

Ein drittes Molekül Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure reagirt auf die beiden Dihalogenchinone ebenfalls noch, wenn schon nicht mehr unter Erwärmung. Ich habe indess von der Isolirung der so entstandenen Producte absehen müssen, weil bei der Reinigung der bisher besprochenen Derivate zu viel Material verloren geht.

Beiläufig wurde auch constatirt, dass mein Monochlortoluchinon durch Anlagerung von Salzsäure, welche sich merkwürdigerweise unter starker Erwärmung vollzieht, ein Dichlorhydrotoluchinon liefert, welches zufolge seines Schmelzpunktes von  $120-121^{\circ}$  und seiner Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf mit dem von Southworth, in neuester Zeit wieder von Claus und Schweitzer<sup>1)</sup> dargestellten identisch ist. Dieses Hydrochinon war vollständig rein,

Ber. für $C_7H_4Cl_2(OH)_2$	Gefunden
Cl 36.8	36.5 pCt.

das aus diesem erhaltene Dichlortoluchinon dagegen wiederum mit Trichlortoluchinon verunreinigt.

Ber. für $C_6HCH_3Cl_2O_2$	Gefunden
Cl 37.2	40.4 pCt.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 483. J. W. Brühl: Ueber den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper. Ein Beitrag zur Erforschung der Constitution der Benzol- und der Naphtalinverbindungen.

Nach einer Abhandlung in »Zeitschrift für physikalische Chemie« I, 307  
für die »Berichte« bearbeitet vom Verfasser.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekanntlich von J. H. Gladstone im Jahre 1870 darauf aufmerksam gemacht worden, dass die beobachteten Werthe der Molecularrefraction aromatischer Kohlenwasserstoffe stets um einen annähernd constanten Betrag grösser sind als diejenigen, welche sich aus den chemischen Formeln der betreffenden Körper mit Hülfe der Landolt'schen Atomrefractionen ergeben. Diese unaufgeklärte Thatsache erhielt eine einfache Deutung durch die im Jahre 1879 von mir gemachte Entdeckung, dass alle ungesättigten Körper, in denen Doppelbindungen der Atome angenommen werden, einen derartigen Brechungsüberschuss aufweisen, und dass die Höhe desselben in der Hauptsache von der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen abhängt. Man fand

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 937.

bei den Substanzen, welche *eine* doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthalten, Refractionsincremente, die sich einem Durchschnittswerthe merklich näherten und von der sonstigen chemischen Beschaffenheit der Körper nicht wesentlich beeinflusst zu werden schienen. Die Untersuchung einiger *zwei* Doppelbindungen enthaltenden Körper ergab annähernd zwei Mal so grosse Brechungsüberschüsse, während ungefähr die dreifachen beim Benzol und allen mässig dispergirenden Substitutionsproducten mit gesättigten Seitenketten beobachtet wurden.

Die hier geschilderten optischen Beziehungen der Benzolkörper finden wohl die einfachste und wie mir scheint sich von selbst ergebende Erklärung, wenn man annimmt, dass in diesen Substanzen drei Aethylenbindungen vorhanden sind, welche eben die Molecularbrechung um das entsprechende Refractionsäquivalent erhöhen.

Allein es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass diese seiner Zeit von mir gegebene Deutung des optischen Verhaltens der Benzolverbindungen nicht die einzig mögliche ist, obwohl sie entschieden als die ungezwungenste erscheint und deshalb auch ursprünglich allein zur Discussion gebracht wurde.

Nimmt man nämlich an, dass der Benzolkern nicht durch drei doppelte und drei einfache, sondern durch neun einfache Bindungen zusammengehalten sei, so wäre es nicht ausgeschlossen, dass auch dann ein Refractionsüberschuss entsteht, und zwar ein demjenigen gleich kommender, welcher einem Körper  $C_6H_6$  von der Kekulé'schen Constitutionsformel entsprechen würde. Dies könnte dann der Fall sein, wenn zwei einfache einer doppelten Atombindung optisch äquivalent wären. Denn die beiden in Frage kommenden Constitutions-schemata unterscheiden sich ja eben darin, dass in dem einen statt dreier doppelten sechs einfache Bindungen vorkommen.

Das zu lösende Problem besteht also darin, zu constatiren, ob die einfache Kohlenstoffverkettung überhaupt einen besonderen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, und ob zwei solcher einfachen Bindungen in optischer Beziehung einer doppelten gleichwerthig sind. Diese Frage ist einer experimentellen Behandlung zugänglich und wir werden nun versuchen sie an der Hand der Erfahrung zu entscheiden.

### § 1.

Die Atomrefraction des einfach verketteten Kohlenstoffatoms wurde zu 2.48 gefunden.<sup>1)</sup> Wie kam man zu diesem Werthe? Es

<sup>1)</sup> Die vorstehende Zahl bezieht sich auf die rothe Linie  $\alpha$  des Wasserstoffspectrums, mit Fraunhofer's C zusammenfallend, und auf die neue, theoretische Refractionconstante  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ . Ebenso sind alle folgenden Angaben der Atom- und Molecularbrechung zu verstehen. Betreffs Berechnung dieser Grössen, sowie der entsprechenden Literatur ist die ausführliche Abhandlung zu vergleichen.

wurde zunächst das Refraktionsäquivalent der Gruppe  $\text{CH}_2$  aus den homologen Reihen paraffinischer Abkömmlinge, z. B. aus den Alkoholen, Säuren, Aldehyden u. s. w. abgeleitet. Dann wurde der optische Werth von  $\text{H}_2$  ermittelt, indem man von der Molecularbrechung der Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = n\text{CH}_2 + \text{H}_2$  oder derjenigen ihrer Derivate den Werth  $n\text{CH}_2$  abzog. Endlich ergab sich die Atomrefraction des Kohlenstoffes selbst durch Subtraction des optischen Aequivalents von  $\text{H}_2$  von demjenigen der Gruppe  $\text{CH}_2$ .

Die so erhaltene Constante  $r\text{C}' = 2.48$  bezieht sich also auf ein in paraffinischen Verbindungen enthaltenes, d. h. mit anderen Kohlenstoffatomen einfach verkettetes Kohlenstoffatom. Wenn dieser *einfachen* Bindungsform überhaupt ein eigenes Refraktionsäquivalent zukommt, so ist dasselbe offenbar in den Werth  $r\text{C}' = 2.48$  schon mit eingeschlossen. Das Vorhandensein eines der einfachen Kohlenstoffverkettung zukommenden Einflusses auf die Atomrefraction dieses Elementes wird sich nun zeigen müssen, wenn man die Molecularrefraction solcher organischen Verbindungen, welche nur *ein* Atom Kohlenstoff enthalten, oder mehrere, aber nicht unmittelbar mit einander verkettete, untersucht. Die Vergleichung der beobachteten Molecularbrechung mit der aus der chemischen Formel sich ergebenden Summe  $R$  der Atomrefractionen, in welche Summe für den Kohlenstoff der Werth  $r\text{C}' = 2.48$  eingeführt wurde<sup>1)</sup>, muss diesen Einfluss zu Tage treten lassen. Eine diesbezüglich Zusammenstellung findet man in der folgenden Tabelle 1.

Tabelle 1.

		$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_d^P$	R
Methylalkohol . . .	$\text{CH}_4\text{O}'$	8.16	8.22
Methyljodid . . .	$\text{CH}_3\text{J}$	19.25	19.59
Ameisensäure . . .	$\text{CH}_2\text{O}'\text{O}''$	8.52	8.48
Chloroform . . .	$\text{CHCl}_3$	21.31	21.58
Kohlenstoffperchlorid	$\text{CCl}_4$	26.40	26.56
Methylal . . .	$\text{CH}_2(\text{O}'\text{CH}_3)_2$	19.10	18.92

Die nahezu absolute Uebereinstimmung zwischen der beobachteten Molecularrefraction und dem berechneten Werthe  $R$  bei allen vorstehenden Körpern lässt keinen Zweifel darüber, dass den in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatomen derselbe Werth 2.48 entspricht, der

<sup>1)</sup> Die übrigen Werthe von  $r$  sind: für  $\text{H} = 1.04$ ,  $\text{O}' = 1.58$ ,  $\text{O}'' = 2.34$ ,  $\text{Cl} = 6.02$ ,  $\text{Br} = 8.95$ ,  $\text{J} = 13.99$ ,  $\text{N}' = 3.02$ , Refractionswerth  $r$  der Aethylenbindung  $= 1.78$ , Refractionswerth der Acetylenbindung  $\equiv = 2.18$ .

auch dem mit anderweitigen Kohlenstoffatomen verbundenen Kohlenstoff zukommt. Die einfache Verkettung der Kohlenstoffatome unter einander übt also auf die Atomrefraction dieses Elementes und auf die Molecularbrechung seiner Verbindungen keinen gesonderten Einfluss aus. Die Atomrefraction des gesättigten Kohlenstoffatoms,  $rC' = 2.48$ , bleibt dieselbe, ob nun seine vier Affinitäten ganz oder theilweise durch einzelne Kohlenstoffatome oder durch sonstige einwerthige Substituenten befriedigt werden.

Es scheint mir bereits hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass, falls das Benzol ein Gebilde mit neun einfachen Kohlenstoffbindungen wäre, es normale Molecularbrechung — ohne Refractionsüberschuss — besitzen müsste. Denn sämtliche Kohlenstoffatome eines solchen Körpers befinden sich im Zustande völliger Sättigung, in welchem Falle denselben der constante Werth  $rC' = 2.48$  zukommt.

## § 2.

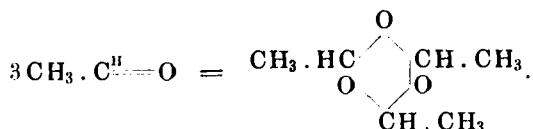
Den Einfluss der Bindungsweise der Atome auf die Molecularrefraction kann man aber noch von ganz anderer Seite untersuchen, und zwar indem man die optischen Erscheinungen, welche den Vorgang der Polymerisation begleiten, beobachtet. Da derselbe am genauesten bei der Umwandlung von Acet- in Paraldehyd studirt ist, so wollen wir zunächst diesen Fall betrachten.

Der Sauerstoff verhält sich, wie ich früher nachgewiesen habe, dem Kohlenstoff principiell analog. In Körpern, in welchen er doppelt gebunden vorkommt, wie in den Aldehyden, Ketonen u. s. w. besitzt er eine beträchtlich höhere Atomrefraction als in den Alkoholen, Aethern u. s. w. Bestimmt man den optischen Werth des Sauerstoffs aus den nach der Formel  $C_nH_{2n}O''$  zusammengesetzten Substanzen der ersteren Art, indem man von ihrer Molecularbrechung das Refractionsäquivalent  $C_nH_{2n} = nCH_2$  abzieht, so erhält man als Atomrefraction des zweifach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs  $rO'' = 2.34$ . Wird dagegen von der Molecularbrechung der Säuren oder Ester  $C_nH_{2n}O''O'$  diejenige der Aldehyde oder Ketone  $C_nH_{2n}O''$  abgezogen, so ergibt sich der Werth des Hydroxyl- und des Alkyl-oxylsauerstoffs,  $c-O-H$  und  $c-O-c$ . Dieses einfach verkettete Sauerstoffatom besitzt in beiden Gruppen fast vollständig identischen Refractionswerth, welcher im Mittel zu  $rO' = 1.58$  gefunden wird und auch bei den Alkoholen und Aethern nahezu gleich ist.

Der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff kommt demnach ein Brechungsincrement zu, welches den Betrag von  $2.34 - 1.58 = 0.76$  erreicht.

Der Vorgang der Polymerisation von Acet- zu Paraldehyd beruht nun nach der heut wohl allgemeinen Annahme in der Umwandlung

von drei doppelten in sechs einfache Bindungen. Man kann diesen Process darstellen durch die Formeln:



Ein Analogon würde der bisher noch nicht ausgeführte Uebergang von Aethylen in Hexahydrobenzol bilden.

Wenn nun drei doppelte sechs einfachen Bindungen optisch äquivalent wären, so müsste die Molecularrefraction des Paraldehyds drei Mal so gross sein als diejenige des Acetaldehyds. Die Beobachtung ergibt nun folgendes:

Tabelle 2.

		$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\right) \frac{P}{d}$
Acetaldehyd . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	11.50
Paraldehyd . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	32.40

Die Molecularrefraction des Paraldehyds ist, wie man sieht, nicht drei Mal so gross wie die des Acetaldehyds,  $3 \cdot 11,50 = 34,50$ , sondern um  $34,50 - 32,40 = 2,10$  kleiner.

Wie nun vorher erwähnt wurde, beträgt das Brechungsäquivalent der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff 0.76. Falls die Verminderung des Brechungsvermögens bei dem vorliegenden Polymerisationsvorgange auf dem Verschwinden dreier Doppelbindungen beruhen würde, sollte also die Verminderung  $3 \cdot 0,76 = 2,28$  ausmachen. In der That erreicht sie den Werth 2.10 und die Uebereinstimmung zwischen dem erwarteten und dem beobachteten Betrag ist also eine so vorzügliche, dass über den Einfluss der Doppelbindung auf die Erhöhung der Molecularrefraction kein Zweifel bestehen kann; und ebensowenig darüber, dass die sechs einfachen Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen im Paraldehyd drei doppelten Bindungen dieser Elemente weder optisch gleichwerthig sind, noch überhaupt irgend welche Refraktionszunahme bewirken.

### § 3.

Die Erscheinung der Polymerisation lässt sich auch an den Kohlenwasserstoffen verfolgen, und um so interessanter ist eine diesbezügliche Untersuchung, als hier häufig neben Polymerie auch eigentliche Isomerie stattfindet und in ihren optischen Wirkungen beobachtet werden kann.

Mit dem Aethylen,  $C_2H_4$ , ist das Amylen  $C_5H_{10}$ , polymer. Beide Körper enthalten, wie die nebenstehenden Formeln ausdrücken, eine sogenannte doppelte oder Aethylenbindung. Polymer mit diesen Kohlenwasserstoffen ist auch das Diamylen. Dasselbe gehört (und mit ihm, wie es nach Butlerow's Untersuchungen über Isodibutylen wohl angenommen werden darf, auch die übrigen bisher bekannten olefinischen Polymerisationsproducte) selbst noch zur Klasse der Olefine. Es vereinigt sich mit den Halogenen auf's begierigste zu Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_5H_{10}X_2$ . Im Diamylen ist demnach noch eine Aethylenbindung vorhanden, seine Formel ist  $C_{10}H_{20}$ . Mit Diamylen sind nun zwei Körper isomer, nämlich das nach Baeyer aus Terpentinöl mit Jodphosphonium gewonnene Tetrahydroterpen, und das Cymhydren, welches nach Armstrong unter anderem durch Einwirkung von Jod auf Campher erhalten werden kann. Diese beiden Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{10}H_{20}$ , von denen bisher noch nicht fest steht, ob sie identisch oder isomer sind, verhalten sich als gesättigte Körper. Gegen Halogene, concentrirte Schwefelsäure u. s. w. sind sie ganz indifferent und müssen demnach als frei von Aethylenbindungen, somit als ringförmige Gebilde angesehen werden. Von den hier erwähnten Substanzen, nämlich

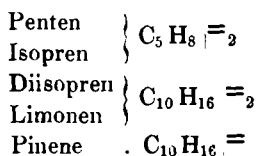
Aethylen . . . . .	$C_2H_4$	$\equiv$
Amylen . . . . .	$C_5H_{10}$	$\equiv$
Diamylen . . . . .	$C_{10}H_{20}$	$\equiv$
Tetrahydroterpen . . . .	$C_{10}H_{20}$	
Cymhydren . . . . .	$C_{10}H_{20}$	

sind also die beiden letzteren, wenn nicht identisch, »*stellungsisomer*« während Diamylen mit ihnen »*sättigungsisomer*« ist.

In dem Verhältniss *Stellungsisomerer* stehen vermuthlich zu einander auch das Penten, aus Terpentinöl durch hohe Temperatur, und das durch Destillation des Kautschuks erhältliche Isopren. Die empirische Zusammensetzung dieser Körper ist  $C_5H_8$  und da sie sich mit zwei Molekeln Halogen oder Halogenwasserstoff vereinigen, also zwei Aethylenbindungen enthalten, so ist die Formel, welche ihren Sättigungszustand anzeigt, ihre gemeinsame »*Saturationsformel*«  $C_5H_8 =_2$ . Polymer mit diesen Verbindungen ist das durch Erhitzen des Isoprens gewonnene Diisopren und das in den ätherischen Oelen der Citrusarten vorkommende Citren oder Limonen. Diesen beiden Kohlenwasserstoffen kommt die gemeinsame Sättigungsformel  $C_{10}H_{16} =_2$  zu. Sie verbinden sich mit gleicher Leichtigkeit mit zwei Molekeln Halogen oder Halogenwasserstoff, sind aber nicht identisch, sondern *stellungsisomer*. Sättigungsisomer mit ihnen sind dagegen die in den Oelen der Pinusarten und anderer Pflanzenfamilien vorkommenden Terpene, welche

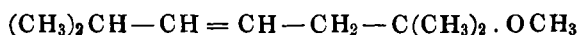
nur eine Molekel Halogen u. s. w. addiren und denen sonach die Surationsformel  $C_{10}H_{16} =$  beizulegen ist. Man fasst die letzteren Kohlenwasserstoffe, unter denen gleichfalls Isomerie stattfindet, in dem Sammelnamen »Pinene« zusammen.

Die angeführten Hemiterpene und Terpene stehen also zu einander in dem durch folgende Formeln bezeichneten Verhältnisse:



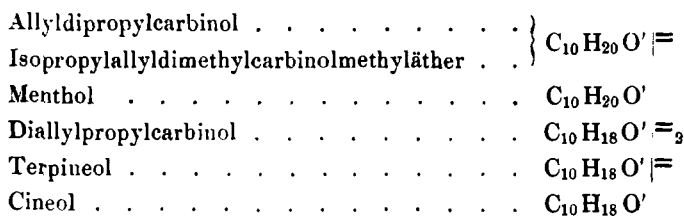
Entsprechende Fälle von *Saturations-* und *Positions*isomerie lassen sich auch für eine Anzahl sauerstoffhaltender Körper spectrometrisch verfolgen.

Das Allyldipropylcarbinol und der Isopropylallyldimethylcarbinol-methyläther



sind stellungsisomer. Sie besitzen die gemeinsame Formel  $C_{10}H_{20}O' =$ . Sättigungsisomer mit denselben ist der Menthacampher, ein gegen Halogene u. s. w. indifferenter Alkohol, welcher somit keine Aethylen-gruppe enthält und dem also die Formel  $C_{10}H_{20}O'$  zukommt. Sättigungs-isomer sind ferner drei Körper von der empirischen Formel  $C_{10}H_{18}O$ : das Diallylpropylcarbinol, das Terpeneol, aus dem Terpinhydrat  $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$ , und das Cineol, aus dem Oel von *Artemisia Cynae* und demjenigen mehrerer *Melaleuca*arten. Das Terpeneol ist nach Wallach's Untersuchungen ein ungesättigter Alkohol mit einer Aethylenbindung. Das Cineol bildet dagegen nach demselben Forscher eine gesättigte Verbindung, in welcher der Sauerstoff zwei Kohlenstoff-atome verkettet, wie etwa im Aethylenoxyd.

Die hier erwähnten Relationen der genannten sauerstoffhaltigen Körper lassen sich also auch bezeichnen mit den Formeln:



Im folgenden ist nun zunächst für die vorstehend angeführten Isomeren die beobachtete Molecularrefraction nebst der theoretischen zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Saturations- Formel	Beobachtete Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	Theoretische Molecularrefraction M	Empirisch, Ref.-Aequiv.		Increment der Aethylen- bindung + z. r. =
				R	+	
Penten . . . . .	$C_5H_8 \equiv_2$	24.60	24.28	20.72	+	2.1.78
Isopren . . . . .	$C_5H_8 \equiv_2$	24.62	24.48	20.72	+	2.1.78
Cymhydren . . . . .	$C_{10}H_{20}$	45.80	45.60	45.60		—
Tetrahydroterpen . . . . .	$C_{10}H_{20}$	46.02	45.60	45.60		—
Diamylen . . . . .	$C_{10}H_{20} \equiv$	47.12	47.38	45.60	+	1.78
Linkspinen (Französisch. Terpentiniöl) . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv$	43.77	43.22	41.44	+	1.78
Limonen . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	45.06	45.00	41.44	+	2.1.78
Rechtspinen (Amerikan. Terpentiniöl) . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv$	43.66	43.22	41.44	+	1.78
Disopren . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	45.04	45.00	41.44	+	2.1.78
Menthol . . . . .	$C_{10}H_{20}O'$	47.52	47.18	47.18		—
Allyldipropylcarbinol . . . . .	$C_{10}H_{20}O' \equiv$	48.85	48.96	47.18	+	1.78
Isopropylallyl-Dimethylcarbinol-Methyl- äther . . . . .	$C_{10}H_{20}O' \equiv$	49.15	48.96	47.18	+	1.78
Cineol . . . . .	$C_{10}H_{18}O'$	45.56	45.10	45.10		—
Terpinsol . . . . .	$C_{10}H_{18}O' \equiv$	46.95	46.88	45.10	+	1.78
Diallylpropylcarbinol . . . . .	$C_{10}H_{18}O' \equiv_2$	48.27	48.66	45.10	+	2.1.78



Vergleicht man nun zuvörderst Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung und gleicher Sättigungscapacität, also stellungsisomere Verbindungen, wie Penten und Isopren,  $C_5H_8=$ , oder Diisopren und Limonen,  $C_{10}H_{16}=$ , oder Rechtspinen und Linkspinen,  $C_{10}H_{16}=$  u. s. f., so ergibt sich bei solchen Isomeren eine grosse Uebereinstimmung der beobachteten Molecularrefraction. Beigleich saturirten, das ist positionsisomeren Substanzen übt also die verschiedene Gruppierung der Atome entweder keinen, oder doch nur sehr geringen Einfluss auf die Molecularbrechung aus, was ich übrigens schon früher an zahlreichen Beobachtungen nachgewiesen habe.

Vergleicht man dagegen sättigungsisomere Körper, wie z. B. Diamylen,  $C_{10}H_{20}=$ , mit Cymhyden oder Tetrahydroterpen,  $C_{10}H_{20}$ , die Terpene  $C_{10}H_{16}=$ , mit den Pinenen,  $C_{10}H_{16}=$ , u. s. w., so ergibt sich in allen Fällen eine sehr beträchtliche Verschiedenheit in der beobachteten Molecularrefraction, und zwar differirt diese Constante stets in der Weise, dass der an Aethylenbindungen reichere Körper die grössere Refraction besitzt. Besonders bemerkenswerth ist in dieser Beziehung die letzte Gruppe sauerstoffhaltiger Isomerer, welche Körper mit keiner, einer und zwei Aethylenbindungen umfasst.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich nun unmittelbar, dass zwei einfache Atombindungen einer doppelten oder Aethylenbindung nicht optisch gleichwerthig sind. Denn die *sättigungsisomeren* Körper, wie Diamylen,  $C_{10}H_{20}=$ , und Cymhyden,  $C_{10}H_{20}$ , oder Limonen,  $C_{10}H_{16}=$ , und Pinen,  $C_{10}H_{16}=$  u. s. w., unterscheiden sich ja von einander eben dadurch, dass für die mangelnden Aethylenbindungen in der einen Substanz die doppelte Anzahl von einfachen Bindungen vorhanden ist. Die Molecularbrechung dieser Sättigungsisomeren ist aber nicht gleich, wie es sein müsste, wenn zwei einfache Atomverkettenungen einer Aethylenbindung optisch äquivalent wären.

Es bleibt sonach nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass der Refractionsüberschuss, welchen gewisse C, H, O haltige ungesättigte Körper besitzen, von der Anwesenheit von Aethylengruppen herrührt. Ist diese Annahme richtig, so müssten Körper, in denen derartige Gruppen fehlen, annähernd diejenige Molecularbrechung zeigen, welche sich aus der empirischen Zusammensetzung ergibt, gleichgiltig, ob nun die betreffende Substanz der Paraffinreihe  $C_nH_{2n} + 2$  oder irgend einer anderen von der allgemeinen Formel  $(C_nH_{2n} + 2) - xH_2$  angehört. Ein etwaiger Refractionszuwachs könnte dann ferner nur in dem Maasse stattfinden, als disponible Affinitäten — Aethylenbindungen — vorhanden sind. Diese Forderungen werden nun, wie die Erfahrung zeigt, auf das vollkommenste erfüllt.

Es ergibt sich zunächst aus der Tabelle 3, dass den vier Verbindungen: Cymhydren, Tetrahydroterpen, Menthol und Cineol, in denen, obwohl sie nach der Formel  $(C_n H_{2n} + 2) - H_2$  bzw.  $(C_n H_{2n} + 2) - 2H_2$  zusammengesetzt sind, doch keine Aethylengruppe vorhanden ist, auch kein Refractionsincrement entspricht. Die beobachtete Molecularbrechung ist identisch oder nahezu identisch mit dem aus der empirischen Formel folgende Werthe R, wie es die Theorie verlangt. R und M, d. h. empirisches Refractionsäquivalent und theoretische Molecularrefraction, sind also in diesen Fällen gleich. Die vorkommenden Ueberschüsse erreichen in maximo den Betrag 0.46 und überschreiten also in keinem Falle die zulässigen Fehlergrenzen.

Bei allen Körpern dagegen, in welchen Aethylenbindungen vorkommen, finden wir ein Refractionsincrement, und es ist der Anzahl derselben sehr nahe proportional. Die beobachtete Molecularbrechung stimmt in der That mit der theoretischen  $M = R + z \cdot r$ , wo R wieder das aus der empirischen Formel folgende Refractionsäquivalent, und z die Anzahl der Aethylenbindungen bedeutet, deren Refractionswerth  $r$  nach früheren Untersuchungen = 1.78 gesetzt wurde, in allen Fällen befriedigend, in den meisten sogar vorzüglich überein.

Die Resultate betreffs des Einflusses der Aethylenbindung zu welchen wir in obigem durch das optische Verhalten isomerer Körper gelangt sind, werden auch durch die Refractionsverhältnisse polymerer Substanzen aufs vollkommenste bestätigt. Gleiche Gewichtsmengen polymerer Verbindungen, z. B. zwei Molekel Amylen  $2(C_5 H_{10}) = C_{10} H_{20}$ , und eine Molekel Diamylen,  $C_{10} H_{20}$ , stehen zu einander in dem Verhältniss Saturationsisomerer. Sie haben gleiche empirische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur in der Sättigungscapacität, d. i. der Art und Zahl der Atombindungen. In einer Molekel Diamylen,  $C_{10} H_{20}$ , sind für eine Aethylenbindung weniger zwei einfache Bindungen mehr vorhanden, als in der gleichen Gewichtsmenge Amylen,  $2(C_5 H_{10}) = C_{10} H_{20}$ . Dass nun in der That die Molecularrefraction polymerer Körper dieselben Beziehungen ergibt, welche wir bei den Isomeren kennen lernten, folgt zunächst aus der nachstehenden Tabelle 4.

(Siehe Tabelle auf Seite 2298)

Man bemerkt, dass gleiche Gewichtsmengen der Polymeren, in denen stets eine verschiedene Anzahl von Aethylenbindungen vorkommt, immer eine verschiedene Molecularrefraction besitzen, wie dies auch allemal bei den Sättigungsisomeren der Fall ist. Und wie es dort stattfindet, so ändert sich auch hier die Molecularrefraction für einen constanten Unterschied in der Zusammensetzung, um einen

Tabelle 4.

	Saturationsformel für gleiche Gewichtsmengen der Körper	$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ beobachtet	Differenz	Theorie $M = R + z \cdot 1.78$
Amylen . . . . .	$2(C_5H_{10} \equiv) = C_{10}H_{20} \equiv_2$	49.28	2.16	49.16
Diamylen . . . . .	$C_{10}H_{20} \equiv$	47.12		47.38
Isopren . . . . .	$2(C_5H_8 \equiv_2) = C_{10}H_{16} \equiv_4$	49.24	2 · 2.10	48.56
Diisopren . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	45.04		45.00
Penten . . . . .	$2(C_5H_8 \equiv_2) = C_{10}H_{16} \equiv_4$	49.20	2 · 2.07	48.56
Limonen . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	45.06		45.00
Amylen . . . . .	$2(C_5H_{10} \equiv) = C_{10}H_{20} \equiv_2$	49.28	2 · 1.74	49.16
Cymhydren . . . . .	$C_{10}H_{20}$	45.80		45.60
Isopren . . . . .	$2(C_5H_8 \equiv_2) = C_{10}H_{16} \equiv_4$	49.24	3 · 1.82	48.56
Linkspinen . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv$	43.77		43.22
Penten . . . . .	$2(C_5H_8 \equiv_2) = C_{10}H_{16} \equiv_4$	49.20	3 · 1.85	48.56
Rechtspinen . . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv$	43.66		43.22

annähernd constanten Betrag in der Refraction. Die Differenz für je eine Aethylenbindung nähert sich bei den vorstehenden Polymeren sehr dem früher gefundenen Durchschnittswerthe 1.78, sie überschreitet denselben jedoch in den meisten Fällen etwas, während sie bei den vorher angeführten Sättigungsisomeren um einiges zurückbleibt. Diese Abweichungen sind indessen nur gering und sie dürften wohl hauptsächlich den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben sein <sup>1)</sup>. In der That ist die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten Molecularbrechung und dem theoretischen Werthe  $M = R + z \cdot 1.78$ , wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, in allen Fällen eine recht genügende.

Von hervorragendem Interesse ist nun noch eine Vergleichung der optischen Verhältnisse des Aethylens mit den polymeren Kohlenwasserstoffen, namentlich Cymhydren und Tetrahydroterpen, nicht allein, weil sich hier Gelegenheit bietet die bisherigen Regeln auch bei Aenderung des Aggregatzustandes zu prüfen, sondern auch deshalb, weil im Aethylen nur eine sogenannte Doppelbindung, im Cymhydren und Tetrahydroterpen dagegen nur einfache Kohlenstoffbindungen vorkommen.

Die Molecularrefraction des gasförmigen Aethylens wurde zu 10.73 beobachtet, während sich aus der empirischen Formel  $C_2H_4$  die Summe der Atomrefractionen  $R = 9.12$  ergibt. Das Aethylengas zeigt daher einen Brechungsüberschuss von  $10.73 - 9.12 = 1.61$ , welcher nach den bisherigen Erfahrungen dem Einfluss der sogenannten Doppelbindung der Kohlenstoffatome im Aethylen zugeschrieben werden muss. Da sich als durchschnittliches Refractionsäquivalent dieser Bindung die Zahl 1.78 bei den flüssigen Körpern ergeben hatte, so übt also der geänderte Aggregatzustand keinen wesentlichen Einfluss auf das optische Verhalten aus; das Aethylengas schliesst sich den flüssigen Abkömmlingen desselben durchaus an.

Cymhydren und Tetrahydroterpen,  $C_{10}H_{20}$ , verhalten sich nun zum Aethylen,  $C_2H_4$ , in ähnlicher Weise wie Paraldehyd zu Acetaldehyd. Man kann sich jene Kohlenwasserstoffe aus fünf Molekeln Aethylen unter Aufhebung sämtlicher Doppelbindungen entstanden denken. Falls nun das Refractionsincrement des Aethylens, 1.61, von der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome herrührt, so muss es durch Aufhebung dieser Bindung verschwinden und die Molecularbrechung sollte durch die Polymerisation von fünf Molekeln um  $5 \cdot 1.61$  vermindert werden. In wie fern die Erfahrung diese Erwartung rechtfertigt, ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

<sup>1)</sup> Man vergleiche übrigens in dieser Hinsicht die ausführliche Abhandlung S. 333.

Tabelle 5.

	Saturations- formel	$\frac{(n^2-1)}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d}$	Differenz
5 Mol. Aethylen = 5 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> = <sub>5</sub>	53.65	5 . 1.57
1 » Cymhydren . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	45.80	
5 » Aethylen = 5 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> = <sub>5</sub>	53.65	5 . 1.53
1 » Tetrahydroterpen . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	46.02	

Man erkennt aus dem Vorstehenden, dass der Refractionsüberschuss von fünf Molekeln Aethylen bei der Polymerisation desselben zu Cymhydren oder Tetrahydroterpen, welche Körper an Stelle von fünf Aethylen- zehn einfache Kohlenstoffbindungen enthalten, in der That fast vollständig verschwindet. Die Refractionsabnahme beträgt 5 . 1.57 bezw. 5 . 1.53 anstatt 5 . 1.61.

Aus allen hier angeführten Beobachtungen geht also unzweifelhaft hervor, dass eine sogenannte doppelte Bindung der Atome zwei einfachen niemals optisch äquivalent ist. Bei Umwandlung der ersteren in die anderen verschwindet das Refractionsincrement der Körper: gänzlich oder nur theilweise, je nachdem sämtliche mehrfachen Bindungen ausgelöst werden oder nur ein Theil derselben.

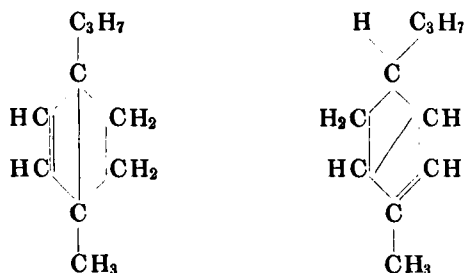
## § 4.

## Die Constitution des Benzols und seiner Abkömmlinge.

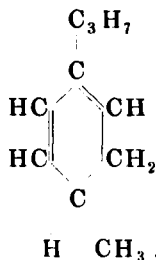
Während man bisher der Ansicht war, dass alle sogenannten aromatischen Körper sich von ein und demselben Modell durch einfache Substitution ableiten, kann eine solche Anschauung jetzt nicht mehr aufrecht erhalten bleiben, sondern man muss nach den neueren Erfahrungen, namentlich auch nach Ad. Baeyer's bekannten Untersuchungen über die Transformation sogenannter secundärer in tertiäre Formen, annehmen, dass der sechsgliedrige Kohlenstoffkern gar nicht die Stabilität besitzt, welche man ihm früher zugeschrieben hatte. Das Benzol selbst kann natürlich wie jedes andere chemische Individuum nur eine bestimmte Constitution besitzen, es ist aber kein Zweifel mehr, dass in den Abkömmlingen mancherlei Verschiebungen in der Bindungsweise des sechsgliedrigen Kernes vorkommen. Theils treten schon bei der Entstehung dieser Körper durch natürliche oder künstliche Synthese die Kohlenstoffatome des Benzolgerüsts in ein Bindungsverhältniss, welches verschieden ist von dem im Benzol selbst stattfindenden, theils erleiden die fertig gebildeten Körper sehr leicht

Atomumlagerungen, wodurch wiederum Aenderungen in der Structur des sechsgliedrigen Ringes erfolgen.

Während dem Benzol selbst auf Grund der gegenwärtigen chemischen Erfahrung nur eine der beiden bekannten Formeln: die Kekulé'sche oder die Diagonalformel zugeschrieben werden kann, ist es höchst wahrscheinlich, dass in gewissen Cymolverwandten, den Terpenen der Pinusarten oder Pinenen, eine gemischte Form des Benzolkerns, mit Aethylen- und Parabindungen, vorliegt, indem diese Körper vermuthlich nach dem Typus

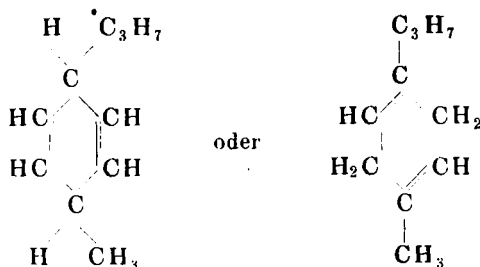


oder in ähnlicher Weise gebaut sind. Die Pinene selbst sind ziemlich labile Verbindungen. Sie erleiden, wie man schon seit langer Zeit weiss, durch Temperaturerhöhung Isomerisation, indem sie in stabilere Gebilde übergehen, welche alsdann nicht nur eine, sondern zwei Molekel Halogen oder Halogenwasserstoff addiren, also zwei Aethylenbindungen enthalten. In dieselbe Modification, das sogenannte Dipenten (syn. Diisopren, Kautschin u. s. w.), verwandeln sich nach Wallach sowohl durch erhöhte Temperatur als auch durch chemische Einwirkung auch andere, bereits zwei Aethylengruppen enthaltende Terpene, wie z. B. das von Heinrich Goldschmidt aufgeklärte Limonen



Als Ursache der Umwandlung in diesen Fällen kann man sich ein Bestreben zur Erzeugung symmetrischer Bildungen denken. Die Pinene und das Limonen von obigen Formeln sind, sowohl was die allgemeine Gestalt der Molekel anbetrifft, als auch bezüglich der Gegenwart Le Bel-van't Hoff'scher Kohlenstoffatome, asymmetrisch, und sie drehen auch wie die meisten anderen Terpene die

Polarisationsebene. Wenn nun das Dipenten eine symmetrische Gestalt besitzen soll, so käme ihm eine der Formeln



zu, in welchen, wie man sieht, auch die erwähnten excellirenden Kohlenstoffatome fehlen. In der That ist das Dipenten eines der wenigen optisch inactiven Terpene.

Die Art von Isomerie, wie sie zwischen Pinen einerseits und Limonen oder Dipenten andererseits besteht — ein specieller Fall von Sättigungsisomerie — könnte zweckmässig mit einer besonderen Bezeichnung belegt und »*Paramerie*« genannt werden. Es ist möglich, ja ich glaube bereits Anhaltspunkte dafür zu besitzen, dass auch Paramerien von der Form

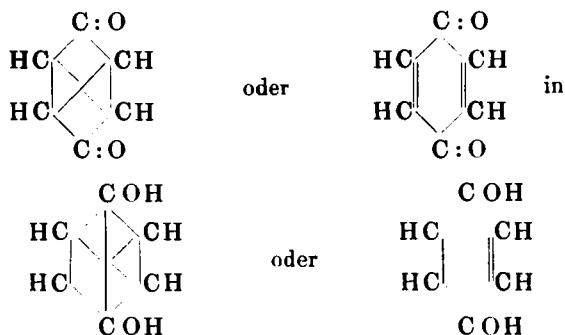


existiren. Es kann vielleicht das Schema II dem inactiven, IV dagegen dem activen Camphen zukommen. Die Gründe, welche mich zu dieser Anschauung bestimmen, sollen in einer demnächst folgenden Abhandlung angegeben werden.

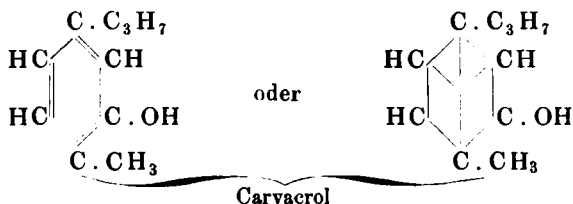
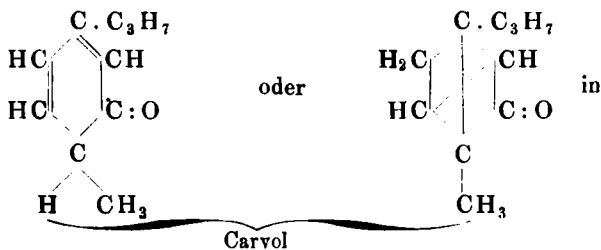
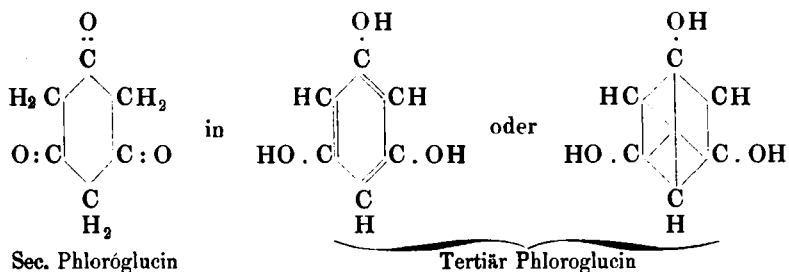
Dem Typus II gehört möglicherweise auch das Chinon an, wenn es, wie heute wohl meistens angenommen wird, ein Diketon ist, und ebenso das Chinondioxim  $\text{C}_6\text{H}_4(=\text{N}.\text{OH})_2$  von Nietzki und Kehrman<sup>1)</sup> obwohl auch die »äthylenische« Form I noch keineswegs als ausgeschlossen zu betrachten ist.

Wie dem nun auch sein mag — die Bindungsverhältnisse der sechs Kohlenstoffatome sind in diesen Körpern jedenfalls nicht dieselben wie im Benzol. Sie werden aber dieselben, wenn die genannten Körper in Hydrochinon oder Dinitrosobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{N}=\text{O})_2$  umgewandelt werden:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 322 und 613.



Diese Umwandlungen erinnern sehr an Baeyer's klassischen Nachweis des Uebergangs secundärer in tertiäre Formen, welche Transformation neuerdings auch am Carvol und Carvacrol von Heinrich Goldschmidt<sup>1)</sup> und von A. Hantzsch und seinen Schülern<sup>2)</sup> bei anderen Ketonen erkannt worden ist:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 490.

<sup>2)</sup> a. a. O., 1303 ff.



Eine Frage nach der Constitution der Benzolverbindungen, in der früheren allgemeinen Fassung, existirt also heute überhaupt nicht mehr. Sie hat eine ganz andere Gestalt gewonnen und es handelt sich nunmehr um die Lösung mehrerer Probleme — nachdem es sich gezeigt hat, dass die Verbindungen der aromatischen Reihe nicht nach einer einzigen Schablone gebildet sind, sondern dass mehrere Leitformen vorkommen, denen sich die einzelnen Körper einreihen.

Die Aufgabe der heutigen Forschung ist es nun, die Constitution mindestens eines der Hauptrepräsentanten jeder dieser typischen Gruppen festzustellen.

Nachdem man nun erkannt hat, dass die mehrfachen Bindungen der Atome die Molecularrefraction der Körper um annähernd constante Beträge erhöhen, während die einfachen Verkettungen — seien sie nun, wie z. B. in den Pinenen, Parabinen oder nicht — in keinem Falle einen merklichen Einfluss ausüben, wird man sich der refractometrischen Methode bedienen können, um zu entscheiden, welcher der Leitformen ein in Frage kommender Körper angehört. Und diese Methode wird gerade da von Nutzen sein, wo das chemisch-analytische oder synthetische Verfahren in derartigen principiellen Fragen zu keiner endgültigen Entscheidung führte.

Was nun das Benzol selbst anbetrifft, so stehen ja nur noch zwei Constitutionsformeln zur Discussion: eine solche mit drei einfachen und drei doppelten, die andere mit neun einfachen Kohlenstoffbindungen. Im ersteren Fall müsste das Benzol ein Refractionsincrement von annähernd  $3 \cdot 1.78$  besitzen, im anderen dagegen die aus der empirischen Zusammensetzung  $C_6H_6$  folgende Molekularbrechung  $R = 21.12$ . Die Beobachtung ergab nun den Werth 25.93, woraus also ein Refractionsüberschuss von  $3 \cdot 1.60$  folgt.

Es kann demnach kein Zweifel sein, dass drei Aethylengruppen im Benzol selbst enthalten sind, entsprechend der Formel Kekulé's.

Ich kann indessen noch ein anderes, höchwichtiges Argument beibringen, und dieses besteht in dem optischen Resultat der Polymerisation des Acetylgases zu flüssigem Benzol.

Für das Acetylen ergab die Beobachtung die Molekularbrechung 9.06. Aus der empirischen Zusammensetzung  $C_2H_2$  folgt aber die Refractionssumme 7.04, so dass dem Acetylen ein Brechungszuwachs von 2.02 zukommt.

Wir haben nun im vorhergehenden gesehen, dass bei Polymerisationsvorgängen, welche in vollständiger Aufhebung der mehrfachen Atombindungen und Umwandlung in einfache bestehen, auch das Refractionsincrement verschwindet. So verlieren drei Molekel Acetaldehyd bei Erzeugung von Paraldehyd fast vollständig ihren Brechungs-

zuwachs  $3 \cdot 0.76$ , und fünf Molekel Aethylen beim Uebergang in Cymhyden oder Tetrahydroterpen ihr Increment  $5 \cdot 1.61$ .

Wenn daher das Benzol aus dem Acetylen in der Weise entstehen würde, dass drei dreifache oder Acetylenbindungen in neun einfache umgewandelt werden, so ist zu erwarten, dass das Refraktionsincrement dreier Acetylenmolekeln,  $3 \cdot 2.02 = 6.06$ , vollkommen oder nahezu verschwindet. Die Molecularrefraction des flüssigen Benzols sollte dann also um etwa 6.06 geringer sein als diejenige von drei Molekeln Acetylgas. Die Beobachtung ergab nun folgendes:

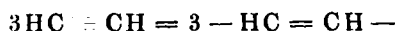
Tabelle 6.

	$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$	Differenz
3 Molekel Acetylen . . . .	27.18	$1.25 = 3 \cdot 0.42$
1 » Benzol . . . . .	25.93	

Die Polymerisation hat also in diesem Falle einen ganz abweichenden optischen Erfolg gehabt. Es hat nur in sehr geringem Maasse eine Brechungsverminderung stattgefunden und anstatt 6.06 beträgt die Abnahme nur 1.25. Damit ist es erwiesen, dass die mehrfachen Kohlenstoffbindungen des Acetylens bei Umwandlung in Benzol keineswegs in lauter einfache umgewandelt worden sind. Das Benzol kann unmöglich neun einfache Kohlenstoffbindungen enthalten.

Das Refraktionsincrement des Acetylgases, welches man nur der dreifachen Kohlenstoffbindung zuschreiben kann, wurde nun, wie vorher erwähnt, zu 2.02 gefunden. Dasjenige der doppelten im Aethylengas ergab sich dagegen zu 1.61. Der Unterschied beträgt 0.41 und derselbe stellt also die Refraktionsabnahme bei Umwandlung einer Acetylen- in eine Aethylenbindung dar.

Nun erfolgt aber bei der Polymerisation dreier Acetylenmolekeln zu Benzol eine Refraktionsabnahme von  $1.25 = 3 \cdot 0.42$ . Hier haben wir somit die schönste Beglaubigung der Thatsache, dass bei diesem Polymerisationsvorgange drei Acetylen- in drei Aethylenbindungen übergehen, wodurch die Refraktionsverminderung von etwa  $1.20 = 3 \cdot 0.40$  bewirkt werden muss. Es verwandeln sich also die Acetylenmolekeln bei dieser Polymerisation zunächst in folgender Weise:



um alsdann die frei gewordenen einfachen Bindungen zur gegenseitigen Verkettung der drei Atomgruppen zu benutzen.

Für das Benzol selbst ist somit die Kekulé'sche Constitutionsformel in der zuverlässigsten Weise sichergestellt.

Nach diesem Prototyp scheinen nun alle nicht hydrirten Benzolabkömmlinge, welche durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch *monovalente* Grundstoffe oder Radicale entstehen, gebildet zu sein. Also auch die Homologen des Benzols und ihre entsprechenden Substitutionsderivate. Denn von den zahlreichen bisher untersuchten Gliedern dieser Art besitzen alle ein Refraktionsincrement von ungefähr  $3 \cdot 1.78$ .

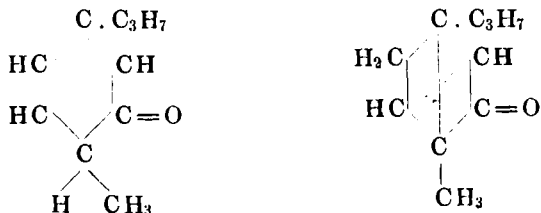
Dass die hydrirten Benzolderivate nicht alle derselben Leitform angehören, geht schon aus dem hier bezüglich der Terpene mitgetheilten hervor.

Welche Constitution denjenigen Benzolverbindungen zukommt, die sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols durch *mehrwertige* Elemente oder Atomgruppen ableiten, bleibt noch zu erforschen. Diesbezügliche optische Beobachtungen liegen bisher nur ganz vereinzelt vor. Es wird mein Bestreben sein, diese Lücke durch Untersuchung der Chinone, Chinonoxime und verwandter Körper auszufüllen. Indessen will ich hier vorläufig doch wenigstens ein Beispiel anführen.

Das Carvol ist nach den erwähnten Untersuchungen Heinrich Goldschmidt's ein Keton, welches sich in das Phenol Carvacrol leicht umlagert und zu ihm in derselben Beziehung steht wie Baeyer's secundäres zum tertiären Phloroglucin. Da die Substituenten im Carvacrol somit einwertige Reste sind, so muss es a priori wahrscheinlich genannt werden, dass dieses Gebilde sich von der Leitform des Benzols ableitet, d. h. drei Aethylengruppen und keine Parabindungen enthält. Es wird ihm also vermuthlich die Formel



zukommen. Dagegen ist es vorläufig ungewiss, welche der Formeln



dem Carvol entspricht.

Die zur Entscheidung dieser Fragen nothwendigen Beobachtungen sind im Folgenden zusammengestellt:

Tabelle 7.

	Empirische Formel	$\frac{(n^2-1)}{n^2+2} \frac{P}{d}$	Empirisches Refractions- Äquivalent R	Refractions-Increment
Carvacrol . .	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O'	45.90	40.94	4.96 = 3 · 1.65
Carvol. . . .	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O''	45.49	41.70	3.79 = 2 · 1.89

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle genügt, um sich davon zu überzeugen, dass in Bezug auf das Carvacrol die Erwartung vollkommen bestätigt wird. Die beobachtete Molecularbrechung dieses Körpers zeigt gegenüber dem aus der empirischen Formel abgeleiteten Refractionsäquivalent R einen Zuwachs, welcher den Werth  $4.96 = 3 \cdot 1.65$ , also sehr nahe denjenigen dreier Aethylenbindungen ( $3 \cdot 1.78$ ) erreicht. Damit ist also festgestellt, dass das Carvacrol nach dem Modell des Benzols gebildet ist — keine Parabindungen enthält.

Die Beobachtung ergibt nun aber weiter, dass auch dem Carvol noch zwei Aethylengruppen zukommen; das gefundene Refractions-increment  $2 \cdot 1.89$  zeigt dies mit grosser Schärfe. Das Carvol leitet sich demnach von demselben Stamm, demjenigen des Benzols, ab, und die *paramere* Form ist für dieses Keton ausgeschlossen.

Die analogen Beziehungen des secundären und tertiären Phloroglucins dürften wohl den Schluss, dass auch dieser letztere Körper, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, in welchem also die Substituenten *einwerthige* Reste sind, keine Parabindungen enthält, sondern ebenfalls der Leitform des Benzols nachgebildet ist, nicht als zu gewagt erscheinen lassen. Es stimmt dies übrigens auch mit Baeyer's bekannten Resultaten überein.

Dagegen wäre es wohl voreilig, die Analogie auch auf die Paradiketone, die Chinone und ihre Abkömmlinge, ausdehnen zu wollen. Hier muss das Experiment erst die Entscheidung bringen.

### § 5.

Die Constitution des Naphtalins und seiner Derivate.

Wie bisher für das Benzol, so kommen auch für das Naphtalin zur Zeit nur noch zwei Constitutionsformeln in Betracht, eine solche mit 16 einfachen Kohlenstoffbindungen oder die bekannte Erlenmeyer'sche mit 5 Aethylen- und 6 einfachen Bindungen. Im ersteren Falle sollte das Naphtalin das aus der empirischen Zusammensetzung folgende Refractionsäquivalent R besitzen, im anderen dagegen einen um das Increment von fünf Aethylenbindungen, also um *annähernd*  $5 \cdot 1.78 = 8.90$  grösseren Werth. Dieser sehr beträchtliche Unterschied in der Molecularbrechung kann demnach über die Zulässigkeit der einen

oder anderen Structurformel mit Sicherheit entscheiden. In der nachstehenden Tabelle sind die hier in Betracht kommenden Beobachtungen vereinigt.

Tabelle 8.

	Empirische Formel	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) P$	Empirisches Refraktions- Aequivalent R	Refraktions- Increment
Naphtalin . . . . .	$C_{10} H_8$	43.93	33.12	10.81
$\alpha$ -Naphtol . . . . .	$C_{10} H_8 O'$	45.69	34.70	10.99
Bromnaphtalin . . . . .	$C_{10} H_7 Br$	50.78	41.03	9.75
Methyl- $\alpha$ -Naphtolat . . .	$C_{11} H_{10} O'$	50.27	39.26	11.01
Dimethylnaphtalin . . . .	$C_{12} H_{12}$	52.99	42.24	10.75
Propyl- $\alpha$ -Naphtolat . . .	$C_{13} H_{14} O'$	59.06	48.38	10.68
Hexahydrodimethylnaphtalin . . . . .	$C_{12} H_{18}$	52.16	48.48	3.68
Hexahydronaphtalin . . .	$C_{10} H_{14}$	43.12	39.36	3.76
Cymol . . . . .	$C_{10} H_{14}$	44.50	39.36	5.14

Betrachten wir zunächst nur die erste Abtheilung der Tabelle. Dieselbe enthält die Daten für das Naphtalin selbst und solche Substitutionsproducte desselben, welche durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch monovalente Grundstoffe oder Reste entstanden sind. Ein Blick auf die letzte Spalte ergibt nun, dass alle diese Körper ein sehr bedeutendes Refractionsincrement aufweisen. Hieraus folgt mit Bestimmtheit, dass das zehngliedrige Kohlenstoffgerüst derselben nicht durch lauter einfache Bindungen zusammengehalten sein kann, sondern dass auch mehrere Aethylenbindungen vorhanden sein müssen, deren Anzahl durch die Incrementscolumnne zwischen fünf und sechs angegeben wird. Denn es schwanken die Brechungsüberschüsse in den einzelnen Fällen um circa  $5 \cdot 1.78 = 8.90$  bis  $6 \cdot 1.78 = 10.68$ .

Die Erlenmeyer'sche Constitutionsformel mit fünf Aethylenbindungen (welche neben einer solchen mit sechszehn einfachen allein in Betracht kommen konnte) hat sich also für das Naphtalin selbst und seine durch Ersatz des Wasserstoffs durch monovalente Substituenten entstandenen Abkömmlinge in unzweideutigster Weise als die richtige erwiesen.

Es ist für die Lösung der vorliegenden principiellen Frage irrelevant, dass die Refractionsüberschüsse der verschiedenen Glieder der

Naphtalinreihe nicht vollkommen genau unter einander und mit dem theoretischen Increment  $5 \cdot 1,78 = 8,90$  übereinstimmen. Dieses findet auch in keiner anderen Reihe statt, weder bei den Allyl-, den Benzol-, oder irgend welchen Klassen von Verbindungen. Das Refractions-increment der Aethylengruppe ist eben kein absolut constantes, sondern es unterliegt je nach der Natur der betreffenden Körper gewissen Schwankungen. Die etwas zu grossen Incremente bei den genannten Naphtalinverbindungen rühren aber auch zum Theil von der sehr bedeutenden Dispersion dieser Substanzen her, wodurch die Molecularbrechung erhöht wird.

Von dieser modificirenden Einwirkung hervorragender Dispersion sind die optischen Verhältnisse der hydrirten Naphtalinabkömmlinge, welche in der zweiten Abtheilung der Tabelle 8 mitgetheilt sind, frei. Denn diese Körper üben eine Farbenzerstreuung aus, welche nicht grösser ist, als diejenige des ebenfalls in die Tabelle aufgenommenen Cymols und der meisten Benzolabkömmlinge. Es ist dies um so werthvoller, als man jene Naphtalinderivate mit isomeren Benzolkörpern vergleichen kann.

Das Hexahydronaphtalin,  $C_{10}H_{14}$ , ist isomer mit Cymol und das Hexahydropdimethylnaphtalin,  $C_{12}H_{18}$ , mit Triäthylbenzol. Die letzt-erwähnte Substanz ist bisher noch nicht optisch untersucht worden. Man kann aber mit einer der Sicherheit nahe kommenden Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Molecularbrechung dieses Körpers, wie aller übrigen Homologen des Benzols, um ungefähr  $3 \cdot 1,78$  den aus der empirischen Formel abzuleitenden Werth R übertrifft. Es lässt sich demnach die Molecularbrechung des Triäthylbenzols (oder irgend eines Stellungsisomeren, wie z. B. Aethylbutylbenzols etc.) mit Annäherung berechnen und die so erhaltenen Werthe sind in die folgende Tabelle eingeführt.

Tabelle 9.

	$\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$
Hexahydronaphtalin . . . . .	43.12
Cymol . . . . .	44.50
Hexahydropdimethylnaphtalin . . . . .	52.16
Triäthylbenzol . . . . .	53.82

Wären nun die hier angeführten Derivate des Naphtalins und des Benzols Gebilde, in denen nur einfache Kohlenstoffbindungen vorkommen, so würden im Hexahydronaphtalin und Cymol, zufolge ihrer gemeinsamen Formel  $C_{10}H_{14}$  deren gleich viele vorhanden sein. Hexahydropdimethylnaphtalin und Triäthylbenzol, beide von der Zu-

sammensetzung  $C_{12}H_{18}$ , würden dann ebenfalls gleiche Anzahl einfacher Kohlenstoffbindungen enthalten müssen. Es würde also bei den entsprechenden Isomeren eine gleiche Sättigung der Valenzen, mit anderen Worten: Stellungsisomerie vorliegen. Nun haben wir aber im vorhergehenden gesehen, dass die Molecularrefraction stellungsisomerer Körper stets nahezu identisch, diejenige sättigungsisomerer dagegen verschieden ist. Aus der eben angeführten Molecularbrechung der hydrirten Naphtaline und ihrer Isomeren finden wir aber, dass eine Identität dieser Constanten bei den betreffenden Isomeren nicht statt hat. Es geht daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Verschiedenheit der entsprechenden gleich zusammengesetzten Körper auf einer Verschiedenheit in der Sättigung der Affinität und nicht nur in abweichender Configuration der Atome beruht. Die fraglichen Verbindungen können daher schon aus diesem Grunde nicht Gebilde mit ausschliesslich einfacher Verkettung der Atome sein, da in solchem Falle eine andere als Stellungsisomerie gar nicht möglich wäre.

Sind dagegen Cymol und Triäthylbenzol nach der Leitform des Benzols gebildet, und ist ferner Erlenmeyer's Hypothese von der Gegenwart von fünf Aethylengruppen im Naphtalinkern richtig, so werden jene Benzolderivate drei, die hexahydrirten Abkömmlinge des Naphtalins nur noch zwei Aethylengruppen enthalten können. Dass dies in der That der Fall ist, geht aus der folgenden Zusammenstellung der beobachteten Molecularrefraction und der aus den empirischen Formeln sich ergebenden Werthe R hervor:

Tabelle 10.

		$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \frac{P}{d}$	R	Differenz
Cymol . . . . .	$C_{10}H_{14} = 3$	44.50	39.36	$5.14 = 3 \cdot 1.71$
Hexahydronaphtalin . . .	$C_{10}H_{14} = 2$	43.12	39.36	$3.76 = 2 \cdot 1.88$
Hexahydrodimethylnaphtalin	$C_{12}H_{18} = 2$	52.16	48.48	$3.68 = 2 \cdot 1.84$

Das optische Verhalten der hydrirten Naphtalinabkömmlinge, welches von dem Einfluss einer ausserordentlichen Dispersion frei ist, bestätigt also in ganz scharfer Weise die Erlenmeyer'sche Naphtalinformel, während bei den nicht hydrirten und enorm dispergirenden Verbindungen dieser Klasse eine genauere Uebereinstimmung der beobachteten Refractionsüberschüsse mit den theoretischen, als sie factisch stattfindet, nicht erwartet werden kann. Durch diese gehäuften Thatsachen erscheint Erlenmeyer's Structurformel für das Naphtalin selbst, sowie für dessen hier angeführte Abkömmlinge ebensowohl begründet als Kekulé's Annahme

in Bezug auf die Constitution des Benzols und die vorhin erwähnten Derivate desselben.

Dass die spectrometrische Untersuchung die analoge Stammform für das Benzol und für das Naphtalin und ihre einfachen Abkömmlinge ergibt, ist wohl ebenfalls als ein werthvolles Argument für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformeln dieser sich so nahe stehenden Körper aufzufassen. Die allgemeine Uebereinstimmung der chemischen und der spectrometrischen Resultate, welche wir im Laufe dieser Untersuchungen kennen lernten, darf aber als ein erfreuliches Zeugniß für die practische Brauchbarkeit der hier angewandten physikalischen Methode zur Erforschung der atomistischen Structur der Körper betrachtet werden.

#### 484. M. Jaffé und Rud. Cohn: Ueber das Verhalten des Furfurols im thierischen Organismus. I.

[Mittheilungen aus dem Laboratorium für medic. Chemie zu Königsberg i. Pr.]  
(Eingegangen am 21. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die auffallende Analogie, welche die Substanzen der Furfurangruppe (Furfuran, Thiophen und Pyrrol) in ihrem chemischen Charakter mit den Benzolderivaten darbieten, berechtigte zu der Erwartung, dass sie auch im Thierkörper ein ähnliches Verhalten zeigen würden, wie die aromatischen Verbindungen. So weit unsere Untersuchungen reichen, die bisher auf das Furfurol und die Thiophensäuren sich beschränken, demnächst aber auch auf die Derivate des Pyrrols ausgedehnt werden sollen, hat diese Erwartung sich bestätigt.

Das zu unseren Versuchen angewandte Furfurol war aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen und durch Destillation gereinigt worden; es siedete bei 160 bis 161° und war somit für vollkommen rein zu halten.

Hunde vertragen das Furfurol in täglichen Quantitäten von 5 bis 6 g und darüber, ohne selbst bei wochenlangen Fütterungsreihen nennenswerthe Vergiftungserscheinungen zu zeigen. Viel intensiver wirkt die Substanz auf Kaninchen, bei welchen die specifische Furfurolintoxication, über welche wir an einem anderen Orte berichten werden, noch complicirt wird durch die Säurewirkung der im Körper entstehenden Brenzschleimsäure, welche, wie alle anderen organischen