdann die Summe der Coëfficienten der constituirenden Elemente.

Während man nun für eine Mehrzahl von Körpern, welche nach der üblichen chemischen Theorie nur einfache Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch erreicht, stellt sich eine Abweichung für diejenigen Körper heraus, welche nach der üblichen Theorie mehrfache Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sollten, indem eine doppelte Bindung die Molekularrefraktion um 2 Einheiten vermehrt. Für das Benzol und einige andere aromatische Körper wird deshalb die Molekularrefraktion um 6 Einheiten grösser, als sich nach den oben genannten Principien berechnet, und Hr. Brühl schliesst deshalb, dass das Benzol 3 doppelte Valenzen enthält, wie es die übliche Theorie fordert.

Betrachten wir die Sache etwas näher! Die Molekularrefraktion wird als ein Ausdruck für die Dichte des Körpers angesehen, und

man schliesst dann folgerecht, dass, wenn der Körper eine grössere Molekularrefraktion als die normale, aus seinen Elementen berechnete zeigt, dieses auf eine grössere Dichte deutet, welche aus einer kräftigeren Bindung der Kohlenstoffatome des Körpers entspringt, und man schliesst ferner, dass diese grössere Dichte beim Benzol durch die Gegenwart von 3 doppelten Bindungen sich erklären lässt.

Die Erklärung der grösseren Dichte lässt sich aber eben so leicht und folgerecht in anderer Art geben. Nach der Theorie würde eine Bindung der 6 Kohlenstoffatome durch 6 einfache Bindungen die normale Dichte und die normale Molekularrefraktion geben; jedes Kohlenstoffatom wäre alsdann mit 2 anderen Kohlenstoffatomen verbunden. Nun enthalten die 6 Kohlenstoffatome noch 6 Valenzen, welche 3 einfache Bindungen geben können. Werden diese 3 einfachen Bindungen dazu verwendet, um jedes Kohlenstoffatom mit 3 anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden, so muss in der That, wenn überhaupt die Bindungen auf die Dichten influiren können — und dieses ist ja die Grundlage, auf welcher Hr. Brühl die Gegenwart doppelter Bindungen im Benzol zu beweisen versucht —, eine Bindung jedes Kohlenstoffatoms an 3 andere Kohlenstoffatome nothwendigerweise eine grössere Dichte hervorbringen, als wenn jedes Kohlenstoffatom nur von 2 anderen Kohlenstoffatomen gebunden wird.

Die muthmassliche grössere optische Dichte, d. h. die um 6 Einheiten grössere Molekularrefraktion des Benzols, erklärt sich demnach eben so leicht durch die Annahme der Gegenwart von 9 einfachen Bindungen, die jedes Kohlenstoffatom an 3 andere binden, als durch die Annahme von 3 doppelten Bindungen, — ganz abgesehen von der muthmaasslichen relativen Stärke der einfachen und doppelten Bindungen.

Ich bin darauf aufmerksam gemacht worden, dass Hr. L. Hermann schon vor 11 Jahren (Vierteljahresschrift der Naturforscher-Gesellschaft in Zürich 1869, auch Chemisches Centralblatt 1869 No. 34—35) es als wahrscheinlich gehalten hat, dass im Benzol keine doppelten Bindungen zugegen sind, sondern nur 6 einfache, oder dass bei Kekulé'scher Gruppierung die doppelten Bindungen nur mit einfacher Kraft stattfinden. Diese Abhandlung war mir freilich wohl bekannt, denn ich habe vor 11 Jahren im 2ten Bande dieser Berichte S. 482 eine eingehende Kritik derselben geliefert, aber die citirte Aeusserung war mir doch völlig aus dem Gedächtniss gekommen, sonst hätte ich wohl gelegentlich meiner Untersuchung über das Benzol dieselbe erwähnt, und die Ursache ist einfach die gewesen, dass ich dieselbe als völlig unbegründet gehalten habe. Hr. Hermann stützt sich nämlich auf die von Favre und Silbermann gemachte Bestimmung der Verbrennungswärme des Phenols, und seine Berechnungen geben eine Abweichung von 4.1 pCt. von dem gefundenen Werthe;

da aber 4.1 pCt. der Verbrennungswärme dieses Körpers etwa 30,000 Wärmeeinheiten beträgt, während die Bildungswärme des Körpers nur etwa 50,000 Wärmeeinheiten beträgt, kann aus diesen Zahlen durchaus Nichts bezüglich der Constitution des Phenols abgeleitet werden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1880.

512. Th. Thomsen: Ueber *Multipla* in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 25. November.)

In einer Abhandlung über die chemische Zusammensetzung des Holzes (Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 19, S. 146) habe ich unter dem Namen Holzgummi ein Kohlehydrat beschrieben, welches im Holze der Laubbäume in beträchtlicher Menge, bis 25 pCt. der trocknen Holzmasse, vorkommt und sich mit kalter verdünnter Natronlauge aus dem fein zertheilten und mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigten Holze ausziehen lässt. Im wintergefallten Holze ist aber das Holzgummi bisweilen von Amylum begleitet, und da diese beiden Körper, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, sich auch in vielen anderen Beziehungen auf analoge Weise verhalten, kann das aus dem wintergefallten Holze dargestellte Holzgummi mit desorganisirtem Amylum verunreinigt sein. Ich habe deshalb ein Mittel gesucht, um einen solchen Gehalt von Amylum im Holzgummi quantitativ zu bestimmen, und hierzu bot sich sehr bequem das ungleiche Verhalten dieser beiden Körper gegen polarisirtes Licht, indem sie beide ein starkes Drehungsvermögen besitzen, aber in entgegengesetzter Richtung.

Ich habe deshalb das specifische Drehungsvermögen beider Körper in alkalischer Lösung bestimmt, indem ich die lufttrocknen Substanzen, deren Wassergehalt in besonderen Versuchen festgestellt war, bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Natronlauge löste. Die Drehung wurde bei Anwendung von 1 bis 2 procentigen Lösungen in Corny-Jelett's Halbschattenapparat, welcher Minuten anzeigt, beobachtet und auf solche Weise die folgenden Zahlen gefunden:

$$\text{Holzgummi } (\alpha)_D = - 84^{\circ}$$

$$\text{Amylum } . (\alpha)_D = + 168^{\circ}.$$

Der numerische Werth dieser zwei Grössen verhält sich genau wie 1:2. Um zu erfahren, ob dieses einfache Zahlenverhältniss dem Zufalle zuzuschreiben sei, oder ob ähnliche Regelmässigkeiten sich bei anderen Kohlehydraten darbieten, habe ich aus den früher bekannten Drehungswinkeln dieser Körper, so wie sie gewöhnlich für wässrige Lösungen angegeben werden, die Grösse von $(\alpha)_D$ berechnet,