

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 25.

23. Juni 1911.

### Alte und neue Benzolformeln.

Von J. Lifschitz.

(Eingeg. 1./4. 1911.)

Im Jahre 1832 veröffentlichten Liebig und Wöhler ihre Abhandlung: „Über das Radical der Benzoesäure“<sup>1)</sup>, und legten damit den Grund zur Erforschung der damals noch wenig untersuchten „aromatischen“ Verbindungen. So wichtig indes diese Arbeit für die praktische Benzolchemie wurde, sie führte dank der herrschenden Theorie, der „Radikaltheorie“, nicht direkt auch zur Erkenntnis des inneren Baues der Benzolderivate. „Im Nebel der Radikale lagen die Atome den Blicken verhüllt“<sup>2)</sup>, vor dem Radikal mache auch hier die Forschung halt, und es blieb bekanntlich August Kekulé vorbehalten, in dieser Hinsicht Wandel zu schaffen. Seine Strukturtheorie, die bis vor kurzem die gesamte Chemie beherrschte, und der ein wahrer Kern wohl immer einen Ehrenplatz unter den chemischen Theorien sichern wird, brachte auch die erste, zugleich vielleicht die beste streng strukturrematische Benzolformel.

Allein gerade deshalb leidet diese Kekulé'sche Formel an allen Mängeln, die der strengen Strukturrechemie überhaupt anhaften. Von den fünf Grundhypotesen Kekulés, nämlich 1. Konstanz der stets abgesättigten Valenz; 2. Unabhängigkeit und Unteilbarkeit der Einzelvalenz; 3. Starrer, nur durch solche (wir würden jetzt sagen Haupt-) Valenzen bedingter Molekülbau; 4. Möglichkeit doppelter und dreifacher Bindung und 5. Möglichkeit von Ketten- und Ringbildung, ist bekanntlich nur die letzte bislang unanfechtbar. Im übrigen ist die Valenz selbst beim Kohlenstoff unkonstant<sup>3)</sup>, die Einzelvalenz sehr wohl abhängig von der Art der Absättigung der übrigen Valenzen und der molekulare Bau durchaus nicht nur durch Hauptvalenzen bedingt. Intramolekulare Verschiebungen, ja sogar Schwingungszustände sind anzunehmen gewesen, und die mehrfachen Bindungen endlich sind alles andere als ihr Name verkündet.

Eine Benzolformel, die auf diesen Hypothesen fußt, wird ihre Mängel haben müssen. Da es auch nicht gelang, diesen Schwächen durch Heranziehung sterischer Vorstellungen abzuheben, so blieb weiter nichts übrig, als sich von gewissen der genannten Hypothesen zu entfernen. Die Annahme eines

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. **3**, 249 (1832); Ostwalds Klassiker **22**.

<sup>2)</sup> Kekulé, Lehrbuch **1**, 92.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu z. B. J. U. Neefs Arbeiten, zusammengestellt: J. Am. Chem. Soc. **26**, 1549 (1904) und ibid. **30**, 645 (1908).

starren Molekülbaues fiel zuerst, dynamische Formeln wurden aufgestellt, die erste schon von Kekulé, die letzte im 20. Jahrhundert. Etwas später erst entwickelte sich in der Hypothese von den verschiedenen Zuständen des Benzolkernes eine vermittelnde Auffassung: der Benzolkern hat in jedem Derivate einen anderen, aber bestimmten Zustand der Valenzverteilung.

Später, aber dafür um so grundsätzlicher, gaben andere Forscher die Hypothese einer unteilbaren, gerichteten Einzelvalenz auf. Thiele führte den Partialvalenzbegriff ein, und A. Werner<sup>4)</sup> nahm statt der Einzelvalenz, gegen die schon früher<sup>5)</sup> polemisiert worden war, ein Valenzfeld an. Nach Maßgabe räumlicher Verhältnisse war dieses Feld unteilbar und ev. in zweiter Sphäre noch wirksam, die Atome selbst können dabei einfach kugelförmig vorgestellt werden.

Freilich ist auch heute noch die Hypothese einer unteilbaren Einzelvalenz keine völlig überwundene Anschauung, die modernste Theorie der chemischen Verbindungen, die Stark'sche, geht sogar in gewisser Weise wieder auf sie zurück, die Valenzstellen sind ihr Valenzelektronen. Zwar wirkt das Elektron durch das Feld seiner Kraftlinien, das seinerseits unteilbar ist, und die Annahme ungesättigter, gelockerter und gesättigter Valenzelektronen erlaubt eine Formulierung, die an Allgemeinheit nichts zu wünschen übrig lässt, aber im wesentlichen bleiben doch alle Anschauungen Kekulés zu Recht bestehen außer einer: die elektroatomistische Theorie kennt freie Valenzen, die gelockerten Valenzelektronen.<sup>6)</sup>

Die Aufstellung der Kekulé'schen Formel gab einen mächtigen Anstoß zur Erforschung der aromatischen Verbindungen. Bald begannen Ladenburg<sup>8)</sup>, Wróblewsky<sup>7)</sup>, Hübnér und Petermann<sup>8)</sup> das Problem der Orientierung zu studieren, das später in Körner's „absoluter Methode“ einen hypothesenfreien Leitsatz fand. Auf eine Schilderung dieser Forschungen kann an dieser Stelle verzichtet werden, sie gehören längst zum eisernen Bestande aller Lehrbücher

<sup>4)</sup> Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Gesellsch. Zürich **36**, 129. Vgl. Henrich, Neuere Anschauungen üb. org. Chem. Vieweg 1908, S. 263.

<sup>5)</sup> Claus, Berl. Berichte **14**, 432 (1881); W. Lossen, Liebigs Ann. **204**, 327. Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen, S. 63 (Vieweg 1909). Die Wissenschaft VIII.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte **2**, 140 (1869); **7**, 1133 (1887). Liebigs Ann. **179**, 163 (1875).<sup>7)</sup>

<sup>7)</sup> Berl. Berichte **5**, 30 (1872); Liebigs Ann. **168**, 153 (1873); **192**, 196 (1878).

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. **149**, 129 (1869).

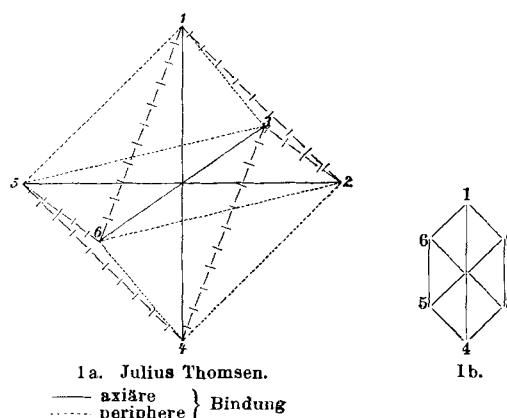
der Kohlstoffchemie<sup>9)</sup>, und es sei nur erwähnt, daß schon hier Schwierigkeiten für die Kekulé'sche Formulierung zutage traten.

Eine gute Benzolformel soll ja erklären: 1. die Bildungsweisen der Benzolderivate und der verwandten cyclischen Verbindungen. 2. Die Aufspaltung der genannten Körper. 3. die Verhältnisse bei der Reduktion der Benzol- und bei der Oxydation der Hydrobenzolderivate. Sie soll 4. die völlige Symmetrie des Kernes, 5. die Anhydridbildung bei Orthoderivaten und 6. die feineren Differenzen zwischen o- und p-Stellung einerseits und m-Stellung andererseits zum Ausdruck bringen. Endlich müssen 7. die Stellungsisomeren sich richtig aus ihr ergeben, 8. die eigenartigen Unterschiede der aromatischen Verbindungen gegenüber den aliphatischen plausibel werden, 9. die physikalischen Eigenschaften des Benzolkernes zum Ausdruck kommen und 10. eine sterische Darstellung keinen Schwierigkeiten begegnen.

Von diesen 10 Forderungen erfüllt die Kekulé'sche Formel höchstens fünf, nämlich 1, 2, 3, 5 und 10 wobei Forderung 3 sogar nur recht unvollkommen genügt wird.

Wie schon eingangs erwähnt, glaubte man zuerst, durch Zuhilfenahme sterischer Bilder eine bessere Formulierung finden zu können, und so mögen gleich hier einige interessante Anläufe den nicht olefinischen, eigenartigen Charakter der Benzolderivate auf Kosten der einheitlichen Betrachtung von aromatischen und aliphatischen Verbindungen darzustellen, charakterisiert werden.

Von allen diesen Formelbildern ist wohl von Julius Thomsen<sup>10)</sup> das einfachste angegeben worden. Die 6 C-Atome des Benzols sind völlig symmetrisch auf den Ecken eines sphärischen Oktaeders im Raum angeordnet (Fig. 1a). Das

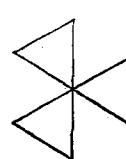


Oktaeder ist nun geometrisch bekanntlich durch seine drei Achsen bestimmt, diese stellen deshalb nach Thomsen Fundamentalbindungen, die unlösbar „axiären Bindungen“ dar. Dazu kommen noch 6 weitere „peripherie“ Bindungen, durch gewisse Kanten dargestellt (Fig. 1a), die bei der Hydrierung alternierend gelöst werden. Projiziert

<sup>9)</sup> Vgl. z. B. Roscoe-Schorlemmer, III. Bd., III. Einleit. oder R. Meyer in Erlenmeyers Lehrbuch, Bd. II. Leipzig (1888).

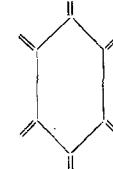
<sup>10)</sup> Berl. Berichte 19, 2944 1886.

man die Formel (Fig. 1b), so ist man zunächst geneigt, sie mit der Claus'schen Diagonalformel zu identifizieren. Allein, es besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Bildern, nach Claus



1c. Hexahydrobenzol.

Nach Thomsen.



Nach Claus.

sind die Diagonalbindungen leicht lösbar, insbesondere durch Hydrierung, hier sind gerade diese axiären Bindungen unlösbar, und die peripheren Bindungen werden leicht gelöst. Infolgedessen liefert aber nach Thomsons Formel Benzol ein nichtcyclisches Hexahydrobenzol (Fig. 1c). Da nun Baeyer bewiesen hat<sup>11)</sup>, daß Hexahydrobenzol mit Hexamethylen identisch ist, da ferner Perkin<sup>12)</sup> gezeigt hat, daß letzteres cyclisch ist, so ist die Formel also unrichtig, und es erübrigt sich, auf ihre sonstigen Fehler und Vorzüge einzugehen, die in der Originalarbeit<sup>13)</sup> genauer auseinandergesetzt werden.

Ebenso kurz sei hier der Ladeburg'schen Prismenformel<sup>14)</sup> gedacht, deren Unhaltbarkeit von Baeyer dargetan worden ist. Nach ihr müßten sich nämlich die gegenseitigen Stellungen der Substituenten bei der Reduktion ändern, und m- oder p-Anhydride ebenso möglich sein wie o-Anhydride. Auf Ladeburg's ad hoc eingeführte Hilfs-hypothesen sei nur verwiesen<sup>15)</sup>.

Wohl den extremsten aber kaum glücklichsten Versuch in dieser Richtung stellt die Formulierung von E. Erlenmeyer jun. dar<sup>16)</sup>. Diesem Forscher ist überhaupt „die relative Lage der Atome und Gruppen die einzige Ursache der Isomerie.“ Das Kohlenstoffatom nimmt er tetraedrisch geformt an. Es sollen also nicht nur die vier Valenzen nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet gedacht, sondern die C-Atome an sich tetraedrisch vorgestellt werden, über die Darstellung der Valenz spricht Erlenmeyer sich nicht genauer aus. Setzt man sechs solche Tetraeder so zusammen, daß sie je mit einer Kante zusammenstoßen, und die freibleibenden Ecken in einer Ebene liegen, so hat man das Bild des Benzols, und indem man nach Erlenmeyer bald die Kanten, bald die Ecken zur Darstellung der einfachen Bindung benutzt, erscheinen die Formeln von Kekulé, Dewar und Thiele nur als verschiedene Auffassungen

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. 245, 103 (1889).

<sup>12)</sup> Berl. Berichte 21, 216 (vgl. Sabatier und Senderens Compt. r. d. Acad. d. sciences 132, 1254 [1901]). Perkin stellte Hexamethylen synthetisch aus Hexylendibromid und Natrium dar.

<sup>13)</sup> 1. c.

<sup>14)</sup> Gegen die Formel: Baeyer z. B. Berl. Berichte 23, 1272 (Festrede). Für die Formel: Ladeburg, Berl. Berichte 20, 64; 23, 1007; 1272, 2046.

<sup>15)</sup> 1. c.

<sup>16)</sup> Liebigs Ann. 316, 57.

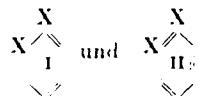
jenes Modelles. Dieses Verfahren ist, wie Thiele<sup>17)</sup> bemerkte, unzulässig. Die vier Valenzen des Kohlenstoffs können durch die vier Ecken oder die Schwerpunkte der vier Seitenflächen eines Tetraeders veranschaulicht werden, niemals aber durch vier von den sechs vorhandenen Kanten. Noch unmöglich ist es, Kanten und Ecken zugleich zur Darstellung der Valenzen heranzuziehen, wie es Erlenmeyer tut. Auf weitere Einwände Thieles<sup>18)</sup> gegen die überaus unklaren Formulierungen Erlenmeyers sei nur verwiesen.

Somit führten die Versuche, das Benzol durch eine reine Stereoformel einwandfrei darzustellen, zu keinem befriedigenden Resultat; auf die sterischen Darstellungen der Benzolformeln, denen wir nun zuwenden, kommen wir später zurück.

Den wichtigsten Vorschlag zur Verbesserung des Kekuléischen Sechseckschemas machte wohl Clauß<sup>10</sup>), indem er die sog. Diagonalformel (2) aufstellte:



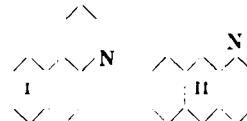
Wie wir oben gesehen haben, muß eine gute Benzolformel die völlige Symmetrie des Benzolkernes darstellen, das ist bei der Kekulésehen Formel nur unvollkommen erfüllt, denn die Stellungen 1:2 und 1:2' erscheinen in ihr ungleichwertig. Man hatte zunächst eingewendet, daß die Operationen, durch die experimentell die Gleichwertigkeit dieser Stellungen erhärtet werden sollte, bei hohen Temperaturen vollzogen wurden. Von den Formen



sei die eine, etwa II, begünstigt, weshalb sich I bei jenen höheren Temperaturen zu II umlagere. Später zeigte aber Nöltin<sup>20)</sup>, daß die Stellungen 2 und 2' sich auch dann als gleichwertig erwiesen, wenn man in sie Substituenten einführte, ohne über Zimmertemperatur hinauszugehen. Ja ganz neuerdings hat Wohl<sup>21)</sup> die Gleichheit der fraglichen Stellungen sogar ohne jeden direkten Eingriff in den Kern nachgewiesen, indem er, vom Isophthalester ausgehend, die Säureamide und Aminosäureester darstellte.

Die Gleichwertigkeit der Stellen 2 und 2' beim Benzol scheint auf diesem Wege sichergestellt, doch soll nicht verschwiegen werden, daß gewisse Reaktionen in der Naphthalinreihe auf eine Ungleich-

wertigkeit hindeuten. So erhielt M a r c k w a l d<sup>22</sup> als er  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamine den Reaktionen von S i k r a u p und D o e b n e r - M i l l e r unterwarf, stets unsymmetrische Phenanthroline vom Typus I und nie Verbindungen vom Typus II und erblickte hierin einen Beweis für die Ungleichwertigkeit von 1-2 und 2-3, wie sie durch die E r l e n m e y e r - G r ä b e s c h e Naphthalinformel gefordert wird.



Dieselben Verhältnisse sind auch bei der Angliederung von Fünfringen an das Naphthalin gefunden worden<sup>23</sup>), immerhin kann aber ein Beweis für die Kekulé'sche Benzolformel hieraus nicht abgeleitet werden, denn man hat ja dem Naphthalin vielfach eine andere Struktur als dem Benzol zugeschrieben. Hierher gehören, z. B. die Ausführungen Bamberger<sup>24</sup>) über die Formel des Naphthalins. „Im Naphthalin und denjenigen seiner Derivate, in denen jedes der acht substituierbaren C-Atome mit nur einwertigen Radikalen verbunden ist, existieren zwei Kohlenstoffringsysteme, deren eines dadurch ein Benzolkern wird, daß das andere vier Atome Wasserstoff aufnimmt, wobei es die Funktionen einer aliphatischen Seitenkette übernimmt.“ Das Naphthalin ist also ein Zehnring (I) entgegen



den Formeln von Berthelot-Ballo und Erlenmeyer-Gräbe und mit gewisser Annäherung an die Formeln von Wreden und Clausi. Die sehr geistreiche verteidigte Theorie hat aber keine allgemeine Anerkennung finden können. Auf die Polemik von Marekwald<sup>25)</sup>, sowie von Ciamician und Zanetti<sup>26)</sup> sei hier nur verwiesen.

Zweifellos geht die völlig symmetrische Diagonalformel den oben erwähnten Schwierigkeiten in der einfachsten Weise aus dem Wege und erfüllt gleichzeitig alle Anforderungen an eine gute Benzolformel bis auf drei, unter Zuhilfenahme einer einzigen allerdings ganz unbeweisbaren Hypothese, eben der Annahme von drei Parabindungen. Sie erklärt nur die physikalischen Eigenschaften des Benzols, etwa die optischen, nicht, gibt keine Rechenschaft von dem aromatischen „negativen“ Charakter der Phenylgruppe, also z. B. der Existenz von Diazoniumsalzen<sup>27</sup>) und erlaubt schließlich

22) Liebigs Ann. 274, 331 (1893); 279, 14 (1894). Vgl. auch die Monographie dieses Autors, Ahrenssche Sammlung 2, 1.

<sup>23)</sup> Vgl. z. B. Hantzsche und Pfeiffer, Berl. Berichte **19**, 1301 (1886).

<sup>24</sup>) Liebigs Ann. 257, 1 (1890).

<sup>25)</sup> Liebigs Ann. 234, 1 (1890).

<sup>25)</sup> Liebigs Ann. 274, 331; 275, 1.  
<sup>26)</sup> Berl. Berichte 24, 2122; 26, 711

27) Berl. Berichte **24**, 2122; **26**, 711.  
 27) Vgl. hierzu die Arbeit von M o r g a n und  
 M i c k l e t h w a i t, J. Lond. Chem. Soc. **97**, 1691,  
 2557, die einen geistreichen Versuch zur Erklärung

<sup>12)</sup> Lichigs Ann. 319, 137.

18) l. c.

19) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Verbindungen. Freiburg 1867, S. 207.

<sup>20</sup>) Berl. Berichte **37**, 1015. Nöltig geht aus von o-Amido-o-nitrotoluol und stellt die beiden gechlorten Phenole dar.

<sup>21)</sup> Berl. Berichte 43, 3475.

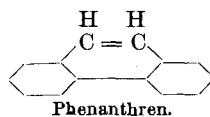
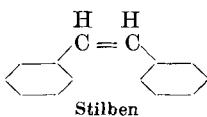
lich, wie wir sehen werden, keine ganz einwandfreie sterische Darstellung. Dagegen ist der Vorwurf von Erlenmeyer jun.: . . . sie erklärt nicht die Bildung von Benzol aus Acetylen, wohl unberechtigt und besonders wenn man eine geeignete sterische Darstellung wählt, ist dieser Vorgang gut darstellbar (vgl. weiter unten).

Vielleicht liegt der schwerste Fehler der Diagonalformel darin, daß sie die Unterschiede zwischen den aliphatischen und den aromatischen Verbindungen nicht genug hervortreten läßt. Nach ihr ist Benzol ein gesättigter Körper, während, wie schon Mackwald<sup>28)</sup> bemerkte, die Analoga der Benzolderivate unter den ungesättigten Verbindungen zu suchen sind. So haben die OH-Gruppen in Hydroxymethylenverbindungen, wie Hydroxymethylenamphäper, einen noch stärker sauren Charakter als im Phenol. Die Verbindungen RHC : CHCl halten ihr Halogen fester als Arylchloride, und Zimtsäure läßt sich direkt in der Seitenkette nitrieren.

Um zwischen der Formel von Claus und Kekulé zu entscheiden, oder aber eine neue von den Mängeln jener freie Formel zu finden, unternahm Baeyer<sup>29)</sup> seine klassischen Untersuchungen, die indes speziell für die Formulierung keinen unmittelbaren Fortschritt brachten.

Baeyer stellte zunächst fest, daß alle Benzolderivate immer zu Derivaten desselben Hexahydrobenzols, des Hexamethylens, reduziert, diese ihrerseits immer zu denselben Benzolderivaten oxydiert werden. Hierbei bleibt die relative Lage der H-Atome ungeändert, womit die Prismenformel von Ladenburg widerlegt war. Die Reduktion des Benzols und die Oxydation der Hydrobenzole verläuft nicht kontinuierlich, beim Übergang vom Dihydroderivat zum Benzolderivat tritt, wie ja auch die Verbrennungswärme zeigt, ein plötzlicher Wechsel in den Eigenschaften des Körpers auf. Während nun die stufenweise Reduktion von Benzolderivaten keine Schlüsse auf ihre Konstitution erlaubte, können nach Baeyer aus den Oxydationsverhältnissen der Hydrobenzolderivate Anhaltspunkte über den inneren Bau des aromatischen Kerns gewonnen werden.

Gegen die Kekulésche Formel wandte Baeyer zunächst ein, daß nach ihr Benzol, das bekanntlich von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen wird, ein Olefin wäre — indes zog er diesen Einwand zurück, als er fand, daß zwar Phenanthren, nicht aber Stilben, diesem Reagens widerstand.



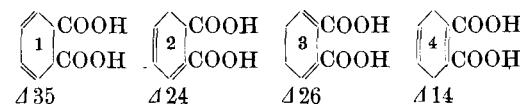
Dagegen vermag nach Baeyer die Kekulésche

der Diazoniumsalzbildung enthaltet, die Autoren entwickeln sich leider, daß sie die Formeln von Cain (J. Chem. Soc. 91, 1051 [1907]) benutzen, in einen Widerspruch. Vgl. die Dissertation des Vf. Leipzig 1911.

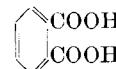
<sup>28)</sup> l. c.

<sup>29)</sup> Liebigs Ann. 245, 103 (1889); 251, 257 (1890); 256, 1 (1892); 258, 1, 145 (1892); 266, 169; 269, 169.

Formel nicht zu erklären, warum von den vier Dihydrophthalsäuren



nur die Säure 4 Phthalsäure bei der Oxydation liefert, während alle anderen unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung Benzoësäure geben. Besonders bei der Säure 3 (4,26) scheint dies nach der Kekuléschen Formel auffallend. Man muß notgedrungen annehmen, daß die Säure



unbeständig ist, eine Verschiebung der Doppelbindungen stattfindet und die hierdurch erzeugte Erschütterung des Gesamt moleküls dann so stark wäre, daß CO<sub>2</sub>-Abspaltung eintritt. Nun ist aber nicht einzusehen, warum diese Verschiebung der Doppelbindung so stark erschütternd wirken soll. Die Ausführungen Baeyers hierüber sind recht gezwungen, wir werden später sehen, daß sich eine andere Erklärung vielleicht im Sinne A. Werner's geben läßt.

Auch die Kekulésche Oszillationshypothese, auf die wir noch zurückkommen, verwirft Baeyer und gibt schließlich nur zu, daß allerdings in manchen Benzolderivaten dem Kerne die Kekulésche Formeln zukommen mag. Dies ist der Fall z. B. beim Phloroglucin, denn es verhält sich wie der Succinylbernssteinerster, dem Baeyer die Formel I

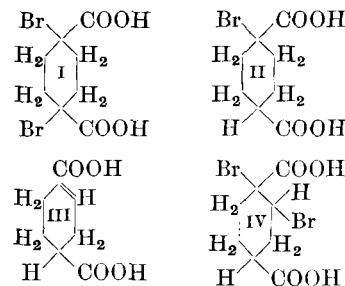


erteilt. Mit dieser Hypothese steht und fällt die Theorie von den Zuständen des Benzolkerns nach diesem Forscher überhaupt.

Im allgemeinen ist aber nach Baeyer die Kekulésche Formel ungenügend, noch unbrauchbarer ist die unsymmetrische Dewarsche Formel



mit Doppel- und Parabindungen. Gegen die Claus'sche Diagonalformel ist einzuwenden, daß weder Parabindungen, noch eine Tendenz zu ihrer Bildung bei der Oxydation von Hydrobenzolen nachweisbar ist. So entstehen aus Hexahydrophthalsäure durch Brom die Säuren I und II. Aus



I entsteht mit Zink und Essigsäure glatt Hexahydrosäure, also wird keine Parabindung gebildet, aus II aber entsteht durch alkoholisches Kali die Säure III, aus dieser mit Brom IV und mit Zink und Essigsäure aus IV endlich die Tetrahydrosäure. Es besteht also ceteris paribus Tendenz zur Bildung einer Doppelbindung, nicht einer Parabindung.

Da somit auch die Diagonalformel der Kritik nicht standhält, stellt Baeeyer in Anlehnung an Armstrong<sup>30)</sup> seine zentrische Benzolformel auf. Kekulé<sup>31)</sup> hatte mit den freien vierten Valenzen nichts anzufangen gewußt. Baeeyer versetzte sie in einen besonderen Zustand gegenseitiger Paralysierung, der schließlich nahezu auf Annahme dreiwertigen Kohlenstoffs hinauskommt. Am Benzolkern wirken nach ihm zwei Kräfte, einmal die Zentralvalenzen, die, nach innen gerichtet, den Ring zu verengern, und zweitens die peripheren Bindungen, die kraft ihrer Spannung<sup>32)</sup> ihn zu erweitern suchen. In einem idealen Benzolkern, wie ihn nach Baeeyer der Kohlenwasserstoff selbst enthält, herrscht ein Gleichgewicht beider Kräfte. Bei der Reduktion und bei gewissen Substitutionen tritt eine Auflockerung des Ringes ein, deren äußerster Grenzzustand durch die Kekulésche Formel darstellbar ist.

Die Dihydrobenzolderivate enthalten nun sicher zwei Doppelbindungen, bezüglich der Reduktionsvorgänge hat somit die zentrische Formel nichts von der Kekuléschen Formel voraus. Die Clausische Formel ist aber direkt falsch, sofern man nicht annimmt, daß die primär vorhandenen zwei Parabindungen der Dihydrokörper sich zu zwei Doppelbindungen umlagern; nimmt man dies aber an, so ist sie so gut wie identisch mit der zentrischen.

Mit Hilfe seiner neuen Formel erklärt Baeeyer nun die Vorgänge bei der Oxydation der Hydrophthaläuren. Zunächst gibt  $\text{A}^{33}$  Dihydrophthaläure ebenso Benzoësäure wie  $\text{A}^{34}$  Dihydrophthaläure, ob also der Hydrierungswasserstoff an dem carboxyltragenden Kohlenstoff oder in Parastellung zu ihm sitzt; ist für den Oxydationsverlauf gleichgültig. Baeeyer erklärt dies folgendermaßen: Wird das Wasserstoffatom weggemommen, so gerät das zugehörige Kohlenstoffatom in starke Schwingungen, beim Übergang zum Benzolderivat verbindet es sich mit dem paraständigen Atom und teilt auch diesem seine Schwingungen mit, wodurch im vorliegenden Falle die COOH-Gruppe abgespalten wird. Nun ist einmal auch diese Theorie sehr künstlich, andererseits folgt aber aus ihr, wie Baeeyer selbst zugibt, nur, daß die Phthaläuren der zentrischen Formel gemäß konstituiert sind. Tatsächlich liegen anderen Benzolderivaten nach Baeeyer andere Strukturformeln zugrunde.

Durch diese Annahme verschiedener Zustände des Benzolkerns wurde Baeeyer der Vater eines Gedankens, den später H. Kauffmann<sup>33)</sup>

<sup>30)</sup> Transact. 51, 264, 582 (1887).

<sup>31)</sup> Festrede. Berl. Berichte 23 (Benzolfest).

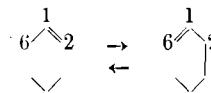
<sup>32)</sup> Über die Baeeyersche Spannungstheorie vgl. Berl. Berichte 18, 2278. Vgl. auch das oben zitierte Werk von Henrich.

<sup>33)</sup> Z. physik. Chem. 26, 719, 27, 519; 28, 688; 50, 350; Berl. Berichte 33, 1725; 34, 682; 39, 1946, 1959; Chem. Zeitschr. 4, 289. Weitere Angaben bei Henrich l. c. und der Monographie Kauffmanns: Die Auxochrome. Stuttgart.

völlig konsequent durchführte. Nach Kauffmann ist bekanntlich der Benzolkern: „... kein starrer, unveränderlicher Ballast, sondern ein äußerst empfindliches Gebilde, das schon auf die leisesten Veränderungen mit kleinem oder größerem Wechsel seiner Eigenschaften antwortet.“ Jedem Benzolderivat liegt ein bestimmter Zustand des Kerns zugrunde. Benzolzustände gibt es, streng genommen, ebensoviel als Benzolderivate, sie liegen aber zwischen gewissen Grenzzuständen, die durch die Kekulésche, die Baeeyer-Armstrongsche und die Dewarsche Formel darstellbar sind. Dabei nimmt Kauffmann im Gegensatz zu Baeeyer an, daß gerade die Kekulésche Formel den im Phenol und Benzol vorhandenen Kern darstellt. Bei stark negativer Substitution gilt die zentrische und bei Anilin und Diaminen die Dewarsche Formel, der ihr entsprechende Zustand ist übrigens durch seine Fähigkeit im Tesla-Licht violet zu leuchten ausgezeichnet.

Die Theorie von Kauffmann leitet zu den dynamischen Bildern des Benzols über, die auch in jedem einzelnen Benzolderivat ein fortwährendes Oszillieren annehmen und so zwar die Mängel jeder speziellen Formel vermeiden, aber zugleich eben die Konstitution des Benzols der eigentlichen Formeldarstellung entziehen.

Schon Kekulé<sup>34)</sup> hatte seinerzeit, um der Gleichwertigkeit der Orthostellungen Rechnung zu tragen, Schwingungen im Benzolkern angenommen. Er nimmt an, daß die Valenz die Zahl der Berührungen darstelle, die ein schwingendes Atom pro Zeiteinheit mit anderen Atomen hat. Zwei einfach gebundene vierwertige Kohlenstoffatome werden vier ganze Schwingungen in derselben Zeiteinheit ausführen, in der das einwertige H-Atom eine ausführt, sie werden hierbei sich selbst und noch je drei andere Atome berühren. Ein doppelt gebundenes C wird ebenso in der Zeiteinheit zweimal mit seinen Nachbarn und mit zwei weiteren einwertigen Atomen in Berührung geraten. Im Benzol haben wir bei dem Atom I in einer ersten Periode



die Berührungen 2, 6, H, 2, in der nächsten 6, 2, H, 6, in einer dritten wieder 2, 6, H, 2. es werden also die Orthostellungen gleichwertig.

Bevor wir zu einer Kritik dieser Vorstellungen schreiten, wollen wir kurz auch die anderen Theorien dieser Art darlegen. Hier sind zunächst die Knovenagelschen<sup>35)</sup> Ausführungen zu erwähnen, wobei wir uns auf die neuesten Arbeiten dieses Autors beschränken<sup>36)</sup>. Die kugelförmig ge-

<sup>34)</sup> Liebigs Ann. 162, 85 (1872). Vgl. hierzu Michaelis, Berl. Berichte 5, 463 (1872); V. Meyer; Liebigs Ann. 156, 265 (1870); 159, 24 (1871).

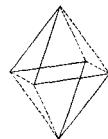
<sup>35)</sup> Berl. Berichte 36, 2806.

<sup>36)</sup> Auf seinen Ausbau der Wunderlichen Vorstellungen über doppelte und einfache Bindung sei nur verwiesen. Vgl. hierzu: Liebigs Ann. 311, 194. Vgl. daselbst auch die Kritik Thiele's, ebenso die Darstellung bei Henrich, l. c.

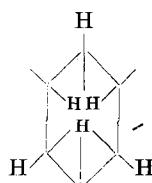
dachten C-Atome des Ringes rotieren in jeweils entgegengesetzter Richtung, wobei sie abwechselnd bald mit dem einen, bald mit dem anderen Nachbaratom zur doppelten Bindung kommen. Diese von Thiele<sup>37)</sup> heftig bekämpfte Darstellung hat den Vorzug, die besonderen Eigentümlichkeiten der ringförmigen aromatischen Körper gegenüber den aliphatischen hervorzuheben, ohne jedoch eine einheitliche Betrachtung beider Stoffklassen unmöglich zu machen. Bei den aromatischen Körpern ist die Rotation kontinuierlich, bei den aliphatischen muß sie nach jeder ganzen Drehung des endständigen C-Atoms umkehren. Ebenso lehrt die Formel einen feinen Unterschied zwischen Ortho- und Parastellungen, die unter sich gleichen, dem Ausgangsatom entgegengesetzten Drehsinn aufweisen, gegenüber der Metastellung kennen, in der dieselbe Drehsinn herrscht wie im Ausgangsatom.

Auf die Ausführungen von Knorr<sup>38)</sup>, die sich besonders auf die Methylpyrazole richten, möge hier nur verwiesen werden, sie gehören mehr in das Gebiet des Tautomerieproblems überhaupt.

Viel wichtiger sind für die Benzolfrage die Ausführungen, mit denen Collie<sup>39)</sup> im Jahre 1897 hervorgetreten ist. Collie, der übrigens in seiner Abhandlung ebenfalls die Anforderungen diskutiert, die an eine Benzolformel gestellt werden müssen, verteilt die sechs C-Atome auf die Ecken eines Oktaeders. Gewisse Kanten dieses Fundamentalkoctaeders (in der Figur ausgezogen) stellen Bin-



dungen dar, die Formel ist räumlich und zugleich cyclisch. Die Kohlenstoffatome selbst sind tetraedrisch anzunehmen und bewegen sich in doppelter Weise. Einmal rotiert jedes um sein Zentrum, zweitens um den Schwerpunkt des ganzen Moleküls. Die Valenz greift nach Collie, in Anlehnung an Wunderlich<sup>40)</sup> im Schwerpunkt der Tetraederflächen an, die beiden Kegelflächen, auf denen die H-Valenzen alternierend liegen, bilden also stets einen Winkel von 120°. Rotieren nun die Kohlenstofftetraeder um ihren Schwerpunkt, so können immer nur je drei H-Atome im Innern des Kerns sein, drei andere müssen sich außerhalb befinden, wie die Projektionsfigur etwa veranschaulicht. Ganz klar können diese komplizierten Ver-



hältnisse nur am Modell übersehen werden.

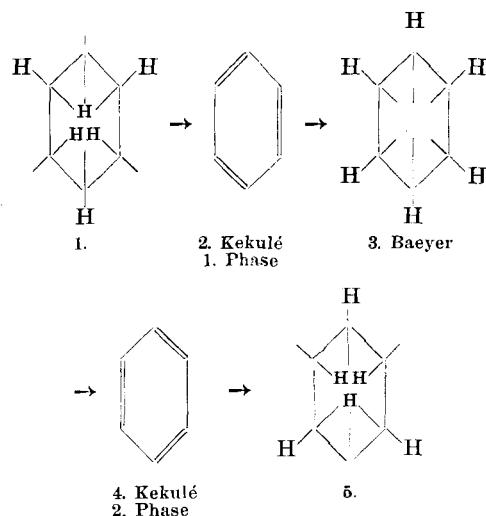
<sup>37)</sup> Liebigs Ann. **311**, im Anschluß an Knoevenagels Abhandlung.

<sup>38)</sup> Liebigs Ann. **279**, 188 (1894); Berl. Berichte **28**, 706 (1895). Weitere Literatur z. B. bei Cohen, Organic Chemistry, London, (1909) S. 187.

<sup>39)</sup> J. Chem. Soc. Lond. **71**, I, 1013 (1897).

<sup>40)</sup> l. c.

Gleichzeitig führen aber die C-Atome auch Vibrationen um das Molekülzentrum aus, die nun abwechselnd die sechs freien, vierten Valenzen zur Absättigung bringen, die verschiedenen Phasen können dabei schematisch folgendermaßen dargestellt werden:



Die Formeln von Kekulé und Baeyer erscheinen also als Zwischenzustände der Oszillation.

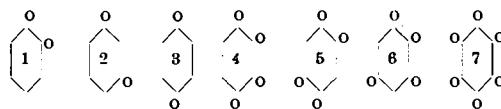
Die Formel ist wohl eine der kompliziertesten dynamischen Formeln, die gegeben werden können. Sie besitzt aber, wie Collie zeigt, viele Vorteile. Sie erklärt die Verschiedenheiten von Ortho- und Parastellung gegenüber der Metastellung und viele Feinheiten in den Eigenschaften der Benzolderivate, worauf hier nur verwiesen werden kann.

Die Formeln von Collie, Knoevenagel und Kekulé bilden eine Gruppe von dynamischen Formeln, die von rein chemischen Gesichtspunkten aus aufgestellt wurden. Ihre gemeinsamen Fehler sind offenbar die unabeweisbare Annahme zeitweise freier Valenzen, welcher der gesättigte Charakter des Benzols widerspricht, ihre Untauglichkeit zur Erklärung der Oxydationsverhältnisse von Hydrobenzolderivaten und ihre große Kompliziertheit. Sogar die Formulierung partiell hydrierter Benzolderivate macht Schwierigkeiten, und schließlich ist die ad hoc eingeführte Schwingungshypothese nicht ganz unbedenklich, denn die Geschwindigkeit der Oszillationen muß oft so groß angenommen werden, daß frühzeitig hierin ein Widerspruch zur kinetischen Gastheorie erblickt wurde. Immehrhin muß zugegeben werden, daß sie die physikalischen und chemischen Eigentümlichkeiten der aromatischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade gut erklären und mancherlei Feinheiten im Verhalten dieser Körper voraussehen lassen. Speziell zur Collieschen Formel sei aber noch bemerkt, daß nach ihr Metaanhydride möglich sein sollten, und zwar dank der verschiedenen Richtung der H-Valenzen noch viel eher als Orthoanhydride, überhaupt bietet die sterische Anordnung Collies Schwierigkeiten.

Eine zweite Gruppe dynamischer Formeln umfaßt die Spekulationen von Hartley, sowie von Baly und seinen Mitarbeitern, die bekanntlich das so merkwürdige spektroskopische Verhalten

des Benzols zum Ausgangspunkte nehmen. Bei der Untersuchung des Absorptionspektrums des Benzols fand zunächst H a r t l e y<sup>41)</sup> sechs Banden im Ultravioletten. Zur Erklärung dieser Verhältnisse nimmt er, ähnlich wie K e k u l é, an, daß die C-Atome rotieren und dabei abwechselnd durch eine Phase doppelter und einfacher Bindung hindurchgehen<sup>42)</sup>. Lösung und Bildung von Doppelbindungen erzeugen, indem die Bindungswechsel den betreffenden Lichtschwingungen synchron geschehen, je 3 Banden. Nun zeigte aber eine genauere Untersuchung, daß das Benzol sogar sieben Absorptionsbanden besitzt, die Theorie ist also unhaltbar.

B a l y , S t e w a r t und E d w a r d s<sup>43)</sup> nähern sich in ihrer Darstellung des Benzols den Ausführungen von Collie, wollen aber die Vibratoren der C-Atome um das Molekülzentrum noch etwas genauer darlegen, um aus ihnen das spektroskopische Verhalten des Benzols abzuleiten. Sie zeigen, daß im ganzen sieben verschiedene Bindungswechsel im Benzolkern stattfinden können, die schematisch etwa folgendermaßen darstellbar sind (die mit o bezeichneten Atome wechseln ihren Bindungszustand).



In den Formeln I und II (D e w a r) liegen extreme Zustände des schwingenden Kerns vor, zwischen ihnen liegt z. B. in 7 die zentrische Formel. Die



sieben Bindungswechsel erzeugen nun die sieben Banden des Benzols. Von der Tatsache, daß der Benzoldampf 80 Banden im Ultravioletten zeigt, gibt freilich auch die B a l y sche Theorie keinerlei Rechenschaft, immerhin ist sie aber nicht nur als spektroskopische Theorie, sondern auch rein chemisch interessant. Wie B a l y zeigt, erklärt sie z. B. die Wanderung von Atomen und Gruppen zur Parastellung und die Tautomerie des Chinonoxims und ist mit dem Reduktionsverlauf der Phthalsäure gut vereinbar<sup>44)</sup>. Dagegen erklärt auch B a l y s Darstellung nicht die Oxydation der Hydrophthalsäuren, nimmt immer wenigstens einige freie Valenzen an und ist schließlich das Gegenteil jeder wirklichen Formel.

Damit hätten wir die dynamischen Formelbilder für Benzol vollständig durchmuster. Im ganzen haben auch sie zu keiner ganz einwandfreien Darstellung der aromatischen Verbindungen geführt, wohl aber vermögen sie viele Feinheiten ihres inneren Baues und ihrer chemischen Eigenschaften zum Ausdruck zu bringen.

<sup>41)</sup> Trans. Chem. Soc. 87, 1822 (1905).

<sup>42)</sup> H a r t l e y nimmt eben an, daß die Valenz eine starr gerichtete Einzelkraft ist.

<sup>43)</sup> Trans. Chem. Soc. 88, 523 (1906). Vgl. B a l y und C o l l i e ebenda 87, 1332 (1905).

<sup>44)</sup> Erwähnt sei auch, daß B a l y aus seiner Formel den interessanten Schluß zieht, daß Metachinone vorübergehend bestehen können.

Eine neue Wendung brachte in der Benzoltheorie die 1899 erschienene Arbeit Thiele's<sup>45)</sup>, in der dieser Forscher die Begriffe der Partialvalenz und der konjugierten Doppelbindung in die Chemie einführte. Thiele nimmt bekanntlich im Benzol drei inaktive Doppelbindungen an (Formel I) und schreibt aus einleuchtenden Gründen die Formel in der Form II. Ohne Schwierigkeit ver-



mag er durch sie die von B a e y e r studierten Reduktionsverhältnisse der Terephthalsäure und überhaupt fast alle chemischen Eigentümlichkeiten des Benzols, seine Stabilität, seinen nicht olefinischen Charakter, seine Symmetrie und seine Bildungsweisen zu erklären. Sogar die Oxydationsverhältnisse der Dihydropthalsäuren könnten wohl, wenn auch nur kompliziert, durch sie plausibel gemacht werden.

Allein, in der Annahme einer nur partiell teilbaren Valenz, durch die Thiele so vielen Schwierigkeiten aus dem Wege geht, liegt eine Inkonsistenz, die sich durch mehrere Mängel der Formel rächt. Ist die Valenz überhaupt teilbar, so muß sie auch, wie es später A. Werner<sup>46)</sup> angenommen hat, vollkommen teilbar sein. Daher läßt sich auch gegen die Thiele'sche Formel mancherlei einwenden: sie ist viel zu symmetrisch, der Unterschied von o und p gegen die m-Stellung tritt gar nicht hervor, und der Benzolkern ist nach ihr so gesättigt, daß ihr Erfinder noch „halbe“, freie Partialvalenzen anfügen mußte, um die immerhin vorhandene Additionsfähigkeit darzustellen. Endlich ist eine sterische Darstellung durch Tetraedermodelle nur nach Wunderlich und mit Hilfe des S a c h s e s e n Modells, das seinerseits nicht ganz einwandfrei ist, möglich.

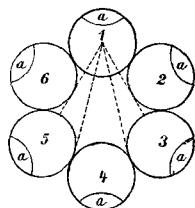
Alle diese und andere Schwierigkeiten umgeht die W e r n e r s che Theorie des Kohlenstoffatoms, nach der die Valenz durch ein Kraftfeld, das sich rings um das kugelförmig gedachte Atom ausbreitet, gegeben wird, etwa nach Art des elektrischen Feldes um einen geladenen Konduktor. Denkt man sich das Feld in Kugelschalen zerlegt, so wird auf jeder solchen Schale die Feldstärke eine bestimmte und auch hier mit der Entfernung vom Atomzentrum rasch abnehmende Größe besitzen. Die herantretenden Atome ordnen sich nach Maßgabe ihrer räumlichen Ausdehnung und Bewegung auf der gegebenen Atomkugel an, — sie besetzen auf ihm eine gewisse „Bindefläche“, auf der sie um eine Mittellage schwingen, und erfüllen somit eine erste „Bindungssphäre“. Außerhalb dieser ersten Sphäre können natürlich noch in einer zweiten Atome gebunden werden, indes wird diese Bindung schwächer sein, wir haben hier ionogene Bindungen.

Stellt man nach diesen allgemeinen Gesichtspunkten eine Benzolformel auf, so ergibt sich schematisch beistehende Figur. Jedes Kohlenstoff-

<sup>45)</sup> Liebigs Ann. 306, 125 (1899). Über Thiele's Theorie im allgemeinen vergleiche man das genannte Werk von Henrich.

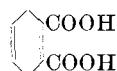
<sup>46)</sup> I. c. Vgl. auch E. Bloch: A. Werner's Theorie des Kohlenstoffatoms, Leipzig 1903.

atom befindet sich in der Sphäre jedes anderen, und daher werden sich sämtliche C-Atome durch möglichst große, wenn auch verschiedene Beträge von Affinität festhalten. Zur Veranschaulichung der Affinitätsverteilung stellt man sich nach Werner die Affinität als Lichtemission zum Beispiel



vom Atome 1 aus vor. Die Atome 2 und 6 erhalten größte und gleiche Lichtmengen, 3 und 5 sind einmal entfernt und werden zweitens von 2 und 6 beschattet, erhalten also wenig Licht. 4 ist zwar noch etwas entfernter, erhält aber trotzdem eine erhebliche Lichtmenge. Die Calotten a, a stellen die Bindeflächen der Wasserstoffatome dar.

Die Werner'sche Formel enthält weder doppelte, noch einfache Bindungen, sie besitzt eine völlig gleichmäßige Valenzverteilung und erfüllt alle Ansprüche, die an eine Benzolformel vom chemischen Standpunkte aus gestellt werden können. Sie ist symmetrisch und zeigt doch den Unterschied von o und p gegenüber der m-Stellung, sie ist sterisch einwandfrei. Sie erlaubt meines Erachtens sogar eine Erklärung der Oxydationsverhältnisse der Dihydrophthalsäuren. Eliminiert man nämlich in diesen die Wasserstoffatome, so werden an den zugehörigen Kohlenstoffatomen plötzlich größere Affinitätsmengen und gleichzeitig entsprechende Bindeflächen frei. Betrachtet man nun die 4,1,4-Säure, so erkennt man, daß bei ihr die zu jenen orthoständigen C-Atome auch gerade freie Affinität und unbesetzte Bindeflächen haben, die also die freiwerdenen kompensieren. Aber man sieht auch, daß in keiner anderen Säure eine so günstige Verteilung vorliegt<sup>47)</sup>.



Vielleicht ist nur die Allgemeinheit der Werner'schen Theorie ihre Schwäche. Da sie insbesondere keinerlei Annahme über die Natur der Affinitätskräfte macht, gelingt es natürlich auch nicht, gewisse physikalische Eigenschaften des Benzols, z. B. die spektroskopischen, durch sie zu erklären. In dieser, aber vielleicht auch nur in dieser Beziehung ist ihr eine neueste Theorie überlegen, die Stark'sche, elektroatomistische<sup>48)</sup>.

Die Stark'sche Theorie nimmt an, daß die Affinitätskräfte elektrischer Natur sind, und vermag

<sup>47)</sup> Man kann sich vorstellen, daß in den anderen Fällen tiefgreifendere Neuanordnungen erfolgen müssen, wodurch die COOH-Gruppe abgespalten wird.

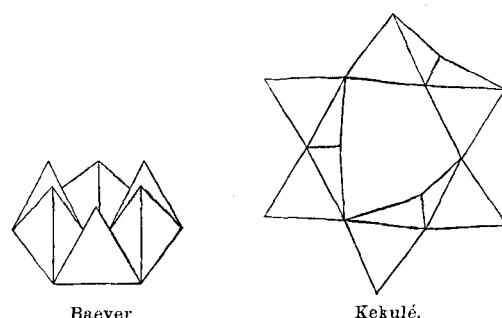
<sup>48)</sup> Jahrb. f. Radioaktivität **5**, 124; Physikal. Zeitschr. **9**, 85; K. A. Hofmann und Kirmreuther, Z. physik. Chem. **71**, 32. Vgl. besonders H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organ. Verbindungen. Leipzig 1911 (Hirzel).

unter Heranziehung elektroatomistischer Vorstellungen physikalische Eigenschaften, wie Absorption und Fluoreszenz befriedigend zu erklären. Rein chemisch hat diese Annahme aber nur formale Bedeutung, im großen und ganzen ist die Stark'sche Theorie eine etwas modernisierte Strukturchemie. Für die Einzelvalenz tritt das Valenzelektron, für die Nebervalenz nach Hofmann und Kirmreuther das gelockerte Valenzelektron. Doppelte Bindung wird überflüssig, da durch das elektroatomistische Gewand der Theorie in gewisser Weise freie Valenzen möglich werden. Natürlich darf nicht verschwiegen werden, daß eben durch die elektroatomistische Darstellung viele Härten der Kekulé'schen Theorie gemildert werden.

So ausgezeichnete Dienste die Stark'sche Anschauung für eine Theorie der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu leisten vermag, in rein chemischer Hinsicht versagt sie oft vollständig. Die Stark'sche Benzolformel hat alle Fehler der Claus'schen, vermehrt um die Annahme freier Valenzen.

Es kann nicht Aufgabe dieses Referats sein, zu untersuchen, in welcher Weise die Werner'sche und die Stark'sche Theorie zu einem vollkommenen Ganzen verschmolzen werden können. Sicherlich wird sich die erstere durch eine spezielle Annahme über die Natur der Affinitätskräfte erweitern und verbessern lassen. Vorderhand darf man sagen, daß alle chemischen Eigenschaften des Benzols durch sie, alle physikalischen durch die Stark'sche Theorie am besten versinnbildlicht werden.

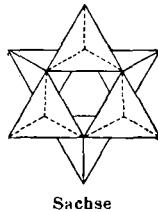
Zum Schlusse seien hier noch einige Worte über die Stereoformeln des Benzols angefügt<sup>49)</sup>. Die Formel von Werner ist an sich eine recht vollkommene räumliche Formel, denn außer ihr wird nur die Kekulé'sche Raumformel der Tatsache gerecht, daß weder optisch aktive, noch stereoisomere Benzolderivate existieren.



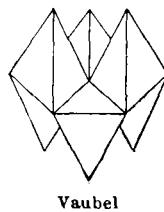
Das Baeyer'sche Modell, in dem die Tetraeder zu einem dichtgefügten Ringe zusammengeschoben sind, die H-Atome in einer einzigen aber besonderen Ebene liegen, erlaubt die Existenz von Spiegelbildisomeren, z. B. von isomeren Salicylsäuren, die noch nicht gefunden worden sind. Allerdings werden nach Baeyer solche Isomere sich sehr wenig unterscheiden.

<sup>49)</sup> Vgl. für das Folgende auch: Shibata, Journ. Coll. of Science Imp. Univ. Tokyo XXVII, 4 und das erwähnte Werk von Cohen.

Noch ärger steht es mit der Vaubel'schen Formel, in der die H-Atome auf zwei besondere Ebenen verteilt sind. Nachdem Perkin<sup>49a)</sup> entgegen der Vermutung Thielies an der Methylcyclohexylidenessigsäure gezeigt hat, daß asymmetrische Verteilung der Atome im Molekül optische Aktivität veranlassen kann, sind nach Vaubel sogar optisch aktive Benzolderivate möglich.



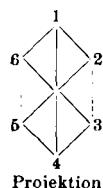
Sachse



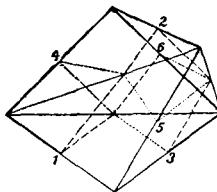
Vaubel

Außerdem erscheinen nach Vaubel aber die COOH-Gruppen der Phthalsäure in Fumarsäurestellung, was sicher falsch ist, denn gerade die Phthalsäuren und nicht die Stellungsisomeren liefern Anhydride. Endlich könnte sowohl nach Baeyers als auch nach Vaubel's Formel Hydrierung nur an einem einzigen, statt, wie beobachtet, an mindestens zwei C-Atomen stattfinden.

Auch das Modell von Sachse, das besonders Thielies Anschaulungen zum Ausdruck bringt<sup>50)</sup>, erlaubt die Existenz optisch aktiver Benzolderivate und ist deshalb vorläufig nicht unbedenklich anzuerkennen. Immerhin besitzt die Formel Vorzüge gegenüber den beiden vorigen.



Projektion



Diamant

Eine geistreiche Darstellung der Diagonalformel, die zugleich die Bildung von Benzol aus Acetylen erklärt, ist die Stereoformel von Diamond an t<sup>51)</sup>. Die Kohlenstoffe liegen auf den Mitten der freien Kanten eines Doppeltetraeders, ein jedes ist mit drei anderen einfach verbunden. Allerdings erlaubt auch diese Formel stereoisomere und optisch aktive Derivate, ein Mangel, der überhaupt den meisten Raumformeln, unter anderen auch denen von Thomson und Collie anhaftet. [A. 68.]

## Natriumthiosulfat als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie.

Von WALTER FELD, Linz a. Rh.

(Eingeg. 18.4. 1911.)

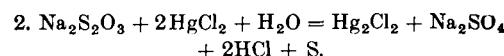
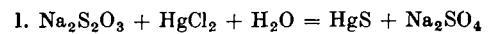
In dieser Z. 24, 290ff. (1911) habe ich eine Methode erwähnt zur Bestimmung von Thiosulfaten

<sup>49a)</sup> Liebigs Ann. 365, 266 (1909); J. Chem. Soc. Lond. 95, 1789 (1909), Liebigs Ann. 371, 180 (1910).

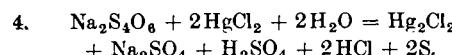
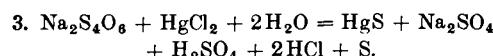
<sup>50)</sup> Vgl. oben.

<sup>51)</sup> Chem.-Ztg. 1894, 157.

und Polythionaten nebeneinander. Diese Methode beruht auf der reduzierenden Wirkung, welche die genannten Thionate auf Quecksilberverbindungen ausüben. Versetzt man z. B. eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Natriumthiosulfat, so entsteht anfangs ein weißer Niederschlag. Vermehrt man den Zusatz von Natriumthiosulfat, so wird der Niederschlag gelb und schließlich schwarz. Es treten dabei, je nachdem Quecksilberchlorid im Überschuß ist oder nicht, folgende Reaktionen ein:



Ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Quecksilbersalzen und Polythionaten.



Es entsteht demnach, falls Thionate im Überschuß sind, ein Niederschlag von schwarzem Schwefelquecksilber, falls Quecksilbersalz im Überschuß ist, ein Niederschlag von weißem Quecksilberchlorür. Gleichzeitig wird Säure frei und zwar im Falle von Thiosulfat auf 1 Mol. Thiosulfat 2-n. Mol. Säure, im Falle von Polythionat auf 1 Mol. Polythionat 4-n. Mol. Säure. Während aber die Reaktionen des Thiosulfats nach 1 und 2 schon in der Kälte, und zwar sofort vollständig verlaufen, treten die Reaktionen der Polythionate nach 3 und 4 erst nach längerem Kochen vollständig ein.

Es war nun die Frage, ob diese Reaktionen zur quantitativen Bestimmung von Thiosulfat und Polythionat verwendet werden können.

Als Grundbedingung ergibt sich zunächst die Benutzung solcher Quecksilbersalze, welche, wie das Chlorid und Bromid, verhältnismäßig leicht löslich und neutral sind und demgemäß auf Methylorange als Indicator nicht einwirken. Die Umsetzungen nach den Reaktionen 1 und 3, wobei schwarzes Quecksilbersulfid ausgeschieden wird, sind zu vermeiden, da dann die Titration der freien Säure eine vorhergehende Filtration bedingt. Um die frei werdende Säure direkt mit dem Niederschlag titrieren zu können, muß man daher die Thionatlösung in einen Überschuß von Quecksilbersalzlösung einlaufen lassen, damit die Reaktionen nach 2 und 4 verlaufen. Es muß ferner vermieden werden, daß beim Eintropfen von Ätznatronlösung in die überschüssiges Quecksilberchlorid enthaltende Flüssigkeit gelbes Quecksilberoxyd ausfällt, wodurch der Farbenumschlag des Indicators verdeckt würde. Ein Zusatz von Ammoniumchlorid zu der Flüssigkeit vor der Titration mit Ätznatron verhindert die Ausfällung von Quecksilberoxyd vollständig.

Zu den nachstehenden Versuchen wurden folgende Lösungen verwendet:

Eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung, welche etwa 7%  $\text{HgCl}_2$  enthält.

Eine 4-n. Ammoniumchloridlösung.

Eine  $1/10$ -n. Ätznatronlösung, welche auf 100 ccm genau 100,38 ccm  $1/10$ -n. HCl verbrauchte.