

ein jedes Gas bestimmt wurde, zukommt. Die Fehler von (c) üben bei dieses beiden Gesetzen, wie ein Blick auf die Gleichungen lehrt, einen relativ geringen Einfluss aus; es ist deshalb die Uebereinstimmung der mit Hilfe dieser Gesetze gefundenen Werthe mit den auf andere Weise gewonnenen eine viel grössere, als dies bei dem Gesetze der Constanz der mittleren Atomwärmen der Fall war. Stellen, wie wir gesehen haben, die mittelst des Gesetzes  $c \cdot \frac{m}{n} = \bar{c}$  erhaltenen Werthe von (c) die wahren specificischen Wärmen bei constantem Volumen dar, so müssen auch die mit Hilfe der beiden letzten Gesetze erhaltenen Werthe von (C) und  $\left(\frac{C}{c}\right)$  die wahren Werthe der specificischen Wärmen bei constantem Druck und die wahren Verhältnisse der beiden specificischen Wärmen zueinander repräsentiren, da ja das Gesetz  $(C-c)m = f$  für alle die Fälle richtig ist, für welche das Avogadro'sche und das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz Geltung besitzt. Es ist deshalb dies der erste Fall, wo vom chemischen Standpunkt aus eine vollständig erschöpfende Kritik sogenannter physikalischer Constanten ermöglicht wird.

Da sich mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeiten bei alleiniger Kenntniss des Molekulargewichts und der Anzahl der Atome im Molekül die wahre specifiche Wärme bei constantem Druck, die wahre specifiche Wärme bei constantem Volumen und das richtige Verhältniss der specificischen Wärmen zueinander berechnen lässt, so glaube ich, dass durch diese Arbeit, die ich jahrelang nicht aus den Augen liess, dieses Gebiet der chemischen Forschung vollständig dienstbar gemacht wird.

München, im Februar 1887.

#### 296 Ad. Claus: Zur Constitution des Benzols.

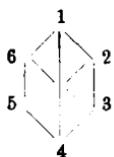
(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ihrer schönen Untersuchung über secundäre und tertiäre Chinone haben Nietzki und Kehrmann<sup>1)</sup> einen, wie mir scheint, sehr schlagenden Beweis für die von mir aufgestellte sogenannte Diagonalformel des Benzols geliefert, insofern die successive Einführung dreier Chinonsauerstoffpaare in das Benzol mit keiner andern Benzolformel, als meiner Diagonalformel in einfacher Weise erklärt werden kann, wenn man nicht die Parastellung für diese Chinone

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 327.

aufgeben will. »Doch«, heisst es in der citirten Abhandlung von Nietzki und Kehrmann weiter, »wird wohl mit Recht dieser — (der Diagonal-) Formel der Vorwurf gemacht, dass sie einen eigentlichen Unterschied zwischen Ortho- und Parastellung nicht verdeutlicht«. Es ist das wieder der alte, aber auch der einzige gegen meine Diagonalformel geltend gemachte Einwand, den ich schon mehrfach — freilich, wie es scheint, ohne Resultat — zu widerlegen versucht habe. Vielleicht dürften die im Folgenden kurz skizzirten Betrachtungen mit günstigerem Erfolg zur Klärung dieser Controverse beitragen.

Wenn man sich 6 Kohlenstoffatome durch einfache Bindungen symmetrisch zu einem geschlossenen Ring verbunden vorstellt, wie es es das gleichseitige Sechseck als Projection in eine Ebene ausdrückt, so kann der Voraussetzung, dass jedes der 6 Kohlenstoffatome ausserdem noch mit einem dritten Kohlenstoffatom, und zwar auch wieder in symmetrischer Weise, verbunden ist, nur so genügt werden, dass man diese dritten Bindungen in der Weise annimmt, wie es in dem gleichseitigen Sechseck die drei Diagonalen, oder bei Annahme einer räumlichen Anordnung die drei, die gegenüberliegenden Ecken verbindenden Axen ausdrücken. Diese geometrischen Linien aber schneiden sich, so lange es sich um eine symmetrische Anordnung — und eine andere kann ja für den Benzolkern gar nicht in Betracht kommen — handelt, in einem Punkt, dem Mittelpunkt der Figur; die durch sie repräsentirten Bindungen müssen also auch in einem bestimmten Zusammenhang zu einander stehend erscheinen, sie müssen eine gegenseitige Beziehung involviren, welche bei der gewöhnlichen einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, wie sie z. B. jede Seite des Sechsecks, jede Kante des Octaëders repräsentirt, nicht vorhanden ist. — Wie ersichtlich kommt man also in dem Symbol:



für die Stellungen (1.2) und (1.4) u. s. w., das heisst für die Ortho- und Parastellung, auch ohne die willkürliche Annahme eines Einflusses der räumlichen Vertheilung der die Verbindungen bildenden Atome, wie R. Meyer<sup>1)</sup> meint, annehmen zu müssen, zu einem principiellen und charakteristischen Unterschied, der sich nur aus der Verschiedenheit der Atomverkettung ableitet ohne jede Beziehung zu einer räumlichen Vorstellung.

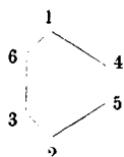
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1825.

Ich habe diese in dem Sechseck durch die Diagonalen ausgedrückten Bindungen schon früher<sup>1)</sup>), ohne auf das Nähere einzugehen, als centrale Bindungen von den gewöhnlichen unterschieden, und meine Meinung ist auch heute noch, wie früher, unverändert die, dass gerade in dieser centralen Bindungsform, vermittelst deren die 6 Benzolkohlenstoffatome in einer gegenseitigen Beziehung zu einander, wie sie bei der Bindungsform offener Ketten überhaupt nicht und bei ringförmiger Bindung nur dann, wenn jedes Kohlenstoffatom mit drei andern in directer Verbindung steht, abgeleitet werden kann — dass gerade in dieser centralen Bindungsform ein wesentliches Moment zu erblicken ist, auf welches sich die charakteristischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zurückführen. Dass bei den Additionsreactionen des Benzols und seiner Derivate es diese centralen Bindungen sind, welche als sich lösend aufzufassen sind, wurde schon früher (loc. cit. S. 1408) erörtert. Und mit dieser Auffassung stimmt die Thatsache vollkommen überein, dass in diesen Additionsderivaten die aromatischen Eigenschaften wesentlich verschwunden sind.

Die Annahme von J. Thomsen<sup>2)</sup>), dass bei den Additionsreactionen des Benzols drei durch die Seiten des Sechsecks repräsentirte (peripherische) Bindungen — je eine um die andere — gelöst würden und dass in Folge dessen Derivate eines Kernes, der nach folgendem Schema construirt wäre:



entstanden, hat in dieser Form chemisch keinen Sinn, denn dieses Schema, in dem jedes Kohlenstoffatom mit 2 andern verbunden ist, bedeutet nichts anderes, als eine einfache ringförmige Bindung und löst sich zu dem folgenden, ungleichseitigen Sechseck auf:

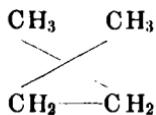


nur dass in dem Thomsen'schen Schema die die Bindung aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2948.

drückenden Linien beliebig kreuzweis gezeichnet sind. Eine centrale Bindungsform in dem oben gedeuteten Sinn repräsentirt dieses Schema ebensowenig, wie von einer solchen die Rede sein könnte, wenn man etwa die Structur des Normalbutans in folgender Weise schreiben wollte:



Und sollte etwa in Thomsen's Schema durch die ungleiche Länge der die Bindungen bezeichnenden Linien ausgedrückt werden, dass in den Hexaadditionsproducten, z. B. im Benzolhexachlorid ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ ), die Bindung der 6 Kohlenstoffatome keine symmetrische wäre, so würde das mit den bekannten Thatsachen in Widerspruch stehen. Man sieht also, das oben citirte (scheinbar neue) Schema Thomsen's reducirt sich bei richtiger Auffassung unweigerlich auf das gleichseitige Sechseck mit einfacher ringförmiger Bindung. —

Noch einem andern Irrthum in J. Thomsen's oben citirtem Aufsatz muss ich bei dieser Gelegenheit entgegentreten: Thomsen spricht nämlich Eingangs seiner Mittheilung (S. 2944) die Ansicht aus, »naturgemäss müsse man die Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzolkern als eine räumliche annehmen«, und er bezeichnet diejenigen Benzolformeln, die dieses nicht direct ausdrücken, als mangelhaft. Diese Behauptung ist durchaus ungerechtfertigt, denn es liegt nicht eine einzige chemische Thatsache vor, welche die Gruppierung der 6 Kohlenstoffatome des Benzolkernes in einer Ebene ausschlösse. Ich kenne sogar nicht einmal eine Thatsache, welche der Annahme widerspricht, das im Benzol alle 12 Atome, Wasserstoff und Kohlenstoff, in einer Ebene lägen.

Die von J. Thomsen als neu beschriebene octaëdrische Construction des Benzolkernes ist übrigens durchaus nicht neu, und die von ihm (S. 2946 und 2947 der citirten Abhandlung) gegebene Zeichnung ist schon vor 5 Jahren in diesen Berichten XV, 1825 von R. Meyer, mit nur geringer Abweichung in der Nummerirung der Octaëderecken, discutirt worden; und ebenso ist die S. 2949 als neu bezeichnete symmetrische Naphthalinformel, die sich aus der Diagonalformel des Benzols ableitet:



schon wiederholt von Willgerodt besprochen worden. —

Auf die neuerdings von Baeyer<sup>1)</sup> in seiner Abhandlung über die Constitution des Benzols zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolform geltend gemachten Thatsachen brauche ich nicht näher einzugehen, da diese Thatsachen mit Zugrundelegung meiner Diagonalformel mindestens ebenso einfach ihre Erklärung finden und Baeyer bei der Discussion derselben von meiner Formel wohl nur desshalb abgeschen hat, weil er den oben widerlegten Einwand gegen dieselbe, dass sie drei Orthostellungen ergebe, für gerechtfertigt hielt.<sup>2)</sup>

Freiburg, April 1887.

**297. Fr. Bayer und C. Duisberg: Ueber eine neue Beta-Naphtylaminmonosulfosäure.**

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch S. Forsling<sup>3)</sup> wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphtylamin eine Sulfosäure gebildet wird, von der aber bis jetzt nicht bekannt und aus den angegebenen Eigenschaften auch nicht zu ersehen ist, ob dieselbe neu oder identisch mit den bis jetzt bekannten Monosulfosäuren des  $\beta$ -Naphtylamins ist.

Es soll nun nicht Aufgabe dieser Publication sein, diese Frage zu lösen, da Forsling seine Untersuchung fortzusetzen beabsichtigt, vielmehr wollen wir in Folgendem die Resultate der Untersuchung über eine bis jetzt nicht beschriebene Sulfosäure des  $\beta$ -Naphtylamins mittheilen.

Durch die deutschen Patente No. 20760, 22547 und 29054 sind drei in Wasser schwer lösliche Monosulfosäuren des  $\beta$ -Naphtylamins bekannt geworden, welche in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheit von einander zeigen.

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik<sup>4)</sup> erhielt durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtylamin mit 3 Theilen Schwefelsäure (von 96—97 pCt.  $H_2SO_4$ ) während 6 Stunden auf 100—105°C. ein Gemisch von 2 isomeren Sulfosäuren, von denen die eine in Wasser leicht, die andere in Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1797.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1803.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1715.

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 20760 vom 17. November 1881.