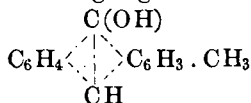


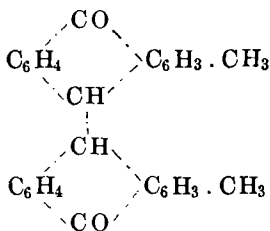
Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
C	86.59	86.58	86.99 pCt.
H	5.42	5.66	5.65 »

Diese Zahlen stimmen weniger gut auf ein Methylanthranol



(ber. 86.54 pCt. C und 5.77 pCt. H), als auf die wasserstoffärmere Formel eines verdoppelten Molecüls



welche 86.96 pCt. C und 5.31 pCt. H fordert. Auch löst sich diese Verbindung nicht in Alkali und zeichnet sich überhaupt durch ihre Beständigkeit vor dem Anthranol aus. Die Formel lässt sie als erstes Oxydationsprodukt des Methylanthranols erscheinen. Ob die aufgestellte Formel die richtige ist, werden vielleicht die weiteren Versuche zeigen.

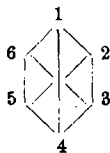
Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

361. Richard Meyer: Zur Benzolformel.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ausführungen von Ad. Claus im Heft X dieser Berichte (Seite 1405) veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen.

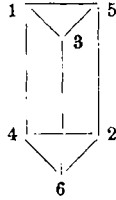
Ich habe bei Gelegenheit der Diskussion der von verschiedenen Chemikern aufgestellten Benzolformeln in meinem Lehrbuche der aromatischen Verbindungen¹⁾, S. 89 die vor 15 Jahren von Claus vertheidigte Formel



¹⁾ II. Theil von Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie.

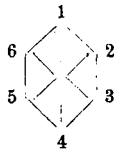
für unannehmbar erklärt, weil sie nur die Existenz von zwei isomeren Biderivaten zulässt.

Claus erklärt diese Auffassung für evident ganz irrig. Gegenüber seinen Ausführungen ist zu bemerken, dass in der Prismenformel die Stellungen, welche den zweierlei Kanten entsprechen, doch noch durch etwas anderes verschieden sind als nur durch ihre Funktion als Seiten von Dreiecken oder Vierecken. Denn die beiden Kohlenstoffatome 1 und 3 z. B. sind ausserdem, dass sie in direkter Verbind-



ung stehen, noch durch ein anderes Kohlenstoffatom 5, also auf dem Wege 1, 5, 3 mit einander verbunden; die beiden Atome 1 und 4 dagegen stehen, ausser direkt, nur durch Vermittlung von mindestens zwei Kohlenstoffatomen, z. B. auf dem Wege 1, 3, 6, 4 mit einander in Verbindung. Man sieht also, dass in der Prismenformel der Unterschied der Stellungen (1, 3) und (1, 4) nicht allein ein geometrischer ist, sondern dass die geometrische Verschiedenheit eine Verschiedenheit der Atomverkettung zum Ausdruck bringt.

Nicht so ist es bei der von Claus bevorzugten Formel.



Denn hier sind 1 und 2, ausser direkt, durch mindestens je zwei andere Kohlenstoffatome verbunden, und zwar auf viererlei Art: 1, 4, 3, 2; 1, 4, 5, 2; 1, 6, 5, 2; 1, 6, 3, 2. Bei (1, 4) wird aber die indirekte Verbindung gleichfalls durch wenigstens zwei andere Kohlenstoffatome hergestellt, und zwar wiederum auf vier verschiedenen Wegen: 1, 2, 3, 4; 1, 2, 5, 4; 1, 6, 5, 4; 1, 6, 3, 4.

Auch noch indirekter ist die Bindung von 1, 2 und 1, 4 völlig gleich, da beide auf viererlei Art auch durch je 4 Kohlenstoffatome verbunden sind, nämlich: 1, 2 durch 1, 6, 5, 4, 3, 2; 1, 6, 3, 4, 5, 2; 1, 4, 5, 6, 3, 2; 1, 4, 3, 6, 5, 2; und 1, 4 durch 1, 2, 3, 6, 5, 4; 1, 2, 5, 6, 3, 4; 1, 6, 3, 2, 5, 4; 1, 6, 5, 2, 3, 4.

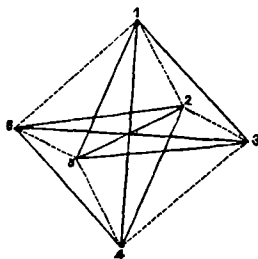
Die Verschiedenheit der Stellung (1, 2) und (1, 4), welche in der Figur einen geometrischen Ausdruck findet, muss also in etwas anderem

ihre chemische Begründung haben als in der gegenseitigen Bindung der betreffenden Kohlenstoffatome, und Claus findet dieselbe in der Annahme, dass es im Benzol zweierlei verschiedenartige, unter einander nicht gleichwerthige Kohlenstoffbindungen giebt: gewöhnliche und »centrale«.

Mir scheint diese Auffassung von Claus bedeutet nichts anderes, als eine Einführung räumlicher Vorstellungen. Wenn zwischen den Stellungen (1, 2) und (1, 4) kein Unterschied in der Atomverkettung vorhanden ist, so kann er nur in dem geometrischen Verhältniss der betreffenden Atome beruhen, gleichgültig, ob man die sechs Kohlenstoffatome des Benzolmoleküls in die Ecken eines Sechsecks oder in eine andere Figur gruppirt. Damit wäre aber eine ganz neue Definition der chemischen Constitution in die Wissenschaft eingeführt. Die Constitution einer chemischen Verbindung würde nicht nur, wie man bisher allgemein annimmt, von der gegenseitigen Bindung der in ihrem Moleküle enthaltenen Atome abhängen, sondern auch von deren räumlicher Vertheilung. Ich glaube kaum, dass die Fachgenossen sich mit einer solchen, wie mir scheint willkürlichen Annahme einverstanden erklären werden. Gerade darin, dass sie räumliche Vorstellungen nicht bedingt, scheint mir die Prismenformel der Diagonalfornel von Claus ganz bedeutend überlegen zu sein¹⁾.

Dass die Diagonalfornel, ebenso wie die alte Kekulé'sche Formel, die Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen etwas eleganter erklärt als die Prismenformel, mag gerne zugegeben werden. Es giebt

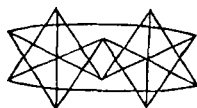
¹⁾ Wollte man sich doch eine räumliche Vorstellung von dem Benzolmolekül bilden, so läge es wohl am nächsten, die sechs Kohlenstoffatome in die Ecken eines regulären Octaëders zu verlegen. Die Bindungen fänden dann theils zwischen solchen Kohlenstoffatomen statt, welche geometrisch durch Kanten, theils zwischen solchen, die durch die Axen des Oktaëders mit einander verbunden sind. Zieht man diejenigen Kanten resp. Axen, welche wirklich vorhandenen Kohlenstoffbindungen entsprechen, aus, während diejenigen, welche keinen Bindungen entsprechen, punktirt werden, so findet die durch das Prisma dargestellte Atomverkettung ihren Ausdruck in dem folgenden Schema:



aber Beispiele, welche zeigen, dass die Eleganz einer Betrachtungsweise sich nicht immer mit der Wahrheit deckt.

Wenn dagegen Claus der Prismenformel den Vorwurf macht, dass sie die in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome nicht in direkte Verbindung bringt, und der Ansicht ist, dies sei mit der für die Orthoreihe charakteristischen Neigung zur inneren Anhydridbildung nicht gut vereinbar, so dürfte es wohl genügen, auf die Verwirrung hinzuweisen, welche eine ähnliche Betrachtungsweise für das Chinon seiner Zeit in den Ansichten über die Constitution der Benzolderivate verursacht hat, um diesen Einwand auf sein richtiges Maass zurückzuführen. — Ebenso wenig scheint mir die Bemerkung stichhaltig, dass die Diagonalformel der Prismenformel vorzuziehen sei, weil bei ersterer die in Ortho- und Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome direct mit einander verbunden sind, also eine gewisse Analogie zeigen, während bei der Prismenformel die Orthostellung allein steht, die Para- und Metastellung aber ähnliche Bindungsweise haben. Angeblich soll das thatsächliche Verhalten der Benzolderivate aber mehr für eine Analogie der Ortho- und Parastellung sprechen. Ich glaube, dass solche Analogien überhaupt nicht erkennbar sind, vielmehr jede der drei Reihen ihre specifischen Eigenthümlichkeiten besitzt.

Was nun die Argumente anbetrifft, welche sich auf die Construction der Naphtalinformel stützen, so scheint mir die Ableitung der Naphtalinformel aus dem Prisma keineswegs so künstlich wie Claus es andeutet. Die Formel



welche ich in meinem Lehrbuch (S. 100) aufgestellt habe, erscheint complicirter als sie wirklich ist, weil man eben genöthigt ist, die Struktur eines so complicirten Moleküls, dessen Atome doch sicherlich nicht in einer Ebene angeordnet sind, auf der Ebene des Papiers zur Anschauung zu bringen¹⁾.

¹⁾ Legt man für das Benzol die in der früheren Anmerkung gegebene körperliche Vorstellung zu Grunde, so erklärt sich die Zusammenlagerung zweier Benzolkerne zu einem Naphtalinmolekül noch besser als bei der prismatischen Darstellung: Die beiden Oktaëder würden sich so zusammenlegen, dass z. B. die Kante 1. 2 (welche der Orthostellung, also keiner Atombindung entspricht) gemeinsam ist.

Auch die übrigen Ausführungen von Claus scheinen mir nicht beweisend. Die von ihm vertretene Formel führt zu der Annahme eines unsymmetrischen Baues des Naphtalinmoleküls, und nach Claus liegen eine Anzahl von Thatsachen vor, die eine solche »mehr als wahrscheinlich machen«. Ich will mich hier nicht auf eine ausführliche Kritik dieser Ansicht einlassen, nur darauf möchte ich hinweisen, dass eine unsymmetrische Naphtalinformel 4 isomere Monoderivate erwarten lässt, während doch die Zahl der thatsächlich bestehenden nur 2 ist. Zwar spricht Wreden¹⁾ von der Existenz dreier Monochlornaphtaline; es darf aber wohl angenommen werden, dass das dritte Chlornaphtalin, welches unter den zahlreichen Substitutionsprodukten meines Wissens die einzige Verbindung dieser Art wäre, bei näherer Untersuchung denselben Weg gehen würde, wie das zweite Pentachlorbenzol.

Wenn ich daher auch dem Scharfsinn meine Anerkennug zollen muss, mit welchem Claus die bisher für die symmetrische Struktur des Naphtalinmoleküls geltend gemachten Argumente entkräftet, so glaube ich doch, dass kein genügender Grund vorhanden ist, um von der gewohnten Naphtalinformel abzugehen. Ja das chemische Verhalten des Naphtalins spricht nach meiner Ansicht deutlich gegen die Annahme von Claus und Wreden. Moleküle wie das des Benzols und Naphtalins, welche durch einen so ausserordentlichen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet sind, stellen gewiss ganz besonders stabile Gleichgewichtslagen der Atome dar, und diese werden wohl mit grösserer Wahrscheinlichkeit durch einen symmetrischen, als durch einen unsymmetrischen Bau bedingt sein. Man könnte gegen diese Auffassung vielleicht die Phtaleine anführen, welche man auch zuerst für symmetrisch hielt, und die es doch nicht waren. Aber sind die Phtaleine in ihrer Beständigkeit entfernt mit dem Benzol und Naphtalin zu vergleichen? Und bekunden sie nicht gerade durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in Anthrachinonderivate übergehen, ein Bestreben, die unsymmetrische Struktur mit einer mehr symmetrischen zu vertauschen?

Ich bin daher nach wie vor der Meinung, dass — solange man nicht überhaupt den Boden der heutigen Strukturlehre verlassen will — nur zwei Formeln für das Benzol in Betracht kommen können: das alte Kekulé'sche Schema und die Prismenformel. Die merkwürdige Entdeckung von Barth dürfte die Chemiker jetzt im allgemeinen geneigt machen, die Prismenformel zu bevorzugen. Es mag dahingestellt bleiben, ob man der einen Thatsache eine so grosse Tragweite zuge-

¹⁾ Diese Berichte IX, 591. Wreden hat daselbst schon die Ansicht ausgesprochen, dass das Naphtalinmolekül unsymmetrisch sei, und führt die Existenz von drei isomeren Monochlornaphtalinen als Stütze dieser Ansicht an.

sehen will. Die übrigen Argumente aber, welche in jüngster Zeit zu Gunsten beider Formeln geltend gemacht worden sind, besonders die physikalischen und thermochemischen Verhältnisse der Benzolderivate scheinen mir, wie ich in meinem Lehrbuche eingehend erörtert habe, für eine definitive Entscheidung bis jetzt nicht ausreichend.

Chur, 6. Juli 1882.

362. B. Tollens: Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Gleichzeitig mit meiner Mittheilung über ammon-alkalische Silberlösung¹⁾ ist von E. Salkowski²⁾ eine Bemerkung erschienen, in welcher dieser Gelehrte darauf hinweist, dass nach seinen früher publicirten Beobachtungen³⁾ der Rohrzucker in der Wärme in einer mit Ammoniak und Natron versetzten Silberlösung einen Spiegel hervorruft, und in welcher zugleich darauf hingewiesen wird, dass sich in den Versuchen des Autors zweimal Explosion, veranlasst durch die Bildung von Berthollet's Knallsilber, gezeigt hat, sowie dass es auch bei Aufbewahrung meiner ammon-alkalischen Silberlösung leicht zur Bildung von Knallsilber kommen möchte.

Hierzu beeile ich mich, zu bemerken, dass, wenn die Silberlösung so hergestellt und angewandt wird, wie ich angegeben habe, die Bildung von Knallsilber nicht stattfindet, oder (vorsichtiger ausgedrückt) dass ich dies bis jetzt nicht bemerkt habe, denn bei keiner einzigen Reaktion habe ich Explosion u. s. w. beobachtet. Vorschriftsmässig aufbewahrt, d. h. »in einer Stöpselflasche, im Dunkeln«, bildete die Lösung zwar, wie von mir angegeben, einen Absatz, dieser ist aber, wie ich mich davon überzeugt habe, so gut wie reines Silber und keineswegs explosiv gewesen, denn die grössere Menge des Absatzes in meiner Vorrathsflasche gab nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° beim Erhitzen völlig ruhig und ohne die mindeste Verpuffung folgende Zahlen:

0.3175 g gaben 0.3159 g oder 99.5 pCt. geglähtes Silber.

Lässt man jedoch die ammon-alkalische Silberlösung an der Luft in einer Schale verdunsten, so bildet sich eine schwärzliche Haut an der Oberfläche und ein dunkler Absatz am Boden, und in diesen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629.

²⁾ Diese Berichte XV, 1738.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, S. 133.