

## Zur Valenz und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs;

von Victor Meyer.

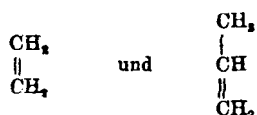
Seitdem die Chemie mit dem gewaltigen Fortschritte von der Typentheorie zur Structurlehre sich nicht mehr begnügte, die Natur der chemischen Verbindungen durch die in ihnen enthaltenen Radicale zu erklären, sondern die Frage nach dem Bau der Radicale selbst der Speculation unterworfen wurde, ist ein wesentlicher Fortschritt in der Lehre von der Valenz nicht gemacht worden. Diefs ist nicht zu verwundern, denn das Einreihen der bekannten Thatsachen in das System und die consequente Durchführung dieses letzteren nahmen Zeit und Kräfte vollauf in Anspruch. Allein diese Arbeitsfülle und die große Zahl der gewonnenen Vortheile haben niemals das Bewusstsein unterdrücken können, daß wir über das eigentliche Grundprincip unserer heutigen Anschauungen, über die *Natur dessen, was wir eine Valenz oder Verwandtschaftseinheit nennen*, vorläufig noch vollkommen im Unklaren sind. Hierüber eine *bestimmte, physikalisch zulässige* Vorstellung zu gewinnen, wird ein um so dringenderes Bedürfnis, je mehr sich die Bedeutung der Valenzlehre in der Entwicklung der organischen Chemie bewährt, welche bei fortdauernd anwachsendem Material in enormer Zahl solche Verbindungen liefert, deren Entstehung die Theorie voraussehen liefs oder leicht erklärt, während die Zahl der der Theorie sich nicht ohne Weiteres fügenden Thatsachen fast verschwindet. Die Constatirung dieser Thatsache muß uns denn auch vorläufig dafür entschädigen, daß die Structurlehre für die *unorganische* Chemie bisher noch verhältnismäßig weniger Nutzen gebracht hat. Aus diesem Grunde die Theorie anzugreifen, erscheint ungerechtfertigt;

die Ursache, wie so sich die Theorie vorderhand so verschieden fruchtbringend für die beiden Abtheilungen unserer Wissenschaft erweist, liegt nahe genug: für die *organische Chemie* ist die *Valenzlehre* eine *Nothwendigkeit*, weil wir ohne sie nicht im Stande sind, die Isomerie, gegenwärtig die interessanteste Erscheinung in diesem Gebiete, zu erklären. Da diese in der *anorganischen Chemie* vorderhand noch eine höchst untergeordnete Rolle spielt, so macht sich das Bedürfnis nach Structurformeln hier nicht in gleichem Mafse täglich und stündlich unabweisbar geltend, deren Aufstellung zudem in der anorganischen Chemie dadurch ungleich gröfseren Schwierigkeiten begegnet, dafs man es hier mit *Elementen* von anscheinend weniger constanter Werthigkeit und mit *Verbindungen* zu thun hat, von denen die grofse Mehrzahl in Bezug auf ihr Mol.-Gewicht vollständig unbekannt ist; ferner dafs hier eine viel geringere Anzahl von Reactionen durchführbar ist, und dafs namentlich auf die theoretische Ausnutzung der so überaus fruchtbringenden Substitutionsversuche fast ganz Verzicht geleistet werden mufs. Wenn überhaupt die anorganische Chemie einer *ähnlich gearteten* wissenschaftlichen Fortentwicklung, wie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, fähig ist, so werden auch ähnliche Umstände, wie bei dieser, zu einer solchen führen müssen; sollten wir einmal gewohnt werden, ebenso wie jetzt von isomeren Propylalkoholen, Phtalsäuren u. s. w., auch von isomeren und gleichmolecularen Schwefelsäuren, Salpetersäuren, Schweflig-, Salpetrigsäuren u. s. f. zu sprechen, dann wird die Arbeit der Chemiker mit gleichem Interesse sich der Aufklärung der Constitution dieser Körper zuwenden, wie es heut bei den organischen Verbindungen allgemein geschieht.

---

Die Vortheile, welche die Valenzlehre mit Zugrundelegung der fast ausnahmslosen Unveränderlichkeit in der Valenz des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs für die organische Chemie gebracht hat, sind vielfacher Natur; nicht nur, daß wir die Isomerieen verstehen, ihre Zahl im Voraus bestimmen und eine große Zahl unbekannter Verbindungen prognosticiren können, auch die Möglichkeit, die Existenz gewisser Verbindungen a priori zu negiren, ist von großer Bedeutung. Sie liefert uns einen wichtigen Prüfstein für die Richtigkeit der Theorie und gerade die Durchführung und weitere Ausbildung dieser *Negationsmethode* dürfte vielleicht dazu berufen sein, über das Wesen der Valenz physikalische Vorstellungen zu ermöglichen, nach denen unser Causalitätsbedürfnis so unablässig ringt. Betrachten wir vorläufig nur die Elemente C, H und O, so lehrt uns die Erfahrung, daß, wie schon erwähnt, hier ein Wechsel in der Zahl der geäußerten Verwandtschaftseinheiten nur äußerst selten Statt hat; die Körper, bei denen wir zur Annahme von zweifach-ungesättigtem Kohlenstoff gezwungen sind (Kohlenoxyd, Maleinsäure, Carbylamine), stehen so vereinzelt, daß wir bei unseren Speculationen über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen dieselben als Ausnahme zu betrachten gewöhnt sind, welche zeigen, daß der Kohlenstoff in der großen Mehrzahl der Fälle, jedoch nicht unbedingt immer, als vierwerthig wirkend zu betrachten ist. Durch das Princip der constanten Tetravalenz des Kohlenstoffs liefs sich die Existenz des Methylens, welches darzustellen nie hat gelingen wollen, im Voraus für unwahrscheinlich erklären; die Erkenntnis der Nichtexistenz des Chloracetens brachte eine weitere Stütze für diese Anschauung; daß nun sogar *intramoleculare Umlagerungen* eintreten, wenn wir die Körper Reactionen unterwerfen, bei denen ohne solche Umlagerungen Verbindungen mit bivalentem Kohlenstoff entstehen müßten, ist gewiß eine

höchst bemerkenswerthe Thatsache; und in der That, man weifs, dafs durch Einwirkung von Natrium auf *Aethylidenchlorid* und *Methylchloracetol* oder *Methylbromacetol* gewöhnliches Aethylen und Propylen :



entstehen, während doch bei glatt verlaufender Umsetzung die Bildung von zwei (wahrscheinlich nicht existenzfähigen) Kohlenwasserstoffen :



zu erwarten stände.

Beim gegenwärtigen Stande unserer Anschauungen werden nur solche Verbindungen von C, H und O für existenzfähig gehalten, bei denen eine jede Verwandtschaftseinheit eine zweite sie sättigende findet; allein die Nothwendigkeit, eine bestimmtere Vorstellung vom Wesen der Valenz zu erhalten, wird eine solche Annahme höchst wahrscheinlich als ungerechtfertigt erscheinen lassen. So wird es vielleicht nicht möglich sein, die Existenz einer Verbindung :



mit irgend einer physikalischen Vorstellung von der Natur der Affinitäten in Einklang zu bringen (wie solche z. B. auch durch die Kekulé-van t'Hoff'schen \*) Tetraëdermodelle nicht symbolisch ausdrückbar ist). Bekanntlich existirt eine solche auch nicht, denn dafs das nicht dampfförmig zu er-

\*) van t'Hoff, *la chimie dans l'espace*, Utrecht 1875.

haltende Kohlenstoffmolecul aus einer viel gröfseren Anzahl von Atomen besteht, wird, ganz abgesehen von der physikalischen Beschaffenheit der Kohle, durch die Thatsache, dafs sie bei der Oxydation Mellithsäure liefert, höchst wahrscheinlich gemacht.

Im Folgenden werde ich zu zeigen suchen, dafs unsere Anschauungen von der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs insofern gewisse Modificationen erleiden müssen, als bestimmte, durch unsere üblichen Formeln sehr gut ausdrückbare Verbindungen factisch durchaus nicht dargestellt werden können. Wir wissen bisher, dafs Kohlenstoffatome sich in einer bisher nicht begrenzten Zahl mit einander kettenförmig verbinden können. Es ist ferner erwiesen, dafs die Kohlenstoffatome sich nicht nur mit einer, sondern mit zwei und drei Affinitäten festzuhalten im Stande sind. Des Weiteren wissen wir, dafs mit besonders grofser Leichtigkeit 6 Atome C sich zu einer geschlossenen Kette verbinden. Dagegen zeigen sich Schwierigkeiten in der Bildung von geschlossenen Ketten, die aus einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehen, und es fehlt vor Allem gänzlich die Verbindungsform dreier unter einander ringförmig verbundener Kohlenstoffatome \*). Das Fehlen derartiger Verbindungen kann ein zufälliges sein und es wäre alsdann für die Theorie kein Schluss daraus zu ziehen. Läfst es sich indessen erweisen, dafs Verbindungen, die sich von dem Kern :



ableiten, überhaupt nicht fähig zu existiren sind, so würden aus dieser Thatsache Schlüsse auf die Natur des die Verbindung der Atome bewirkenden Principis gezogen werden

---

\*) Ueber scheinbare Abweichungen vgl. weiter unten.

können, die zwar vorderhand *rein negirende* wären, die aber seiner Zeit, ebenso wie die Nichtexistenz der Verbindung  $C\equiv C$ , bei der Aufstellung einer physikalischen Hypothese über die Valenz berücksichtigt werden müßten und vielleicht als Prüfstein ihrer Brauchbarkeit benutzt werden könnten. Aus diesem Grunde halte ich es nicht für überflüssig, einige That-sachen zusammenzustellen, welche es mehr als wahrscheinlich machen, daß derartige durch unsere üblichen Formeln gut ausdrückbare und sogar (nach Analogieen zu schliessen) besonders beständig erscheinende Verbindungen wirklich nicht bestehen können und daher mit den der Valenzentheorie zu Grunde liegenden, noch unbekanntem Principien im Widerspruch stehen müssen.

In Bezug auf den geschlossenen Kern  $C_3$  sind wir im Besitze von sehr auffallenden That-sachen, welche zeigen, daß zum mindesten ein eminentes Widerstreben in der Natur gegen die Herstellung einer solchen Ringkette besteht. Es sei gestattet, hier einige dieß beweisende That-sachen aufzuführen :

Wir wissen durch Re b o u l, daß das Trimethylenbromid :



bei Einwirkung von Natrium nicht den Kohlenwasserstoff \*) .



der doch normalerweise entstehen sollte, liefert, sondern daß bei dieser Reaction durch Atomumlagerung gewöhnliches Propylen :



entsteht \*\*).

\*) Ein solches Propylen sollte, ähnlich wie die Hexa-Additionsproducte des Benzols, sich nicht mehr mit Brom verbinden.

\*\*): Re b o u l, Compt. rend. 22. Juni 1874.

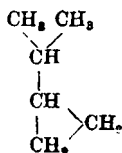
Die wahrscheinliche Nichtexistenz des Trimethylens ( $\text{CH}_3$ ), hat auch Butlerow \*) schon 1870 aus seinen Versuchen über die Einwirkung von Kupfer, Natrium, Zink u. s. w, auf Mischungen von Jodmethylen mit Aethylenchlorür, -bromür- und -jodür gefolgert, bei welchen er immer nur Aethylen erhielt \*\*). Diese Versuche sind indessen weniger beweisend, da Synthesen von Kohlenwasserstoffen durch Verkettung zweier bivalenter Reste in dieser Art bisher überhaupt noch nicht ausgeführt werden können.

Eine der von Reboul constatirten ähnliche Umlagerung vollzieht sich bei der von Hübner und Müller beobachteten Umwandlung der beiden Chlorhydrine in denselben Allylalkohol.

Diese Reaction ist für die vorliegende Frage um so wichtiger, als sie nicht, wie die obige, Erhitzung erfordert, son-

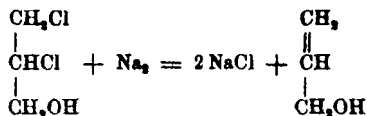
\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 624.

\*\*) Auch ich habe vor längerer Zeit, ohne Kenntnifs von Butlerow's Versuchen zu haben, einen Versuch in ähnlicher Richtung angestellt. Da das Trimethylen sich voraussichtlich, wenn es überhaupt existirte, nicht mit Brom verbinden würde und die Isolirung des Gases selbst große Schwierigkeiten voraussehen liefs, so suchte ich zu einem weniger flüchtigen Homologen desselben von der Formel :

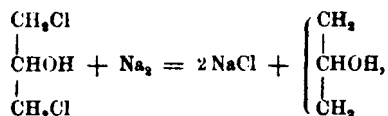


zu gelangen, indem ich auf ein Gemisch von Jodmethylen und Amylenbromid Natrium einwirken liefs. Da in offenen Gefäfsen keine erhebliche Einwirkung stattfand, erhitzte ich im zugeschmolzenen Rohr. Nachdem die Temperatur über  $150^\circ$  gestiegen war, explodirte das Rohr mit solcher Gewalt, daß das 58 Pfund schwere eiserne Lufbad, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde, vom Tische in die Luft gehoben und auf den Boden geschleudert wurde.

dern in einer mit Eis gekühlten ätherischen Lösung verläuft. Bekanntlich zeigten die genannten Forscher, daß aus dem Chlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{OH}$  durch Einwirkung von Natrium gewöhnlicher Allylalkohol entsteht, nach der Gleichung :



Diese Reaction ist ohne Weiteres verständlich; allein höchst merkwürdig ist es, daß das isomere Dichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  mit Natrium nicht einen isomeren oder doppeltmolecularen Allylalkohol liefert :



sondern daß hierbei durch eine der frappantesten Atomumlagerungen derselbe gewöhnliche Allylalkohol gebildet wird, der in der vorigen Reaction entsteht.

Wiederum einer analogen Thatsache begegnen wir in der Reihe des Butylens. Es ist eine der allgemeinsten Reactionen, daß die einfach-gebromten Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  bei Einwirkung von Kali Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  liefern. So giebt Monobromäthylen : Acetylen, aus Monobrompropylen, Monobrombutylen, Monobromamylen u. s. w. entstehen Allylen, Crotonylen, Valerylen u. s. w. Total abweichend \*) verhält sich das Monobromisobutylen, dessen Formel :

\*) Butlerow, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 622.





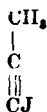
ist. Von wässrigem Kali wird es absolut nicht angegriffen, von alkoholischem Kali dagegen, ohne dafs ein Crotonylen entstände, in Aethylcrotyläther übergeführt; auch beim Erhitzen mit festem Kali bildet es *kein* Crotonylen, sondern unter Verharzung eine Säure. Und in der That könnte aus diesem Bromid nur ein Crotonylen mit geschlossenem C<sub>3</sub>-Kern entstehen :



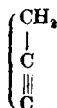
welches eben wahrscheinlich nicht existenzfähig ist.

Ein dem eben erwähnten sehr ähnliches Factum finden wir im chemischen Verhalten des *Monojodallylens*, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>J, über welches Liebermann \*) berichtet.

Während das analoge Monobromvalerylen, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Br, an Alkalilösungen mit äufserster Leichtigkeit 1 Mol. HBr abgibt und *Valylen*, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, erzeugt \*\*), wird das *Jodallylen* :



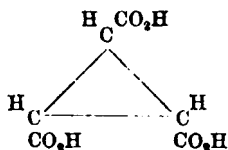
nicht nur von wässriger Kalilauge, sondern selbst von *Natriumalkoholat gar nicht* angegriffen; es könnte eben aus demselben durch Verlust von HJ nur ein Kohlenwasserstoff C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> mit geschlossenem C<sub>3</sub>-Kern :



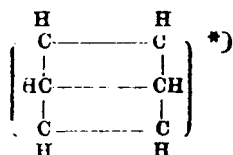
\*) Diese Annalen 135, 272.

\*\*) Rebloul, diese Annalen 135, 373.

entstehen; die Indifferenz des Jodallylens gegen Alkalien erscheint als einfache Consequenz des in der Natur bestehenden Widerstrebens gegen diese Verbindungsform. Man könnte die Zahl derartiger Beispiele leicht vergrößern, man könnte ferner daran erinnern, dafs die für :

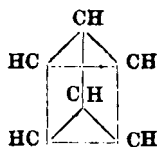


gehaltene Phenakonsäure aus der chemischen Literatur verschwunden ist, dafs die von manchen Chemikern adoptirte sog. Prismenformel des Benzols, deren Wesen ich darin finden zu müssen glaube, dafs sie den Kohlenstoffkern des Benzols als aus zwei in nachstehender Art unter einander verbundenen  $\text{C}_3$ -Ringen bestehend annimmt :



neuestens selbst von ihren wärmsten Vertheidigern als unzulässig betrachtet wird. Es werden indessen die citirten Facta vorderhand ausreichen, um die aufgestellte These einigermaßen zu stützen, wenn wir in der chemischen Literatur

\*) Diefs Schema fällt mit dem prismatischen :



zusammen, welches letztere aber, weil es räumliche Vorstellungen zu involviren den Anschein gewährt, nicht gerade glücklich gewählt ist.

keine das Gegentheil beweisende Thatsache finden. In der That dürfte sich eine solche nicht leicht constatiren lassen. Die Constitution der *Aceconitsäure* von Baeyer, ferner der vierten isomeren Säure  $C_5H_8O_4$  (Ita-, Mesa-, Citra- und Paraconsäure) und des Dichlorallylens von Krämer und Pinner, in welchen manche Chemiker den Kern C-C-C anzunehmen geneigt sein könnten, ist noch vollkommen unbekannt, und kann daher vorläufig eben so wenig als Argument gegen wie für die geäußerte Ansicht dienen. Es werfen sich indessen noch viele Themata auf, deren Behandlung als Prüfstein für die Richtigkeit dieser Ansicht dienen kann; die obige Ansicht als richtig vorausgesetzt, lassen sich z. B. folgende Sätze behaupten :

„Es kann nur ein einziges Propylen existiren;“ dies ist wohl schon so ziemlich durch die Thatsachen erhärtet, da aus allen den verschiedenst constituirten Verbindungen,  $C_3H_5Br_2$  (Propylenbromid, Methylbromacetol, Trimethylenbromid), doch immer durch Entbromung das nämliche Propylen  $CH_2-CH=CH_2$  erhalten wird.

„Es können nur zwei Allylene existiren“ :



Hierüber liegen bestimmt entscheidende Versuche noch nicht vor, so weit indessen die Thatsachen reichen (man vgl. die Arbeiten von Aarland über die Electrolyse der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure. Kolbe's Journal für praktische Chemie **6**, 266 und **7**, 142), sprechen sie eher für, nie aber gegen diese Ansicht. Eine ausführliche Bearbeitung der beiden bekannten Allylene wäre für die Frage sehr interessant.

„Ein Kohlenwasserstoff  $C_3H_2$  ist nicht existenzfähig.“ Diese Behauptung erscheint vielleicht auffallend, wenn man sich der kürzlich von Pinner veröffentlichten Abhandlung: „Ueber einen Kohlenwasserstoff  $C_3H_2$ “ \*) erinnert. Allein ein Jeder, der diese Abhandlung Pinner's mit Aufmerksamkeit liest, wird sich überzeugen, daß die in derselben enthaltenen Thatsachen mit der Annahme, jener Kohlenwasserstoff sei  $C_3H_2$ , kaum in Einklang zu bringen sind. Dieselben führen vielmehr *ungezwungen* für den Kohlenwasserstoff nur zu der Formel  $C_3H_4$  und machen es wahrscheinlich, daß derselbe ein nicht ganz reines Allylen ist. Dies zeigt die folgende kurze Besprechung der Angaben, die Pinner über den Kohlenwasserstoff gemacht hat.

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs, welcher selbst nicht analysirt wurde (er ist gasförmig), folgert Pinner aus der seines Tetrabromids, welches er  $C_3H_2Br_4$  formulirt, obwohl er den Wasserstoffgehalt \*\*) um mehr als das Doppelte zu hoch, dagegen gut für Allylentetrabromid stimmend gefunden hat :

| Berechnet für              |      | Berechnet für              |  |             |
|----------------------------|------|----------------------------|--|-------------|
| $C_3H_2Br_4$ (nach Pinner) |      | Allylenbromid $C_3H_4Br_4$ |  | Pinner fand |
| H                          | 0,56 | 1,11                       |  | 1,86.       |

Aus diesem Bromid erhielt Pinner durch  $HBr$ -Abspaltung einen Körper, dem er die Formel  $C_3HBr_3$  ertheilt, obwohl auch hier der Wasserstoffgehalt, den er für seine Annahme um mehr als das Dreifache zu hoch fand, fast genau auf die  $H_2$ -reichere Formel stimmt :

| Berechnet für       |      | Berechnet für |  | Pinner fand |      |       |
|---------------------|------|---------------|--|-------------|------|-------|
| $C_3HBr_3$ (Pinner) |      | $C_3H_2Br_3$  |  | I.          | II.  | III.  |
| H                   | 0,86 | 1,08          |  | 1,35        | 1,19 | 1,19. |

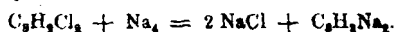
\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 898.

\*\*) Auf diesen kommt es hier allein an, da die Differenzen im C- und Br-Gehalte für beide Formeln sehr klein sind.

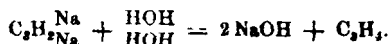
Dasselbe wiederholt sich bei dem Pentabromid, das Pinner durch Anlagerung von  $\text{Br}_2$  an die eben erwähnte Verbindung erhielt und das er für  $\text{C}_3\text{HBr}_5$  hält, obwohl der für diese Formel um mehr als das Vierfache zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt wiederum genügend zu der Formel  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$  stimmt :

|   | Berechnet für                     | Berechnet für                     | Pinner fand |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|
|   | $\text{C}_3\text{HBr}_5$ (Pinner) | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$ |             |
| H | 0,23                              | 0,68                              | 0,98.       |

Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt der Kohlenwasserstoff einen Niederschlag, den Pinner noch nicht rein erhielt und dessen Analyse er deshalb nicht mittheilt. Es muß daher vorderhand noch dahingestellt bleiben, ob derselbe vielleicht unreines Allylsilber war. Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs scheint mir ebenfalls mit der Formel  $\text{C}_3\text{H}_4$  besser verständlich, als bei Annahme der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_2$ . Durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorallylen erhielt Pinner eine Natriumverbindung, die nicht rein erhalten werden konnte und deren Entstehung wohl folgender Gleichung entsprechen dürfte :



Durch Zersetzung der Natriumverbindung mit Wasser gewann Pinner seinen Kohlenwasserstoff, für den sich hier nach die Formel  $\text{C}_3\text{H}_4$  auf's ungezwungenste ergibt :

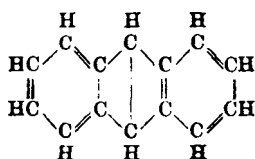


Die Differenzen im Wasserstoffgehalte bei den Analysen der Bromide erklärt Pinner durch bei der Verbrennung entstandenen Bromwasserstoff; allein dann können die Analysen doch jedenfalls nicht als Stütze für die Formel  $\text{C}_3\text{H}_2$  angeführt werden. Auch die Eigenschaften der analysirten Bromide weichen von denen der betreffenden Allylenabkömmlinge, soweit diese rein erhalten worden sind und die Angaben über ihre Eigenschaften reichen, nicht wesentlich ab. Dafs geringe

Mengen des Kohlenwasserstoffs *direct* durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorallylen (ohne darauffolgende Behandlung mit Wasser) entstehen, kann nicht gegen die Formel  $C_3H_4$  sprechen, da es ja bekannt ist, daß auch aus absolut trockenem Brombenzol und Natrium neben den entstehenden C-reicheren Kohlenwasserstoffen stets nicht wenig Benzol regenerirt wird. Die Annahme der Existenz eines Kohlenwasserstoffs  $C_3H_2$  entbehrt demnach bisher der Begründung.

Es versteht sich von selbst, daß alle angeführten That-sachen nicht die Unmöglichkeit der Existenz des  $C_3$ -Ringes beweisen können, sondern nur zeigen, daß die bisher zu unserer Verfügung stehenden Reactionen zur Herstellung desselben unzureichend sind. Aber gerade daß so verschiedenartige in Anwendung gebrachte Reactionen stets versagen und mehrfach eher zu intramolecularen Umlagerungen als zu dieser Verbindungsform führen, macht die Nichtexistenzfähigkeit derselben wenigstens höchst wahrscheinlich.

Ueber die Bildung geschlossener Ketten von 4 und 5 Atomen Kohlenstoff läßt sich bis jetzt noch wenig That-sächliches anführen. Sollte die gegenwärtig vorzugsweise gebrauchte Formel des Anthracens :



die richtige sein, so würde die Existenz des geschlossenen Kernes  $C_4$  beweisen, trotzdem die Darstellung des Diacetylens bekanntlich bis jetzt nicht hat gelingen wollen und auch weder für die Pyroschleimsäure- noch die Meconsäuregruppe ein Zusammenhang mit diesem Kohlenwasserstoff, dem sie der Zusammensetzung nach nahe stehen, bewiesen worden ist.

Die Thatsache, dass der Kohlenstoff mit eminenter Vorliebe die geschlossene Verbindungsform  $C_6$  eingeht, während in Bezug auf die Bildung geschlossener Ketten von geringerer Atomzahl sich viel eher Widerstreben als Neigung verräth, verdient wohl beachtet zu werden und wird bei einer der-einstigen Theorie der Valenz und Verbindungsfähigkeit der Atome berücksichtigt werden müssen, vielleicht durch sie ihre Erklärung finden.

*Nachschrift.* — Nachdem vorstehende Abhandlung bereits an die Redaction dieser Annalen gesandt war, erscheint in der heute in Zürich eingetroffenen Nr. 16 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin eine „Notiz über den Kohlenwasserstoff  $C_3H_2$ “ von Pinner. Derselbe stellt jetzt die oben ausgesprochene Vermuthung, sein Kohlenwasserstoff habe vielleicht nicht die Formel  $C_3H_2$ , sondern die des Allylens  $C_3H_4$ , ebenfalls auf, und die neueren von ihm ausgeführten Wasserstoffbestimmungen des oben von mir als  $C_2H_3Br_3$  angesprochenen Tribromids (nach Pinner's erster Mittheilung von ihm für  $C_3HBr_3$  gehalten) führen ihn jetzt ebenfalls zu der  $H_2$ -reicheren Formel:

|   | Berechnet für | Berechnet für | Gefunden |       |
|---|---------------|---------------|----------|-------|
|   | $C_3HBr_3$    | $C_3H_3Br_3$  |          |       |
| H | 0,1           | 1,1           | 1,15     | 1,17. |

Zürich, den 13. November 1875.

V. M.