

Kocht man frisch gefälltes Schwefelkupfer mit starkem Ammoniak, so erhält man nach dem Absetzen und Filtriren des Niederschlages eine schwarzgrün gefärbte Lösung, aus welcher verdünnte Säuren und Salzlösungen Schwefelkupfer, Silbernitrat Schwefelsilber, metallisches Quecksilber Schwefelquecksilber fällen und die sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines Theiles des Schwefelkupfers und Blaufärbung oxydirt.

Ob hier eine Lösung oder ein colloidaler Zustand<sup>1)</sup> vorliegt, bleibe dahingestellt.

Die bei der Prüfung der Methode erhaltenen Resultate — für die Beleganalysen übrigens nicht gegeben werden — erweisen jedenfalls deren gänzliche Unbrauchbarkeit für den gedachten Zweck.

Berlin, im December 1886.

II. Chemisches Institut der Universität.

---

#### 11. A. Ladenburg: Ueber die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nur ungern komme ich auf dieses so häufig behandelte Thema zurück. Da aber neuerdings mein Standpunkt in dieser Frage theils angegriffen, theils ignorirt wurde und mein Schweigen als Zustimmung gedeutet werden dürfte, so sehe ich mich zu den folgenden Bemerkungen genöthigt. Dabei beschränke ich mich auf die wesentlichen Punkte.

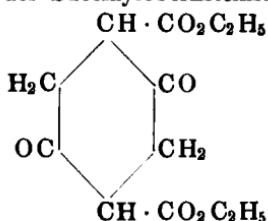
1) Baeyer nennt die seit Kekulé ausgeführten, die Constitution des Benzols betr. Untersuchungen Misserfolge (Diese Berichte XIX, 1797), da sie »die Auswahl lassen zwischen einer ganzen Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln«. Dies kann ich weder als tatsächlich richtig noch als kritisch gerechtfertigt anerkennen. Nach meinen Untersuchungen (vergl. Theorie der arom. Verbind.) giebt es nur 2 Formeln, die für das Benzol in Betracht kommen können. Diese Untersuchungen aber deshalb Misserfolge zu nennen wäre erst dann berechtigt, wenn erwiesen wäre, dass das Gesamtverhalten jedes Körpers stets nur durch eine Formel ausgedrückt werden kann. Nicht nur ist dieses nicht der Fall, sondern gerade Baeyer ist ein Anhänger der sogen. »Theorie

<sup>1)</sup> S. Spring, Diese Berichte XVI, 1142.

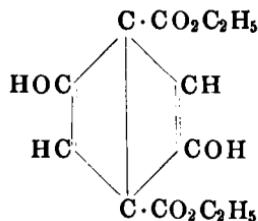
der labilen Formen<sup>4</sup>, welche jedenfalls die Möglichkeit zweier Formeln für einen Körper im Prinzip zugiebt. — Wollte man sich aber auf jenen anderen Baeyer'schen Standpunkt stellen, so müsste man auch Baeyer's interessante Arbeit über das Benzol einen Misserfolg nennen, denn sie bringt wohl neue Gründe gegen die Prismenformel und experimentelle Thatsachen für das Sechseck, ohne die früheren entgegenstehenden Gründe und Thatsachen zu widerlegen. Es bleiben also auch nach Baeyer's Arbeit beide Formeln möglich.

2) Der Nachweis von der Unhaltbarkeit der Prismenformel ist nicht stichhaltig, weil Baeyer diesen Nachweis auf die Formeln des Succinylbernsteinsäureäthers und Dioxyperephthalsäureäthers gründet, diese selbst aber <sup>5</sup>unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel<sup>6</sup> (Diese Berichte XIX, 1799) ableitet.

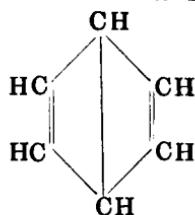
Geht man aus von der sehr wahrscheinlichen, wenn auch nicht einzige möglichen Formel des Succinylbernsteinsäureäthers:



so gelangt man zunächst, wie Baeyer in seiner ersten Mittheilung zeigt (Diese Berichte XIX, 433), für den Dioxyperephthalsäureäther zu der Formel:

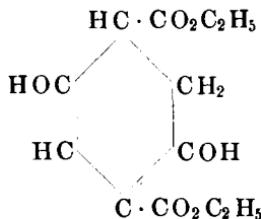


Diese aber führt, worauf ich bereits hingewiesen habe (diese Berichte XIX, 973) zu einer unbrauchbaren Benzolformel:

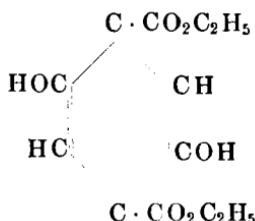


da hier die Kohlenstoffatome nicht in gleicher Weise gebunden sind und die Möglichkeit zweier isomerer Monosubstitutionsproducte vorhanden ist.

Man kann aber zweitens, wenn man sich an der unsymmetrischen Formel des Zwischenproductes, Dioxydihydroterephthalsäureäther (vergl. diese Berichte XIX, 973), nicht stösst:

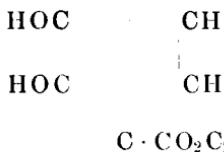
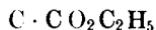


zu der neuerdings von Baeyer befürworteten Formel des Dioxyterephthalsäureäthers:



und daraus zur Sechseckformel für das Benzol gelangen.

Man kann aber auch drittens, wenn man die Wanderung eines Sauerstoffatoms zugiebt,<sup>1)</sup> für den Dioxyterephthalsäureäther folgende Formel aufstellen:



und gelangt dann zu der Prismenformel für das Benzol.

Ich gebe freilich zu, dass die letzte Auffassung die wenigst einfache ist. Wenn man aber bedenkt, dass bei der Reduction des Dioxyterephthalsäureäthers in Succinylbernsteinsäureäther durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung die  $\text{C}(\text{OH})$ -Gruppe zu  $\text{CO}$  oxydiert werden soll, so kann ich in dieser Annahme ein gewichtiges Bedenken gegen die Prismenformel nicht finden.

3) Der interessanteste und wichtigste Theil der Baeyer'schen Abhandlung liegt in dem experimentellen Material, das freilich nur

<sup>1)</sup> Eine solche Annahme ist nicht nur zur Erklärung dieser Thatsache geeignet, sondern wird überall da nothwendig, wo Orthosubstitutionsproducte des Phenols (Phenolsulfosäure, Salicylsäure) in Paraverbindungen übergehen.

unvollendet vorliegt. Doch lässt sich jetzt schon beurtheilen, dass aus demselben wichtige Argumente für Kekulé's Formel abgeleitet werden können. Doch werden auch diese nur zu Wahrscheinlichkeitsbeweisen für diese Formel führen können, denn auch diese Thatsachen lassen verschiedene Deutungen zu.

Namentlich möchte ich hier erinnern an die von Demole aufgefundenen Reaction<sup>1)</sup>), wonach Dibromäthylen  $\text{CH}_2 = \text{CBr}_2$  durch Sauerstoff leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bromacetyl-bromid  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COBr}$  übergeht. Daraus folgt, dass selbst bei durchaus glatt verlaufenden Additionen Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind, und dass daher aus der Constitution des Additionsproductes nicht mit voller Sicherheit auf die Structur des Ausgangsmaterials geschlossen werden kann.

Meiner Meinung nach ist daher durch Baeyer's Arbeit die Sachlage, die Constitution des Benzols betreffend, nicht wesentlich geändert. Nach wie vor bleibt die Prismenformel die einzige, welche ein klares und vollständiges Bild der Isomerieverhältnisse der Benzolsubstitutionsproducte zu geben vermag, während die Kekulé'sche Formel geeigneter ist, die Bildung der Orthocondensationsproducte zu erklären.<sup>2)</sup>

4) Hier sei mir weiter gestattet, mit einigen Worten auf die jüngste Veröffentlichung von Thomsen, denselben Gegenstand betr. einzugehen. Dieser befürwortet eine von Claus vorgeschlagene, von mir auch bereits discutirte Formel.<sup>3)</sup>

Thomsen glaubt, einen von mir gegen diese Formel erhobenen Einwand beseitigen zu können, aber er bemerkt nicht, dass die von ihm zu diesem Zweck ausgedachte geometrische Vorstellung die Ansicht der Verschiedenheit einer Kohlenstoffvalenz von den drei übrigen implicirt. Er hat also die Aufgabe, wie sie jetzt vorliegt, verrückt, ohne sie zu lösen.

Schliesslich will ich nochmals auf einen schon kürzlich von mir angedeuteten Gedanken zurückkommen: die Ansicht, wonach das Benzol in einer labilen Form (Sechseckformel) und in einer stabilen (Prismenformel) existirt, scheint mir jetzt den Thatsachen am besten zu entsprechen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 316 u. 1307; vergl. auch Anschütz, ibid. 12, 2075.

<sup>2)</sup> Vergl. Ann. Chem. Pharm. 179, 163; Theorie der arom. Verb.; ferner Diese Berichte XIX, 972 u. s. w.

<sup>3)</sup> Vergl. u. A. Diese Berichte XV, 1782.