

genannten Wege zu den betreffenden alkoholfreien Alkoholaten zu gelangen. Dies ist in der That der Fall. Methyl- und Aethylalkohol zeigen dieselben Erscheinungen wie Borneol oder Menthol. In Toluol oder Xylol gelöst und am Rückflusskühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, im Oelbade erhitzt, wird allmählich die theoretische Menge Natrium aufgenommen. Nur ist der Zeitaufwand hier noch etwas grösser, insofern die Metallverbindungen des Borneols und Menthols in den Benzolkohlenwasserstoffen, namentlich in der Hitze, löslich sind, während dies bei dem Methyl- und Aethylalkoholat nicht der Fall ist, so dass eine Umhüllung der Metallkugeln und daher eine langsamere Aufzehrung derselben stattfindet. Man erhält in diesem Falle die alkoholfreien Natriumverbindungen schliesslich als schneeweisse gelatinöse Massen, die in den Benzolkohlenwasserstoffen suspendirt bleiben. Diese Art der Darstellung krystallalkoholfreier Alkoholate dürfte sich vielleicht für manche Zwecke als vortheilhaft erweisen.

Heidelberg, im Februar 1891.

116. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen und den Structurformeln der Alkylenoxyde, des Acetaldehyds und seiner Polymeren, des Trimethylens und des Benzols.

(Eingangen am 25. Februar.)

Es kann wohl nicht bestritten werden, dass die dem Aethylenoxyd und analogen Verbindungen auf Grund ihrer Bildungsweise zugeschriebene Structur nie in zwingender Weise bewiesen worden ist. Man formulirt diese Körper derart, dass sie als gesättigte, ätherartige Gebilde erscheinen, während sie sich doch thatsächlich durch ein so ausgesprochenes Additions- und Polymerisationsbestreben auszeichnen, dass sie hiernach zu den ungesättigten Verbindungen gezählt werden könnten. Für die letztere Auffassung lassen sich sogar scheinbar gewisse aus den thermochemischen Verhältnissen geschöpfte Argumente anführen.

Nach den Untersuchungen Stohmann's beträgt das Increment der Verbrennungswärme in den homologen Reihen im Mittel 156 Cal. für die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 . Dies ist also der Wärmewerth der mit anderweitigen Kohlenstoffatomen einfach verbundenen Gruppe CH_2 . Man kann hiernach die Verbrennungswärme von Kör-

pern der Formel $n\text{CH}_2$ berechnen, insofern dieselben nur einfache Kohlenstoffbindungen enthalten. Für das Hexahydrotoluol, C_7H_{14} , erhält man auf diese Weise $7 \times 156 = 1092$ Cal., während von Louguinine für constanten Druck 1095.0 Cal. beobachtet wurde¹⁾. Für Hexahydrobenzol, C_6H_{12} , sollte die Verbrennungswärme sein $6 \times 156 = 936$ Cal., während sie nach den vor Kurzem erschienenen hochinteressanten Forschungen Stohmann's²⁾ über die Hydrirung geschlossener Ringe aller Wahrscheinlichkeit nach 939.1 Cal. beträgt. Die Uebereinstimmung ist in beiden Fällen eine ganz frappante.

Nun ist schon längst bekannt und zuerst von Berthelot und seinen Mitarbeitern nachgewiesen worden, dass die ungesättigten Körper eine grössere Verbrennungswärme besitzen als isomere gesättigte. So giebt nach Louguinine Allyldipropylcarbinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ O' $\overline{=}$, 1549.9 Cal., dagegen Menthol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ O', 1509.2 Cal. Man kann die grössere Wärmeenergie der ungesättigten Körper auch auf anderem Wege, an den einfachsten Verbindungen dieser Art, den Olefinen, nachweisen, indem man nämlich die Verbrennungswärme dieser Körper der Formel C_nH_{2n} $\overline{=}$ vergleicht mit den entsprechenden Werthen gesättigter Verbindungen der Formel $n\text{CH}_2$, die sich wie vorher gezeigt berechnen lassen. Aus den Beobachtungen Thomsen's ergibt sich z. B. Folgendes:

		Verbr. Wärme pro Gr. Mol. bei const. Druck	Differenz
		Cal.	
Aethylen	C_2H_4 $\overline{=}$	333.3	
	2 CH_2	312	+ 21.3
Propylen	C_3H_6 $\overline{=}$	492.7	
	3 CH_2	468	+ 24.7
Isobutylen	C_4H_8 $\overline{=}$	650.6	
	4 CH_2	624	+ 26.6
Trimethyläthylen	C_5H_{10} $\overline{=}$	807.6	
	5 CH_2	780	+ 27.6

Ausnahmslos ist also die beobachtete Verbrennungswärme des Olefins C_nH_{2n} $\overline{=}$ grösser als diejenige eines Isomeren C_nH_{2n} $=$ $n\text{CH}_2$ ohne Aethylenbindung, im Durchschnitt um etwa 25 Cal.

Gehen wir jetzt zu den Alkylenoxyden über. Die Verbrennungswärme des dampfförmigen Aethylenoxyds wurde von Thomsen zu 312.5 Cal. bestimmt. Man kann diese Zahl vergleichen mit der Verbrennungswärme des isomeren Vinylalkohols, welcher eine Aethylen-

¹⁾ Ich citire die calorimetrischen Daten nach Stohmann's Zusammenstellung in Zeitschr. physik. Chem. 6, 334. 1890.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 1, 1891.

gruppe enthält. Obwohl dieser Körper selbst noch unbekannt ist, lässt sich doch die ihm zukommende Wärmetönung annähernd berechnen, indem wir nämlich von der Verbrennungswärme des dampfförmigen Allylkohols, nach Thomsen 464.8 Cal., den Werth 156 für CH_2 abziehen. Wir erhalten so 308.8 Cal. als Verbrennungswärme des Vinylkohols $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}' =$. Diese Zahl fällt nun merkwürdiger Weise mit der für Aethylenoxyd angegebenen nahe zusammen, sie ist um ca. 1 pCt. kleiner. Die Wärmeenergie des Aethylenoxyds ist demnach gleich oder sogar noch etwas grösser als diejenige des isomeren ungesättigten Alkohols. Viel geringer ist dagegen die Verbrennungswärme eines dritten Isomeren, des Acetaldehyds. Sie beträgt für den Dampfzustand nach Thomsen 281.9 Cal., nach Berthelot und Ogier 275.5 Cal. Die Thomsen'sche Zahl ist um 30.6 Cal. kleiner als der von ihm für Aethylenoxyd beobachtete Werth.

Zu analogen Resultaten gelangt man für das Propylenoxyd. Die Verbrennungswärme dieses Körpers ist noch nicht bestimmt, aber aus der beobachteten des Aethylenoxyds ergibt sie sich zu $312.5 + 156 = 468.5$ Cal. Der entsprechende Werth des isomeren Allylkohols, 464.8 Cal., kommt also demjenigen des Alkylenoxyds auch hier wieder recht nahe, wieder bis auf ein kleines Plus von circa 1 pCt. für das Alkylenoxyd. Die Verbrennungswärme des isomeren Propionaldehyds, 440.7 Cal., und diejenige des gleichfalls isomeren Acetons, 437.2 Cal., beides nach Thomsen und für den Dampfzustand, ist wieder bedeutend geringer als die Wärmetönungen des Olefinalkohols und des Alkylenoxyds. Die letztere überschreitet die Verbrennungswärme des Propionaldehyds um 27.8 Cal., diejenige des Acetons um 31.3 Cal. Das Verhältniss ist also nahezu das gleiche wie zwischen Aethylenoxyd und Acetaldehyd.

Aus dem Umstande, dass Aethylenoxyd und Propylenoxyd gleiche oder wenig, um circa 1 pCt., grössere Wärmeenergien besitzen als die isomeren Olefinalkohole, könnte man zu der Schlussfolgerung gelangen, dass die Alkylenoxyde und die Olefinalkohole Körper von ähnlichem Sättigungsgrade sind, wie es bei Propionaldehyd und Aceton der Fall ist, deren Verbrennungswärmen ebenfalls bis auf etwa 1 pCt. gleich sind. Die Alkylenoxyde könnten hiernach als ungesättigte Verbindungen erscheinen, zum Beispiel dem Structurschema $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ entsprechend ¹⁾.

¹⁾ Noch viel weniger wahrscheinlich als diese ist die aus dem calorimetrischen Verhalten des Aethylenoxyds von Thomsen abgeleitete Formel $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Man vergleiche Journal für praktische Chemie 35, 203 (1887).

Allein mit solchen thermodynamischen Schlüssen auf die chemische Constitution kann man nicht vorsichtig genug sein, denn dieselben sind geeignet, sehr leicht irre zu führen und haben nachweislich schon zu den grössten Irrungen geführt. Wie sehr hier Vorsicht geboten ist, will ich an einigen Beispielen darlegen.

Der Acet-, Par- und Metaldehyd sind als polymere Umwandlungsproducte quasi sättigungsisomer, ihr Sättigungszustand und ihre Structur ist, wie aus dem ganzen chemischen Verhalten und auch aus den meisten physikalischen Eigenschaften hervorgeht, so verschieden wie möglich. Während in solchen Fällen von Sättigungsverschiedenheit, wie zwischen Aethylenoxyd und Acetaldehyd oder zwischen Allylalkohol und Aceton, in der Regel auch die Verbrennungswärmen verschieden sind, zeigen der Acetaldehyd und seine Polymeren nahezu identische Wärmetönungen, nämlich:

		Verbr. Wärme pro Gr. Mol. bei const. Druck Cal.	
Acetaldehyd, Dampf	C_2H_4O	275.5	Berthelot und Ogier
Paraldehyd, flüssig	$3 C_3H_4O$	3×271.1	Louguinine
Metaldehyd, fest ¹⁾	$x C_2H_4O$	$x \times 268.6$	Louguinine.

Für Acetaldehyd ist hier die von Berthelot und Ogier herrührende Beobachtung angeführt, da sie nach derselben Methode, mit der calorimetrischen Bombe, angestellt worden ist, wie die Versuche von Louguinine. Die drei Zahlen weichen, wie man sieht, wenig von einander ab, obwohl der Aggregatzustand der Körper ein verschiedener ist. Bei gleichem Aggregatzustande würde die Uebereinstimmung vielleicht noch vollkommener sein.

Der thermodynamische Effect der Polymerisation ist also, die Richtigkeit der obigen Messungen vorausgesetzt, ein ganz geringer, während der Sättigungsgrad, der Bindungszustand der Atome in den Polymerisationsproducten sicher ein vollkommen verschiedener ist.

Eine merkwürdige Erscheinung bietet auch das Trimethylen. Seine Verbrennungswärme wurde von Thomsen zu 499.4 Cal. bestimmt, diejenige des isomeren Propylens zu 492.7 Cal. Danach hätte das Trimethylen eine etwas grössere Verbrennungswärme, während im Gegentheil nach einer Messung von Berthelot dem Propylen ein etwas grösserer Werth zukäme, nämlich 507.3 Cal. Welche dieser, an sich ja recht beträchtlich, nämlich um ca. 3 pCt. von einander ab-

¹⁾ Dem Metaldehyd wird von Hanriot und Oeconomides (Ann. chim. phys. 5 sér. 25, 226. 1882) dasselbe Molekulargewicht zugeschrieben, wie dem Paraldehyd. Da der versuchte Nachweis bisher nicht als entscheidend betrachtet wird, so ist oben das unbestimmte Molekulargewicht entsprechend $x C_2H_4O$ eingesetzt.

weichenden Zahlen für das Propylen die richtige ist, mag dahin gestellt bleiben, auf die völlige Genauigkeit kommt es hier weniger an, aber wenn die Verbrennungswärme des Propylens und diejenige des Trimethylens nur annähernd richtig bestimmt ist, würde diesen beiden Körpern ungefähr die gleiche Wärmeenergie zukommen. Diese Verbindungen könnten hiernach als von analogem Sättigungsgrade erscheinen, ähnlich wie Allylalkohol und Propylenoxyd, so dass dem Trimethylen die Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zukäme.

Während aber Propylen sich mit Brom sehr leicht vereinigt, thut dies das Trimethylen, entgegen dem, was nach der obigen Formel zu erwarten wäre, nur schwer (bezüglich des Jodwasserstoffs verhalten sie sich ziemlich gleichartig), so dass aus den chemischen Eigenschaften, und wohl mit Recht, auf einen analogen Sättigungszustand der Atome in den beiden Körpern nicht geschlossen worden ist. Man betrachtet vielmehr darauf hin den ersteren als einen ungesättigten,

den andern als gesättigten und giebt diesem die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$.

Betreffs der Additionsfähigkeit gegen Halogen verhält sich das Trimethylen einigermassen dem Benzol ähnlich, welchem Umstände freilich im letzteren Structurschema nicht Rechnung getragen wird. Dass in dem Trimethylen ein eigenartiger Körper vorliegt, anders als manche Verbindungen der Formel $n\text{CH}_2$, etwa als Hexahydrobenzol oder Hexahydrotoluol etc., welche sich auch nicht wie Trimethylen mit Halogen oder Halogenwasserstoff vereinigen, geht allerdings daraus hervor, dass seine Verbrennungswärme viel grösser ist, als der Formel $3\text{CH}_2 = 468\text{ Cal.}$ entsprechen würde, nämlich 499.4 Cal. , also mehr um 31.4 Cal. Aber dies kann noch nicht zur Annahme von freien Valenzen berechtigen.

Das merkwürdigste Beispiel für die Gefährlichkeit der wärmetönenden Sphinx bietet nun wohl aber das Benzol. Bekanntlich hat man mehrfach versucht, aus der Verbrennungswärme dieses Körpers auf seine chemische Structur zu schliessen. Auf Grund einer Theorie der Bildungswärme organischer Körper, welche freilich inzwischen als gänzlich unhaltbar nachgewiesen worden ist¹⁾, hat zuerst Thomson feststellen zu können geglaubt, dass das Benzol neun gewöhnliche einfache Kohlenstoffbindungen enthalte. Vor wenigen Wochen nun hat er die Frage nach der chemischen Constitution der aromatischen Verbindungen einer erneuten Discussion unterzogen²⁾. In Bezug auf das Benzol, Naphtalin, Phenanthren und Chrysen kommt er neuerdings

¹⁾ Man vergleiche meine Kritik dieser Theorie Journ. f. pr. Chem. 35, 181. 1887.

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 7, 68. 1891.

zu dem folgenden, wörtlich citirten Satze: „Eine nähere Untersuchung zeigt, dass alle 4 typischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Bindungen von ungleichem Werth enthalten; denn ausschliesslich einfache Bindungen, selbst nur in einem dieser Körper, führen zu dem unsinnigen Resultate, dass Methan als fester Körper eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme, als wenn derselbe als gasförmig verbrannt wird, besitzen müsse“. In Betreff des Benzols gelangt Thomsen jetzt zu dem Schlusse, dass es die Kekulé'sche Constitutionsformel besitze, eine Anschauung, welche von mir, auf das refractometrische Verhalten der Benzolverbindungen fussend, stets vertreten, von Hrn. Thomsen aber auf das Heftigste bekämpft worden ist. Mit dieser erfreulichen mutatio rerum kann ich ja im Uebrigen recht zufrieden sein, eine Stütze für meine Anschauungen und für die Kekulé'sche Benzolformel vermag ich aber ungeachtet dessen in den neuesten Ausführungen Thomsen's eben so wenig zu finden, wie ich ein Hinderniss für jene Formel in den früheren entgegengesetzten Deductionen dieses Forschers erkennen konnte. Ohne mich hier auf eine erneute Kritik der Thomsen'schen Beweisführung einzulassen, will ich mich damit begnügen, zu erwähnen, dass sie ihn zu der Annahme der Formel



für das Naphtalin führt, was jedem Sachkenner hinreichen wird, um sich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit auch dieser neuesten Beweisführung zu bilden.

Doch ich möchte nicht missverstanden werden. Es liegt mir gänzlich fern anzunehmen, dass thermodynamische Argumente zur Aufklärung der chemischen Constitution nicht herangezogen werden könnten. Nur glaube ich, dass man sich die Sache doch wohl leichter und einfacher vorgestellt hat, als sie thatsächlich ist, und dass insbesondere die bisher vorliegenden Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe zur Entscheidung über die Constitution des Benzols noch nicht ausreichend sind. Dieser Ansicht scheint mir auch ein gewiegter Kenner der Thermochemie zu sein, nämlich F. Stohmann, sonst hätte er nicht jetzt seine »Calorimetrischen Untersuchungen über die Hydrirung geschlossener Ringe« begonnen und er hätte nicht an die Spitze seiner so merkwürdige Resultate enthaltenden Abhandlung den bezeichnenden Satz gestellt: »Es liessen sich unsere Beobachtungen ohne Zweifel zur Begründung dieser oder jener Anschauung über die viel besprochene Frage nach der Constitution der ringförmig geschlossenen Kerne verwerthen, doch verzichten wir ausdrücklich darauf,

gegenwärtig in die Discussion dieses Gegenstandes einzugehen, uns darauf beschränkend, thatsächliches Material zu erbringen«. Auf dem von Stohmann befolgten Wege der schrittweisen Aufklärung werden wir wohl auch über den thermodynamischen Zustand im Benzol im Vergleich zu demjenigen in anderen ungesättigten Verbindungen zuverlässiger erfahren.

Zu dem Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurückkehrend, glaube ich, dass die vorhandenen chemischen und calorimetrischen Thatsachen nicht hinreichen, um den Alkylenoxyden die eine oder die andere Constitutionsformel mit Bestimmtheit zuschreiben zu können. Ich habe es daher für angezeigt gehalten, dieser Frage von anderer Seite näher zu treten. Die experimentelle Behandlung derselben bildet den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Heidelberg, im Februar 1891.

117. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen den spectrometrischen Constanten und der chemischen Constitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die den Alkylenoxyden gemeinlich zugeschriebene Structur scheint sich, wie in der vorhergehenden Abhandlung besprochen wurde, nicht vollständig mit dem chemischen Verhalten, der Additions- und Polymerisationsfähigkeit dieser Körper zu decken. Der Auffassung derselben als gesättigter Verbindungen ist auch das Resultat der calorimetrischen Untersuchung nicht gerade günstig. Es weist vielmehr auf einen bedeutenden Energieinhalt hin, also auf einen Zustand, wie er bei unvollkommenem Ausgleich der Valenzen in ungesättigten Verbindungen besteht.

Diese Argumente können indessen doch nicht als ausreichend gelten, um die Alkylenoxyde in die Klasse der ungesättigten Verbindungen zu verweisen und dem Aethylenoxyd etwa die Formel $—CH_2—CH_2—O—$ zu ertheilen. Denn durch zahlreiche Beispiele ist es erwiesen, dass auch gesättigte Verbindungen additionsfähig sind und sogar sehr beständige Additionsproducte bilden können und ebenso