

krystallisirt und mit wenig Alkohol gedeckt und ausgewaschen. Die so gereinigten säurefreien Amide zeigten die Schmelzpunkte:

Acetamid: 81—82°, Propionamid: 79—80°, Butyramid: 115°, Isobutyramid: 129°. Ein Gehalt von nur 0.7 pCt. Säure drückte den Schmelzpunkt des Propionamides auf 77°, die von A. W. Hofmann beobachtete Zahl herab.

Wenn nach den mitgetheilten Untersuchungen des Hrn. Bonz die Amidbildung aus Ester und Ammoniak den umkehrbaren, dem Guldberg-Waage'schen Gesetze folgenden Vorgängen zugezählt werden muss, so ist es doch sehr bemerkenswerth, dass für die Berechnung des Umsatzes eine Constante nicht ausreicht, sondern ein Ueberschuss jedes der beiden wirkenden Stoffe nach einem besonderen Maasse beschleunigend einwirkt.

#### 7. Giacomo Ciamician: Ueber die physikalischen Eigenschaften des Benzols und des Thiophens.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aehnlichkeit, welche gewisse Verbindungen, die einen sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Kern enthalten, mit den Körpern der aromatischen Reihe aufweisen<sup>1)</sup>, gehört zweifelsohne zu den interessantesten Thatsachen, welche die neuere Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie zu Tage gefördert hat. Die Verbindungen der Tetrolgruppe, wie man füglich die Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenkörper durch einen Sammelnamen bezeichnen könnte, enthalten alle denselben zweiwerthigen Rest  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$ , und ist daher die Vermuthung nahe gelegt, dass die Aehnlichkeit, welche diese Substanzen sowohl untereinander, als auch mit den Benzolderivaten zeigen, auf eine analoge Constitution des ihnen gemeinsamen Kohlenstoffskeletts zurückzuführen sei. — Besonders auffallend ist die Uebereinstimmung der Eigenschaften der Thiophenverbindungen mit den Benzolabkömmlingen, und man könnte daher vermuthen, dass diese Analogie durch eine Anordnung der Atome im Tetrolrest  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$  des Thiophens bedingt sei, die jener des Benzolringes vollkommen gleicht.

Ich habe nun nachgesehen, ob aus dem Vergleiche der physikalischen Eigenschaften des Thiophens und des Benzols eine derartige

<sup>1)</sup> Siehe auch Hantzsch's Untersuchungen über die Thiazole.

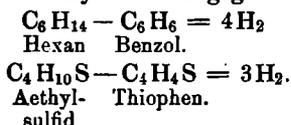
Schlussfolgerung berechtigt erscheine, und glaube im Folgenden zeigen zu können, dass dieses wirklich der Fall ist.

Horstmann<sup>1)</sup> hat vor Kurzem in sehr origineller Weise gezeigt, dass die widersprechenden Resultate, die bei der Ableitung der Constitutionsformel des Benzols aus seinen physikalischen Eigenschaften erhalten wurden, sich in sehr befriedigender Weise erklären lassen, wenn man diesem Körper jene Formel zuschreibt, die neulich von Baeyer aus chemischen Gründen als die wahrscheinlichste hingestellt hat.

Ueberträgt man die Horstmann'sche Betrachtung auf das Thiophen, so ergibt sich, dass dieser Körper eine dem Benzol entsprechende Constitution haben muss, wobei es garnicht nothwendig ist, von einer bestimmten Benzolformel auszugehen.

Horstmann vergleicht bei seinen Berechnungen die Verbrennungswärme des Benzols mit jener des Hexans und findet für die Differenz von  $4H_2$  einen gewissen Werth, der 4 Mal grösser ist als der Unterschied der Verbrennungswärmen von Methan und Methylen ( $CH_2$ ).

In ähnlicher Weise lässt sich nun die Verbrennungswärme des Thiophens jener des Aethylsulfids gegenüberstellen:



Nimmt man nun an, dass bei der Condensation des Aethylsulfids zu Thiophen die gleiche Atomverkettung entsteht, wie bei der Verwandlung des Hexans in Benzol, so müssen die Werthe von  $3H_2$  in dem einen Falle und  $4H_2$  in dem anderen sich verhalten wie 3 zu 4.

Der Werth von  $4H_2$  ist nach den Horstmann'schen Berechnungen, wenn man für die Verbrennungswärme des Benzols die wahrscheinlichste Zahl von 787.5 Cal. annimmt:

$$999.2 - 787.5 = 211.7 \text{ Cal.};$$

für  $3H_2$  ergibt sich daher der Werth:

$$158.8 \text{ Cal.}$$

Die Verbrennungswärme des Thiophens müsste danach, da die Verbrennungswärme des Aethylsulfids 772.2 Cal. ist:

$$772.2 - 158.8 = 613.4 \text{ Cal.}$$

sein, und Thomsen hat in der That eine davon wenig abweichende Zahl, nämlich:

$$610.6 \text{ Cal.}$$

gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2211.

Aehliche Betrachtungen lassen sich auch bezüglich des Molecularvolumens<sup>1)</sup> und der Molecularrefraction anstellen. Ist nämlich, in Folge gleicher Atomgruppierung, der Werth eines Methins (CH) im Thiophenradical  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$  derselbe wie im Benzolring, so müssen die entsprechenden Constanten im Verhältniss von 4 : 6 oder von 2 : 3 zu einander stehen.

Zur Ableitung des Volumens des Restes  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$  nehme ich das von R. Schiff gefundene Molecularvolumen des Benzols, weil ich das von ihm für das Thiophen gefundene Molecularvolumen weiter benutze. Die Werthe beziehen sich auf die Siedetemperaturen der beiden Verbindungen, die in diesem Falle gewiss vergleichbar sind, da die Siedepunktdifferenz nur  $4^{\circ}$  beträgt.

Das Molecularvolum des Benzols ist 95.94, jenes des Restes  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$  wird demnach

$$\frac{2 \times 95.94}{3} = 63.96$$

sein.

Das Atomvolum des Schwefels müsste daher, wenn das Molecularvolum des Thiophens 84.93 ist, den folgenden Werth erhalten:

$$84.93 - 63.96 = 20.97,$$

also ungefähr 21.

Aus einer Reihe organischer Schwefelverbindungen, deren Molecularvolumina bei den Siedepunkten bestimmt wurden, hat H. Kopp<sup>2)</sup> für das Atomvolum des Schwefels den Werth 22.6 abgeleitet. Wenn man jedoch zur Berechnung des Molecularvolumens der mit dem Thiophen vergleichbaren Schwefelverbindungen die Zahl 21 anstatt des Kopp'schen Werthes anwendet, so findet man eine bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und den von Kopp gefundenen Zahlen:

		Molecularvolum nach Kopp		Molecularvolum berechnet für S = 21
		gefunden	berechnet	
Aethylmercaptan . . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	76—76.1	77.6	76
Amylmercaptan . . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$	140.1—140.5	143.6	142
Aethylsulfid . . . .	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	120.5—121.5	121.6	120
Methylsulfid . . . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	75.7	77.6	76

<sup>1)</sup> Siehe auch Horstmann's Abhandlung in diesen Berichten XX, 774 und 775.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 303.

Zum Schlusse kann man anführen, dass auch die optischen Constanten so ziemlich zu denselben Resultaten führen.

Nimmt man für die Molecularrefraction des Benzols die von Brühl gefundenen Werthe<sup>1)</sup>, und für jene des Thiophens die von Nasini<sup>2)</sup> ermittelten Zahlen, welche mit den neulich von Knops<sup>3)</sup> erhaltenen in bester Uebereinstimmung stehen, so hat man für die beiden Formeln:

	$p \frac{\mu_a - 1}{d}$	und	$P \frac{\mu_a^2 - 1}{(\mu_a^2 + 2) d}$
Benzol	44.03	und	25.93
Thiophen	41.40	»	24.13

woraus sich für die Refraction des Restes  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$  ergibt:

$\text{C}_4\text{H}_4$	29.39	und	17.28
------------------------	-------	-----	-------

und für die Atomrefraction des Schwefels:

S	12.04	und	6.85
---	-------	-----	------

Nasini fand für den einfach gebundenen Schwefel die Werthe:

	14.10	und	7.87
--	-------	-----	------

für den doppeltgebundenen, wie im Schwefelkohlenstoff dagegen:

	15.61	und	9.02
--	-------	-----	------

Die Uebereinstimmung der aus dem Thiophen abgeleiteten Werthe für die Atomrefraction des Schwefels mit den von Nasini aus einer Anzahl organischer Schwefelverbindungen gefundenen Zahlen ist, wie man sieht, keine sehr gute, es könnte indessen dies seinen Grund zum Theil darin haben, dass die Atomrefraction des Schwefels keinen constanten Werth hat.

Aus den eben entwickelten Betrachtungen scheint somit in der That hervorzugehen, dass die Constitution des Restes  $\text{>C}_4\text{H}_4\text{<}$  im Thiophen jener des Benzolringes entsprechen muss; die sogenannte centrische Formel A. v. Baeyer's wäre somit auch zur Darstellung der Constitution des Thiophens in Anwendung zu bringen.

Padua, im November 1888.

1) Ostwald's Lehrbuch der allgem. Chemie I, 453 und 455.

2) Gazz. chim. 17, 66.

3) Siehe dessen Inauguraldissertation: Ueber die Molecularrefraction der Isomeren Fumar-Maleinsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens, Bonn 1887; und Ann. Chem. Pharm. 248, 175.