

Trimethylen-bis-*d*-coniin.

49.4 g *d*-Coniin und 19.2 g Trimethylenbromid geben nach 3¹/₂-stündigem Erhitzen auf 100° einen Krystallbrei, der in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. Das Trimethylen-bis-*d*-coniin siedet unter 17 mm Druck bei 200—201°.

0.0666 g Sbst.: 0.1886 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₉H₃₃N₂. Ber. C 77.55, H 12.92.

Gef. » 77.30, » 12.97.

Diese Ditertiärbase liefert weder mit Jodmethyl¹⁾ noch mit Benzylbromid bzw. -jodid krystallisierte Diquartär-Salze. Auch mit Allyljodid erhält man zunächst ein amorphes Produkt, welches aber nach längerem Stehen unter Äther teilweise krystallinisch wird; es ist jedoch sehr zersetzlich. Daß das erwartete Trimethylen-bis-allyl-*d*-coniiniumjodid vorlag, ergab sich aus der Analyse des zugehörigen Chloroplatinats.

0.2385 g Sbst.: 0.0595 g Pt.

C₂₅H₄₃N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 24.85. Gef. Pt 24.95.

Straßburg, im Mai 1913.

242. Eug. Bamberger: Zur Konstitution des Naphthalins.

(Eingegangen am 8. Mai 1913.)

Da die in der Überschrift bezeichnete Frage vor kurzem — namentlich durch Willstätter — von neuem aufgerollt ist und meine vor 24 Jahren darüber geäußerten Ansichten erörtert wurden, möchte ich darauf hinweisen, daß ich die letzteren im Laufe der Dezennien in einzelnen Punkten geändert bzw. modifiziert habe.

Ich hielt »die Symmetrie des Naphthalinmoleküls (auch auf Grund eigener Versuche²⁾) für bewiesen« und stellte diese vermeintliche Tatsache als eine der Bedingungen auf, denen eine Naphthalinformel unbedingt Rechnung tragen muß³⁾. Heute finde ich, daß ein *zwingender Beweis* für solche Behauptung nicht vorliegt. Zwar halte ich die Symmetrie auch jetzt noch für sehr wahrscheinlich, denn ich kenne

¹⁾ Auch der Umweg über das methylschwefelsaure Salz — Umsetzung mit Dimethylsulfat usw. — ergab keine besseren Resultate.

²⁾ A. 257, 42 [1889].

³⁾ l. c. S. 43. Ich habe mich übrigens schon an einer Stelle dieser Abhandlung (S. 43, Note 2) vorsichtig ausgedrückt, indem ich die Nicht-Symmetrie nur als »unwahrscheinlich« bezeichnete.

noch immer keine Tatsache, welche dagegen, wohl aber manche, die dafür spricht¹⁾. Die höchst wertvollen Untersuchungen von Willstätter²⁾ und seinen Mitarbeitern haben diese Meinung nicht erschüttert.

Als Ergebnis langjähriger Studien über Hydrierungen in der Naphthalinreihe stellte ich 1889 die zentrische Formel



auf, wies aber darauf hin³⁾, daß sie vielleicht später durch eine zweckmäßigere zu ersetzen sei.

Eine solche vermag ich in der von Willstätter und Waser⁴⁾ aufgestellten



nicht zu erblicken. Ihr Symbol bringt eine umfassende Gesetzmäßigkeit nicht zum Ausdruck: daß bei (asymmetrischer) Anlagerung von 4 Wasserstoffatomen an die Substitutionsprodukte des Naphthalins (Naphthylamine, Naphthole usw.) das direkt beteiligte Kohlenstoffsystem aliphatische Funktionen, das nicht direkt beteiligte aber »echte« Benzolfunktionen annimmt (die ihm vor der Hydrierung nicht eigen waren)⁵⁾. Diese Tatsache ist nicht nur bei Abkömmlingen des Naphthalins, sondern auch bei verwandten Ringgebilden (Chinolin, Isochinolin, Naphthochinolin, Naphthochinaldin) — und zwar bei den

¹⁾ J. pr. [2] **42**, 196—204 [1890]. ²⁾ B. **44**, 3430, **45**, 1481, **46**, 530.

³⁾ J. pr. [2] **42**, 205 [1890].

⁴⁾ Diese Autoren drücken damit die Ansicht aus, daß im Naphthalin ein »echter« (nach ihnen »zentrischer«) Benzolkern vorhanden ist (B. **45**, 3430 [1912]); die nämliche Formel ist, wie ich bei Willstätter lese, schon vorher (A. **343**, 336 [1905]) von Harries vorgeschlagen worden.

Nach der neuesten Arbeit von Willstätter und King (B. **46**, 530 [1913]) scheint ersterer diese Formel nicht mehr für die »beste« zu halten.

In der gleichen Abhandlung (S. 530, Note 1) korrigiert Willstätter in dankenswerter Weise seine und Wasers zu Mißverständnissen Anlaß bietende Wiedergabe meiner Ansichten (B. **44**, 3430 [1911]). Ich darf wohl hinzufügen, daß auch der Schlußatz der nämlichen Publikation (S. 3430) anfechtbar ist. Wenn »die Existenz von Benzolkernen im Naphthalin als Tatsache« hingestellt wird, so meint Willstätter damit offenbar nur die Kohlenstoff-Sechsringe, nicht aber »wirkliche« Benzolkerne.

⁵⁾ A. **257**, 43 [1889].

zwei letzten¹⁾ besonders eingehend — festgestellt und scheint sich über das ganze Gebiet polycyclischer, aromatischer Verbindungen zu erstrecken²⁾).

»Wenn ich in einer Formel einen Benzolring figurieren sehe, so erwarte ich, daß der betreffende Körper Benzolfunktionen zeigt und die Notwendigkeit, Worte hinzufügen zu müssen, deren Inhalt die Formel an und für sich nicht ausdrückt:

»Der Benzolkern existiert, kommt aber aus dem und dem Grunde nicht zur Äußerung seiner Funktion.«

zeigt eben das Mangelhafte der Formel. Ein zweckmäßiges Symbol muß eine fundamentale, über ein weites Gebiet gültige Tatsache, wie es das mit der Hydrierung Hand in Hand gehende Hervortreten der Benzolfunktionen ist, zum Ausdruck bringen, und ein Symbol, das dies nicht leistet, ist eben nicht zweckmäßig. Wozu überhaupt die Symbole, wenn wir darauf verzichten, die wichtigsten Phänomene durch sie bildlich zur Erscheinung zu bringen.«

Diese Worte vom Jahr 1890³⁾ beziehen sich ebenso auf die Harries-Willstättersche wie auf die von Klaus aufgestellte Formel

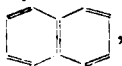


gegen welche obige Bemerkungen gerichtet waren.

Ich lege der zentrischen Naphthalinformel heute viel weniger Bedeutung bei wie vor 24 Jahren. Von den bisher aufgestellten Symbolen dürfte jedes diskutabel sein, welches die in der zitierten Annalenarbeit⁵⁾ aufgeführten Bedingungen erfüllt. So zum Beispiel auch das von Laubenheimer und von Willgerodt vorgeschlagene



oder das ältere von Erlenmeyer und Graebe



¹⁾ Bamberger, B. **24**, 2463 [1891]; s. a. l. c. S. 2469, 2473, 2481, 2642, 2648, 2662.

²⁾ A. **257**, 52—55 [1889]. Siehe ferner Hydrierung von Anthrol und Anthramin (E. Bamberger und Hoffmann, B. **26**, 3068 [1893]) und von Methylketol (E. Bamberger und Zumbro bezw. Sternicki, B. **26**, 1285 bezw. 1291 [1893]; s. a. **24**, 1760, 1897 [1891].

³⁾ Bamberger, J. pr. [2] **42**, 194 [1890].

⁴⁾ Für das Benzol hatte Klaus bekanntlich die »Diagonalfornel«



aufgestellt.

⁵⁾ A. **257**, 43 unter I bis IV [1889].

sofern die beiden Ringgebilde keine »echten« Benzolsysteme darstellen sollen — eine Auslegung, die allerdings der von diesen Autoren beabsichtigten schwerlich entspricht.

Ich bekenne mich noch heute — *abgesehen von der auf die zentrischen Valenzen bezüglichen Einschränkung* — zu dem in einer Gegenkritik gegen A. Klaus (1890) enthaltenen Ausspruch¹⁾:

»Ich bevorzuge unter den verschiedenen Formelbildern, die denselben Gedanken veranschaulichen und zwischen denen ernsthaft zu streiten, wohl kaum der Mühe lohnt, das zentrische Symbol



ohne dieses etwa für das allein seligmachende zu halten, ja ohne überhaupt — ich wiederhole es noch einmal — besonderen Wert auf ein solches Bild zu legen. . . . Allerdings drückt es viele Erscheinungen in der Chemie des Naphthalins²⁾ nicht aus, aber diesen Mangel teilt es mit allen übrigen und davon kann überhaupt keine (Naphthalin)-Formel befreit werden.«

Auch Willstätter und King sind der Ansicht, daß man »bei der Erklärung des Naphthalins die Grenzen des Ausdrucksvermögens unserer Strukturformeln überschreitet«³⁾.

Die von meinen Schülern und mir in den Jahren 1887—1894 ausgeführten Untersuchungen über Hydrierung aromatischer Stoffe sind in zahlreichen Einzelpublikationen zerstreut. Meine seit langem bestehende Absicht, die Resultate in einer einzigen Abhandlung⁴⁾ zusammenzufassen, kam — früher aus Mangel an Zeit, jetzt aus andern Gründen — nicht zur Ausführung. Für diejenigen, die dem Gegenstand Interesse entgegenbringen, erlaube ich mir, im Folgenden die betreffenden Literaturangaben zusammenzustellen:

B. 20, 1702, 1703, 1711, 2915, 3073 [1887]. — 21, 51, 836, 847, 1112, 1125, 1786, 1892 [1888]. — 22, 353, 625, 767, 777, 943, 951, 1295, 1311,

¹⁾ J. pr. [2] 42, 205 [1890].

²⁾ Die Frage, ob die beiden Kohlenstoffsysteme in einer Ebene liegen oder nicht, habe ich bereits 1889 (A. 257, 52) und zwar in verneinendem Sinn erörtert — was ich Kaufler gegenüber (B. 40, 3250 [1907]) bemerke, der die betreffende Stelle übersehen hat.

³⁾ B. 46, 530 [1913].

⁴⁾ Die Arbeit in A. 257, 1—55 [1889] ist keine Zusammenfassung; sie bringt in experimenteller und theoretischer Beziehung Neues.

1374, 1760, 1912 [1889]. — 23, 197, 213, 215, 291, 876, 885, 1124, 1139, 1561 [1890]. — 24, 1645, 2049, 2055, 2077, 2463, 2469, 2472, 2481, 2641, 2648, 2662 [1891]. — 26, 1205, 1285, 1291, 1833, 3068 [1893]. — 27, 1458, 1478, 1547 [1894]. — A. 257, 1 [1889]; 288, 74 [1895]. — J. pr. [2] 42, 188 [1890].

Zürich, Mai 1913.

243. Ch. Chmielewsky und P. Friedländer: Über *o*-Mercapto-zimtsäure.

[Mitteilung aus dem organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.]
(Eingegangen am 24. Mai 1913.)

Die bisherigen Erfahrungen scheinen den Schluß zu rechtfertigen, daß sich sechsgliedrige ungesättigte Ringsysteme mit doppelter Bindung aus 5 Kohlenstoff-Atomen und 1 Schwefel-Atom, sogenannte Penthiophen-Derivate, schwieriger bilden und unbeständiger sind, als die entsprechenden 5-gliedrigen Thiophen-Verbindungen. Es war deshalb von vornherein nicht sicher, ob sich aus *o*-Mercapto-zimtsäure Wasser würde abspalten lassen unter Bildung eines dem Cumarin entsprechenden Penthiophen-Derivates, und es schien uns von Interesse, die bisher noch nicht beschriebene *o*-Mercapto-zimtsäure (V) daraufhin zu untersuchen.

Wir erhielten dieselbe leicht durch Überführen der *o*-Amino-zimtsäure (I) über die Diazo-Verbindung in Rhodan-zimtsäure (II) und Abspalten der Cyan-Gruppe. Ferner durch Verseifung des aus der Diazo-Verbindung erhältlichen Xanthogenesters (III); endlich durch Reduktion des Disulfids (IV), das sich in glatter Reaktion beim Eingießen der *o*-Diazo-zimtsäure in Na_2S_2 -Lösung bildet. Die Untersuchung der Säure ergab, daß sie mindestens ebenso leicht in ihr inneres Anhydrid (VI) übergeht wie die *o*-Cumarsäure, und zwar erfolgt die Wasserabspaltung schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur, glatter allerdings beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachheriger Destillation. Die entstehende Verbindung zeigt auch im Geruch eine überraschende Ähnlichkeit mit Cumarin; sie ist in kalten Alkalien unlöslich, geht aber beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge allmählich in Lösung, in welcher sich jedoch nicht das Natriumsalz der ursprünglichen Mercaptosäure befindet, sondern eine stereoisomere Modifikation, die sich zweifellos von der ersteren in derselben Weise unterscheidet wie die *o*-Cumarinsäure von der *o*-Cumarsäure (*cis-trans*-Isomerie). Auch hier gelang es nicht, die Thio-