

Trichlornaphtochinon und wie die Tetrachlorphtalsäure genau bei 250° C.!

Auch die eingehendere Untersuchung dieser Substanzen, deren Darstellung in grösseren Mengen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, wird von Hrn. v. d. Lippe fortgesetzt.

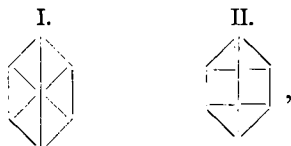
Freiburg, 11. Juni 1882.

## 282. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Nachdem die Discussion über die Frage, wie die Konstruktion des dem Benzol zu Grunde liegenden Kohlenstoffkernes  $C_6$  zu interpretiren ist, längere Zeit geruht hatte, ist dieselbe neuerdings von verschiedenen Seiten wieder in Anregung gebracht worden; und zwar sind namentlich gegen die ursprüngliche Kekulé'sche Aufstellung der zwischen den ringförmig gebundenen 6 Kohlenstoffatomen anzunehmenden, abwechselnden, einfachen oder doppelten Bindungen zwei neue Argumente geltend gemacht worden; das ist einmal die bei der Oxydation mittelst salpetriger Säure aus Brenzcatechin oder Protocatechusäure erfolgende Bildung von Carboxytartronsäure<sup>1)</sup>, und zweitens die Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols im gasförmigen Zustand<sup>2)</sup>. Die letztere Beweisführung bildet eine willkommene Vervollständigung derjenigen Gründe, welche mich wohl zuerst vor 15 Jahren dazu veranlasst hatten, aus rein chemischen Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate Zweifel an der Berechtigung der ursprünglichen Kekulé'schen Benzolformel herzuleiten; und wenn man noch die von Ladenburg und Anderen verschiedentlich zur Geltung gebrachten Einwürfe gegen die Kekulé'sche Formel hinzunimmt, so wird man nicht mehr zweifelhaft sein können, dass dieselbe heute in der That nicht mehr als allen thatsächlichen Verhältnissen genügend Rechnung tragend betrachtet werden kann. —

Von den 2 Formeln:



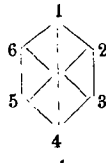
<sup>1)</sup> Barth, Wien. Monatsh. I, 869.

<sup>2)</sup> Thomsen, Diese Berichte XIII, 1811.

welche ich damals dem Kekulé'schen Schema gegenüberstellte, hat sich die zweite in der ihr von Ladenburg gegebenen, körperlichen Form eines dreiseitigen Prismas am meisten Eingang und Anerkennung verschafft, während merkwürdiger Weise die Formel I als den Anforderungen nicht genügend fast allgemein zurückgewiesen worden ist, insofern sie nur zwei isomere Bisubstitutionsderivate für das Benzol abzuleiten gestatte<sup>1)</sup>. Diese letztere Behauptung, die auch R. Meyer<sup>2)</sup> neuerdings wieder zu beweisen versucht hat, beruht evident auf einer ganz irrigen Auffassung, und wie dieselbe zuerst von Ladenburg (l. c.) ausgesprochen ist, so lässt sie sich nicht schlagender und einfacher widerlegen, als durch Ladenburg's eigene Worte, mit denen er seinen Anschauungen über die Bedeutung der Prismenformel Ausdruck gegeben hat.

»Benutzt man«, sagt Ladenburg (diese Berichte II, 272), »wie dies häufig geschieht, graphische Formeln zur Veranschaulichung der Constitution, so sind die geometrischen Verhältnisse maassgebend für die gegenseitigen Beziehungen der Atome, wobei wir . . .«.

Nun danach ist es doch offenbar, dass ebenso, wie in der Prismenformel die Stellungen, welche den Kanten entsprechen, die gleichzeitig ein Dreieck und ein Viereck begrenzen, von anderem Werthe sind, wie die durch nur den Seitenflächen angehörende Kanten ausgedrückten Stellungen — dass ebenso in der Formel:



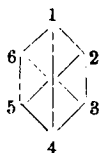
die Bindung 1 : 4 nicht gleich der Bindung 1 : 2 = 1 : 6 sein kann. Da die erstere einem Durchmesser, von dem letzteren aber jede einer Kante des Sechsecks entspricht. — Diese Rechtfertigung meiner Formel I, welche ich von vorneherein als die den besten Ausdruck für die Atombindung des Benzolkernes gewährende angesprochen habe, zu veröffentlichen, habe ich bis jetzt unterlassen, einmal weil mir eine passende Veranlassung, dieses gelegentlich zu thun, fehlte, und dann weil es mir bisher noch nicht an der Zeit erschien, von Neuem eine Discussion über die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol zu provociren: Jetzt aber dürfte der geeignete Zeitpunkt hierzu gekommen sein, zumal auch das genügende that-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 353.

<sup>2)</sup> Erlenmeyer, Lehrb. der organ. Chemie II, 89.

sächliche Material vorliegt, um Vergleiche zwischen dem Werth und der Bedeutung der beiden oben gegebenen Strukturformeln anzustellen.

Gemäss dem Schema I:



stelle ich mir vor, dass in dem Benzol jedes der sechs Kohlenstoffatome mit drei andern einfach verbunden ist, dass aber diese neun Bindungen nicht sämtlich untereinander gleichwerthig sind, sondern dass sechs derselben — einander gleich — den Zusammenhang zu einem geschlossenen Ring vermitteln, während die andern drei — auch wieder untereinander gleichwerthig, von den sechs ersten aber wesentlich verschieden — je 2 gegenüberstehende Kohlenstoffatome, wie es die 3, in einem Punkte sich schneidenden, Diagonalen darstellen, verbinden; die Annahme, dass die sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, ist mit dieser Anschauung nicht bedingt. — Bei der Bildung der Additionsprodukte werden die, durch die Diagonalen ausgedrückten, Bindungen — ich nenne sie centrale Bindungen — gelöst, so dass in den Hexaadditionsprodukten die ringförmige Bindung noch unverändert bestehen bleibt: Wird auch diese noch an einer Stelle gelöst, so ist der Uebergang in die fette Reihe, mit der Entstehung einer offenen Kette, vollendet. — Der von Kekulé<sup>1)</sup> seiner Zeit geltend gemachte Einwurf, »dass bei allen anderen Benzolformeln, ausser der seinigen mit abwechselnden, doppelten und einfachen Bindungen, angenommen werden müsste, dass durch derartige Additionen auch einfach gebundene Kohlenstoffatome gelöst werden können, wofür unter den einfacheren Kohlenstoffverbindungen kein Beispiel bekannt ist« — verliert dieser Auffassung gegenüber seine Bedeutung, da die centralen Bindungen nicht mit den gewöhnlichen einfachen Bindungen zusammenfallen, und überhaupt in den einfacheren Kohlenstoffverbindungen der fetten Reihe gar keine Analogien haben.

Gerade in dieser Erklärung der Additionsprodukte<sup>2)</sup> zeigt sich meine Benzolformel der Prismenformel, wie sie von Ladenburg und

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 364. — Ann. Chem. Pharm. 162, 84.

<sup>2)</sup> Nach den obigen Auseinandersetzungen bedarf wohl auch der von Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 162, 84) gemachte Vorwurf, »dass alle diese Formeln in Betreff der Anzahl der Additionsprodukte völlig in Verwirrung brächten«, für unsere Formel keiner besonderen Widerlegung.

anderen (R. Meyer, Lehrb. der organ. Chemie, p. 99) interpretirt wird, überlegen: Allerdings sind nach der letzteren auch sechs Bindungen (nämlich die durch die Kanten der Dreiecksseiten bezeichneten) von den drei anderen verschieden, allein die Bildung der Hexaadditionsprodukte lässt sich nicht so ableiten, dass sie auf der Lösung dreier gleichartiger Bindungen beruht: denn sollte dieses für die drei letzteren Bindungen gelten, dann müsste mit dem Additionsvorgang ein Zerfall des Moleküls in zwei Theile von je 3 Kohlenstoffatomen verknüpft sein, und wollte man sich bei den Additionen drei von den sechs ersteren Bindungen gelöst denken, dann blieben die 6 Kohlenstoffatome nicht mehr zu einer geschlossenen Kette verbunden, wie es doch die Eigenschaften der Additionsprodukte entschieden erfordern! Man muss vielmehr annehmen<sup>1)</sup>, dass für die Additionen sich von den sechs gleichwerthigen Bindungen zwei, von den anderen drei Bindungen dagegen eine lösen kann, und von dieser Annahme wird man allerdings den oben erwähnten Vorwurf Kekulé's (v. Anm.) nicht leicht abwehren können.

Eine andere, für die Prismenformel sich ergebende Consequenz, die mir bedenklich scheint, ist die, dass nach ihr als in Orthostellung stehend jedesmal 2 Kohlenstoffatome gelten müssten, welche nicht direkt mit einander verbunden sind; Meta- und Para-Stellung, dagegen sind beide durch die direkte Bindung ihrer Kohlenstoffatome charakterisirt, und erscheinen somit einander ähnlicher und in einem gemeinsamen Gegensatz der Orthostellung gegenüber, was bekanntlich einer ganzen Reihe von Thatsachen widerspricht, die weit eher auf eine gewisse Analogie<sup>2)</sup> in bestimmten Functionen der Ortho- und Para-Stellung schliessen lassen.

Ebenso geht für die Phtalsäure bei Zugrundelegung der Prismenformel, nach welcher die beiden Carboxylgruppen in dieser Säure durch drei Kohlenstoffatome getrennt aufgefasst werden müssen, die Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen verloren, nach welchen die Anhydrisirung zweier Hydroxylgruppen vorzugsweise dann erfolgt, wenn dieselben durch vier einfach aneinanderhängende Kohlenstoffatome getrennt sind. (Bernsteinsäure!)

Endlich ist doch auch die Ableitung des Naphtalins aus der prismatischen Benzolformel nicht so einfach, wie es früher von Ladenburg<sup>3)</sup> angegeben worden ist: das zeigen wohl die von Wegscheider<sup>4)</sup>

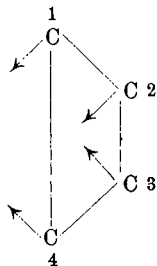
<sup>1)</sup> Erlenmeyer, Lehrb. II, 99.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B.: C. Langer, diese Berichte XV, 1060.

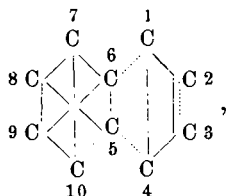
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 356.

<sup>4)</sup> Wien. Monatsh. I, 910.

und von R. Meyer<sup>1)</sup> construirten Schemate ohne jede weitere Ausföhrung zur Genöge. Was die Naphtalinformel anbetrifft, so liegen bekanntlich eine Anzahl von Thatsachen vor<sup>2)</sup>, die gegen die symmetrische Struktur derselben sprechen und es mehr als wahrscheinlich machen, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome funktionieren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne Kohlenstoffatomen fetter Bindung sich nähern! Mit meiner Benzolformel I lässt sich nun höchst einfach eine Strukturformel für das Naphtalin ableiten, die einerseits diesen Thatsachen vollkommen Rechnung trägt, und andererseits doch auch die nahen Beziehungen des Naphtalinkernes zu 2 Benzolkernen deutlich zum Ausdruck bringt; denkt man sich nämlich — wie es ja der tatsächlichen Bildung von Naphtalin aus Benzol entspricht — zwei Benzolkerne so zusammentreten, dass aus dem einen 2 Kohlenstoffatome abgespalten werden, so bleibt aus dem letzteren der Rest:



übrig; dieser lagert sich nun mit den 2 freigewordenen Valenzen von C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub> an 2 in Orthostellung stehende Kohlenstoffatome des ersten Benzolkernes an, während sich die beiden freigewordenen Valenzen von C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> gegenseitig binden, und man kommt damit zu dem Naphtalinkern der folgenden Struktur:

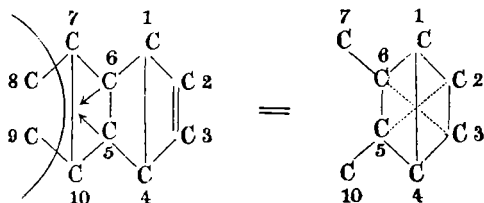


in welcher die punktirten Linien die neu gebildeten Bindungen bezeichnen. — Wie man sieht, haben in diesem Schema die, die linke

<sup>1)</sup> Erlonmeyer, Lehrb. der organ. Chemie II, 100.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 590 und 1606. — Diese Berichte X, 1303.

Seite der Figur bildenden Kohlenstoffatome unverändert die für den Benzolkern charakteristische Bindung beibehalten, während das mit den die rechte Seite bildenden Kohlenstoffatomen nicht mehr der Fall ist, und diesen letzteren ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$ ) werden diejenigen Funktionen, welche von denen aromatisch gebundener Kohlenstoffatome abweichen, zuzuschreiben sein; dennoch wird aus solchen Reaktionen, bei denen die linke Seite einer tiefergehenden Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenstoffatomen anheim fällt, auch aus dem rechts stehenden Theil wieder ein normaler Benzolkern hervorgehen können: denn denken wir uns beispielsweise durch Oxydation die Atome  $C_8$  und  $C_9$  abgespalten, so werden dadurch von den Atomen  $C_6$  und  $C_5$  zwei Valenzen — an jedem eine — disponibel, die nun, unter Reduktion der sich ja leicht lösenden, doppelten Bindung zwischen  $C_2$  und  $C_3$  zur einfachen Bindung, die centralen Bindungen  $C_5-C_2$  und  $C_6-C_3$  wieder herstellen:



Für die zuerst von Graebe<sup>1)</sup> nachgewiesenen Thatsachen giebt also unsere Naphtalinformel eine vollkommen genügende und ebenso einfache Erklärung, denn diese Thatsachen beweisen nicht — wie man bis jetzt allgemein folgern zu dürfen glaubte — dass in beiden Hälften des Naphtalinkernes die Benzolbildung schon vorhanden sei, sondern sie rechtfertigen vielmehr, ebenso wie der später von Graebe und Reverdin und Nöltig gelieferte Nachweis, dass, während  $\alpha$ -Nitronaphtalin bei der Oxydation Nitrophtalsäure liefert,  $\alpha$ -Amidonaphtalin Phtalsäure entstehen lässt — nur den Schluss, dass aus jeder der beiden Seiten des Naphtalinkernes, wenn die andere Seite durch Oxydation gespalten wird, ein Benzolkern hervorgeht oder hervorgehen kann.

Die im Vorstehenden discutirte Formel des Naphtalins, die mir heute als die am besten über die Natur dieses Körpers Rechenschaft gebende erscheint, unterscheidet sich von der von Wreden (l. c.) gegebenen Formel II nur durch die ihr zu Grunde liegende Anschauung von der Constitution des Benzolkernes: dennoch sind, wie man sieht, die von mir aus derselben abgeleiteten Schlussfolgerungen sehr we-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 1.

sentlich verschieden von den Ansichten Wreden's, welcher z. B. die Möglichkeit der Entstehung von wirklichen Benzolderivaten aus beiden Seiten des Naphtalinkernes in Zweifel zu ziehen sich genöthigt sieht. — Ich unterlasse es, schon jetzt hier die weiteren Consequenzen über die Auffassung der verschiedenen Naphtalinderivate und Naphtalinreaktionen zu verfolgen: Es genügt mir vor der Hand, gezeigt zu haben, dass sich auch mit einer unsymmetrischen Struktur des Naphtalinkernes diejenigen Reaktionen einfach und ungezwungen in Einklang bringen lassen, welche bis jetzt als schlappende Beweise für die symmetrische Formel des Naphtalins angesehen wurden.

Freiburg, den 10. Juni 1882.

**283. R. B. Warder: Ueber Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel.**

(Eingegangen am 13. Juni.)

Herr Wroblewsky, der kürzlich<sup>1)</sup> gegen die Kekulé'sche Benzolformel spricht, scheint vergessen zu haben, dass Ladenburg schon vor dreizehn Jahren<sup>2)</sup> denselben Einwand veröffentlicht hat, und dass Kekulé<sup>3)</sup> eine sinnreiche Erklärung erfunden hat. Obgleich Ladenburg<sup>4)</sup> und Michaelis einige Bedenken gegen Kekulé's<sup>5)</sup> dynamische Vorstellung der Valenz hervorgehoben haben, muss man doch die Möglichkeit zugeben, dass wenn die Kekulé'sche Formel die richtige ist, die Bindungen 1.2 und 1.6 je einfach und zweifach abwechselnd sein können.

North Bend, Ohio, 27. Mai.

**284. A. Steinmann: Ueber ein basisches Kupfersulfat.**

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wird eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von Kupfervitriol unter Verschluss auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht, nach Beobachtungen der HHrn. Merz und Weith, kein wasserfreies Vitriol, und tritt also nicht, wie erwartet wurde, eine Entfärbung der Lösung ein, sondern diese setzt ein grünes, krystallinisches Salz ab, dessen Untersuchung mir übertragen worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1023.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 140.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 162, 77.

<sup>4)</sup> Diese Berichte II, 322.

<sup>5)</sup> Diese Berichte II, 463.