Bemerkungen zu der Abhandlung von Rupe,
über den Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung
auf das Drehungsvermögen¹⁾;

von *J. W. Brühl*.

(Eingelaufen am 15. Mai 1903.)

In einer kürzlich in diesen Annalen erschienenen Abhandlung „Ueber den Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen“, welche zur Lösung des Constitutionsproblems des Benzols beitragen soll, beschäftigt sich Herr Rupe auch mit meinen dies betreffenden Arbeiten. Er sagt²⁾, „dass die von Stohmann bei der Untersuchung der Verbrennungswärme des Benzols und seiner Hydrirungsproducte ermittelten Thatsachen vollständig parallel gehen mit den von Baeyer bei seinen Arbeiten gefundenen Resultaten, indem die Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergange vom Benzol zu dessen erstem Reductionsproducte, dem Dihydrobenzol, eine bedeutende, sprunghafte ist, von da an aber bis zum Hexahydrobenzol eine gleichmässig continuirliche. Dagegen hätte ich bei meinen Bestimmungen der molekularen Refraction des Benzols und seiner Hydrirungsproducte einen continuirlichen und keinen sprunghaften Uebergang gefunden — eine Beobachtung, welche für die vermeintliche Richtigkeit der Benzoltheorie Kekulé's oft angeführt werde.“ Dem fügt dann Herr Rupe noch die Bemerkung hinzu:

„Wenn auch die berechnete Differenz zwischen der Molekularrefraction des Benzols und des Hexahydrobenzols genügend gross ist, so ist dafür diejenige zwischen den einzelnen Hydrirungsproducten recht klein und fällt eigentlich noch unter die für solche Messungen angenommenen Fehlergrenzen.“

¹⁾ Diese Annalen **327**, 157 (1903).

²⁾ Diese Annalen **327**, 162.

Herr Rupe deutet also an, dass meine Beobachtungen für die vorliegende Frage eigentlich gar nicht in Betracht kämen, da die gefundenen Differenzen noch innerhalb der Beobachtungsfehler lägen. Dem gegenüber beschränke ich mich hier auf die Mittheilung des folgenden Auszugs meiner Bestimmungen³⁾.

		Dichte d_4^{20}	Brechungs- Index bei 20° n_α	Mol.-Vol. bei 20° $\frac{P}{d}$	Molekular- refraction $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$
Benzol	C_6H_6	0,8799	1,4967	88,65	25,93
Dihydrobenzol	C_6H_8	0,8478	1,4699	94,36	26,33
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10}	0,8102	1,4435	101,21	26,87
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	0,790	1,426	107,2	27,56
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3734	130,25	29,70
Hexylen	C_6H_{12}	0,6825	1,3939	123,08	29,45
Diallyl	C_6H_{10}	0,6880	1,3981	119,18	28,77
Dipropargyl	C_6H_6	0,8049	1,4402	96,91	25,57

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt, dass die Dichte, der Brechungsindex und das Molekularvolum sich ganz ebenso verhalten wie die Molekularrefraction. Vom Benzol bis zum Hexahydrobenzol findet eine gleichmässige und continuirliche Aenderung aller dieser vier Arten von Constanten statt. Damit wird ohne weiteres klar, dass hier unumstössliche Thatsachen vorliegen und von Beobachtungsfehlern und Zufälligkeiten gar keine Rede sein kann. Das zeigt auch der weitere Verlauf der Constanten. Denn beim Uebergange vom Hexahydrobenzol zum Hexan findet eine sprunghafte Aenderung bei sämmtlichen Constanten statt, der sprunghaften Aenderung der Constitution entsprechend.

Bei diesem extremen Hydrirungsproducte, dem Hexan, erreichen auch die Curven sämmtlicher vier Constanten den extremen Punkt, um von da ab in umgekehrter Richtung zu verlaufen, und zwar zum Hexylen und weiter zum Diallyl mit

³⁾ Journ. f. pract. Chem. **49**, [2] 250—251 (1894).

allmählicher Niveauänderung. Dann aber findet beim Uebergange vom Diallyl zum Dipropargyl, wo wieder eine principielle Constitutionsänderung erfolgt, auch wieder eine sprunghafte Aenderung sämmtlicher Constanten statt.

Diese Gleichartigkeit in den Aenderungen von vier verschiedenen Arten physikalischer Constanten bietet eine sichere Bürgschaft für die Exactheit der Befunde und es ist demnach absolut feststehend, dass vom Benzol zum Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol und Hexahydrobenzol sich nicht nur die Dichte, die Brechungsindices und das Molekularvolum, sondern auch die Molekularrefraction gleichmässig und continuirlich, ohne jeglichen Sprung, ändern.

Diese Thatsachen halte ich für wichtig genug, um ihrer gänzlich grundlosen Anzweiflung hier entgegen zu treten.

Was nun die geringe Grösse der Differenzen bei der Molekularrefraction anbelangt (bei dem Molekularvolumen werden sie wohl auch Herrn Rupe genügen), so ist der Grund dafür leicht erkenntlich. Denn bekanntlich nimmt ganz allgemein die Molekularrefraction eines Körpers durch Entziehung eines Paares von Wasserstoffatomen um ein Weniges mehr ab, als sie durch Entstehung einer Doppelbindung zunimmt. In Folge dieser Compensation können auch die Unterschiede in der Molekularrefraction des Benzols und seiner Hydrirungsproducte nur klein sein, sie sind aber nicht nur durchaus gesichert, sondern auch in Anbetracht der verschiedenen Zusammensetzung dieser Körper: C_6H_6 , C_6H_8 , C_6H_{10} , C_6H_{12} , auch vollkommen gross genug. Findet eine solche Compensation nicht statt, so sind auch die Unterschiede grösser, wie ein Vergleich der Isomeren: Tetrahydrobenzol—Diallyl und Hexahydrobenzol—Hexylen zeigt.

Für die vorliegende Frage kommt es aber überhaupt gar nicht auf die absolute Grösse der Aenderungen an, sondern nur darauf, ob sie regelmässig, oder ob sie sprunghaft verlaufen. Dass bei der Hydrirung des Benzols bis zum Hexahydrobenzol eine *continuïrliche* Aenderung in der Dichte, den Brechungs-

indices, dem Molekularvolum und der Molekularrefraction stattfindet, ist aber ausser jedem Zweifel.

Eben so sicher ist allerdings die *Discontinuität* in dem chemischen Verhalten und in der Verbrennungswärme nachgewiesen. Zwischen diesen und jenen feststehenden Thatsachen kann es natürlich einen Widerspruch nicht geben. In der That habe ich in der vorher citirten Arbeit zeigen können, dass gerade diese Ungleichheiten in den verschiedenen Eigenschafts-äusserungen sich zu einem begreifbaren und plastischen Bilde des so eigenartigen Benzolkörpers ergänzen.

(Geschlossen am 2. Juli 1903.)