

3. C. Neuberg u. M. Kobel, Abfangverfahren im Handb. d. biol. Arbeitsmethoden IV, Teil 1, S. 593 [1927].
4. C. Neuberg u. G. Gorr, Phytochem. Reduktionen, ebenda IV, Teil 1, S. 645 [1927].
5. W. Lipschitz, Ztschr. physiol. Chem. 109, 189 [1920]; 146, 42 [1925].
6. J. Blom, Biochem. Ztschr. 194, 392 [1928].

7. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, Bd. 1, S. 361, 395 u. 768 [1907].
8. A. Suwa, Chem. Ztrbl. 1909, II, 460 u. 997. M. Henze, Ztschr. physiol. Chem. 91, 230 [1914]. D. Ackermann, K. Poller u. W. Linneweh, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2750 [1926].
9. F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2444 [1896].
10. Ph. Ellinger, Ztschr. physiol. Chem. 111, 121 [1920].

Über ein Benzol-Modell auf elektronentheoretischer Grundlage und die Substitutions-Gesetzmäßigkeiten.

Von Dr. M. ULMANN, Berlin.

(Eingeg. 4. April 1928.)

Der Ausdrucksfähigkeit gewöhnlicher Formelbilder sind bei der Wiedergabe des chemischen und physikalischen Verhalten des Benzols und seiner Substitutionsprodukte Grenzen gesetzt. Daher wurden des öfteren räumliche Modelle aufgestellt, welche ein tieferes Eindringen in die zu beobachtenden Verhältnisse ermöglichen sollten. Auch aus Betrachtungen über die Ladungsverhältnisse innerhalb des Moleküls und auf elektronentheoretischer Grundlage sind Benzolmodelle abgeleitet worden, welche viel zur Vereinheitlichung und Vertiefung der Benzolchemie beigetragen haben, ohne aber allgemeine, durchgehende Anwendung zu finden¹⁾.

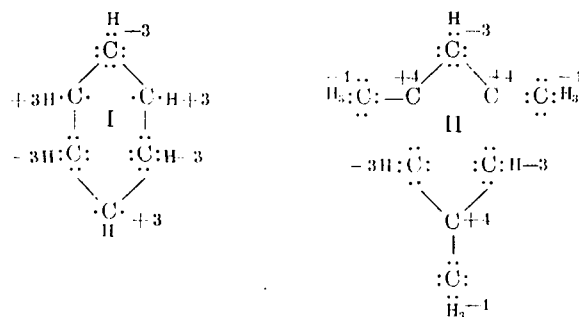
Von einem Modell ist zu erwarten, daß sich aus ihm sowohl die chemischen wie auch die physikalischen Erscheinungen, welche das entsprechende Molekül charakterisieren, widerspruchlos ablesen lassen. Dabei soll und kann ein Modell selbstverständlich nicht ein genaues Abbild des inneren Aufbaues, des wirklichen Zustandes eines Moleküls abgeben; es soll aber eine Projektion der molekularen Verhältnisse auf mechanische Elemente darstellen und hierdurch unserem dreidimensionalen Vorstellungsvermögen näherbringen. Die Konstitution eines Modells stellt somit nur eine Fiktion dar, wie auch schon die Annahme von Elektronen nur einen fiktiven Charakter hat.

Auf Grund der Quantenmechanik von Born und Heisenberg oder der Wellenmechanik von Schrödinger ist von der Vorstellung eines bestimmten Ortes eines Elektrons, wie auch einer bestimmten Elektronenbahn abzusehen. Mit der Anzahl und der Lage der Elektronen eines Atoms oder Moleküls wird somit nur eine bestimmte Zustandsform, eine bestimmte Gleichgewichtslage verschiedener ineinander greifender Kräfte charakterisiert.

Im nachstehenden soll nun auf Grund elektronentheoretischer Überlegungen versucht werden, ein räumliches Modell des Benzols abzuleiten, welches trotz Beibehaltung eines inneren Zusammenhanges mit Modellen anderer organischer oder anorganischer Verbindungen die für den aromatischen Charakter des Benzols maßgebenden Faktoren widerspruchlos abzulesen gestattet und vor allem eine einfache Grundlage für die Substitutionsgesetzmäßigkeiten

abgibt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß das chemische und physikalische Verhalten einer Verbindung durch eine bestimmte Elektronenanordnung und durch die Lage der einzelnen Atome zueinander bedingt wird.

Das Benzolmolekül stellt ein Gebilde von sechs Kohlenstoffatomen mit je vier Valenzelektronen und von sechs Wasserstoffatomen mit einem Valenzelektron vor. Für diese 30 Elektronen folgt aus den allgemein beobachteten Regelmäßigkeiten der Elektronenverteilung²⁾, daß sie um je drei Kohlenstoffatome Edelgasachterschalen bilden, während für die drei dazwischenliegenden Kohlenstoffatome nur Zweierschalen übrig bleiben. Es ergeben sich somit drei Teilsysteme ($\text{C}^{\cdot 3}$) der Ladung -4 und drei $\cdot\text{C}$ der Ladung $+2$, und nach Hinzufügung der positiven Wasserstoffkerne zu jedem Kohlenstoffsystem die Teilsystemladungen -3



²⁾ Es hat sich gezeigt, daß die Valenzelektronen möglichst stabile, d. h. energie-arme Gleichgewichtslagen um die positiven Zentren der zu einem Molekül zusammentretenden Elemente einzunehmen suchen, daß sie Elektronenschalen, von welchen die sogen. Edelgasschalen die stabilsten sind, bilden. Aus dieser Tendenz zu bestimmten Gleichgewichtslagen und aus der Größe der Ladung, die ein Element nach Ab- oder Zuwanderung von Valenzelektronen besitzt, ergeben sich dann die Gesetzmäßigkeiten der Elektronenverteilung innerhalb einer Verbindung. Im allgemeinen, wenn nicht allzu hohe Ladungsgegensätze vorliegen, wie es im Falle, wo mehrere Atome an eines angreifen, vorkommen kann, gibt jedes Element beim Zustandekommen einer Verbindung an rechts im periodischen System oder über ihm stehende Elemente Elektronen ab. Bilden Atome ein und desselben Elementes Ketten, so dürfte jedes zweite Atom eine Achterschale erreichen. — Was das Verhalten des Wasserstoffes betrifft, so gibt er, außer bei den Elementen der ersten Gruppen des periodischen Systems, in jedem Falle sein Elektron an ein anderes Element ab, um sich hierauf selbst in eine Gleichgewichtslage zu diesem zu setzen, mit ihm ein in sich geschlossenes Teilsystem bildend, seine Selbständigkeit gleichsam aufgebend. (Um diese Verhältnisse augenfälliger zu machen, sind in den gebrachten Formelbildern die H-Kerne durch kleinere Drucktypen wiedergegeben.)

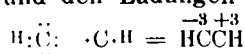
³⁾ Es sei nochmals betont, daß die Annahme von einzelnen Elektronen nur fiktiven Charakter hat; ließe man diese Elektronenvorstellung fallen, so erschwerte man sich nur den Weg, einmal quantitative Schlüsse aus Molekülmodellen abzuleiten.

¹⁾ Es ist hier nicht der Ort, des näheren auf die verschiedenen Benzolmodelle einzugehen, obgleich vorliegende Ausführungen viele Berührungspunkte mit neueren des öfteren mit Erfolg angewandten Vorstellungen über den Bau des Benzols besitzen, Vorstellungen, welche zum Teil unterbaut, vertieft, zum Teil weiter entwickelt werden, um eine einheitliche Grundlage zu schaffen, von welcher aus an eine systematische, vor allem auch experimentelle Durcharbeitung einzelner Gebiete gegangen werden soll. Nur auf einige neuere Arbeiten sei verwiesen: A. M. Berkenheim, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 49, II, 1 [1917]. D. Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 263 [1919]. J. Stieglitz, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1293 [1922]. T. M. Lowry, Journ. chem. Soc. London 123, 822 [1923]. M. Giua u. R. Petronio, Journ. prakt. Chem. 110, 289 [1925].

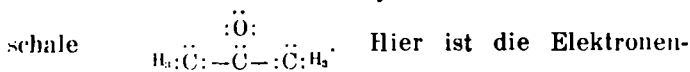
und + 3; vgl. I. Der Zusammenhalt der Teilsysteme zum Gesamtsystem ist ein elektrostatischer.

Hierbei ist es selbstverständlich nicht notwendig, die einzelnen Teilsysteme sich als „Ionen“ zu denken. Es wäre an der Zeit, die Unterscheidung heteropolar und homöopolar ganz fallen zu lassen, nachdem verschiedentlich festgestellt worden ist, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Bindungsarten besteht. Die Ionisierbarkeit einer Verbindung dürfte hauptsächlich von der Höhe der Ladung der Teilsysteme wie auch von der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle des ionisierenden Mediums abhängen und nicht von einer besonderen Bindungsart.

Zu ebenderseiben Elektronenverteilung innerhalb des Benzolmoleküls gelangt man aus Betrachtungen der inneren Verhältnisse derjenigen Verbindungen, aus welchen das Benzol oder dessen Substitutionsprodukte sich synthetisieren lassen. So liegen im Acetylen, von welchem drei Moleküle zum Benzol zusammenzutreten vermögen, schon die Teilsysteme mit acht und zwei Elektronen und den Ladungen - 3 und + 3 vor:



Es bedarf nur geeigneter Bedingungen, um dieselben zum Benzol sich vereinigen zu lassen^{*)}. Ähnliche Verhältnisse findet man beim Aceton, welches unter bestimmten Bedingungen Mesitylen gibt. Nach den allgemeinen Regeln der Elektronenverteilung besteht das Acetonmolekül aus zwei Kohlenstoffteilsystemen mit je acht, einem Kohlenstoffteilsystem ohne Elektronen und einem Sauerstoffsystem mit voller Achterschale



Hier ist die Elektronenverteilung eines negativ substituierten Benzolmoleküls vorgebildet. Beim Zusammentritt dreier Acetonmoleküle geben die drei vorhandenen Sauerstoffsysteme mit je zwei Wasserstoffkernen drei Moleküle H₂O, während die restlichen Teilsysteme auch wieder ohne irgendwelche Elektronenwanderung zu Mesitylen zusammentreten. Es wechseln Kohlenstoffteilsysteme mit je acht und Systeme ohne Elektronen einander ab, d. h. Ladungen - 3 und + 4, während die CH₃-Gruppen die Ladung - 1 tragen; vgl. II. Zu der gleichen Verteilung der Elektronen innerhalb des Mesitylenmoleküls würde man auch auf Grund der sonst zu beobachtenden Regelmäßigkeiten der Elektronenverteilung innerhalb einer Verbindung kommen.

Wie die bei der Synthese des Benzols oder seiner Substitutionsprodukte zusammentretenden Moleküle schon dessen Elektronenanordnungen vorgebildet enthalten, so besitzen umgekehrt die bei der Benzolringspaltung auftretenden Abbauprodukte eine Elektronenverteilung, wie sie beim Benzol angenommen wurde. So gibt Benzol bei biologischer Oxydation Muconsäure, deren Gesamtsystem sich aus einander abwechselnden Kohlenstoffteilsystemen mit je acht und je zwei Elektronen zusammensetzt. Nitriertes p-Kresol gibt unter dem Einfluß von H₂SO₄ bei höherer Temperatur infolge Hydrolyse β-Methylmuconsäure. Da kein Grund vorliegt, anzunehmen, daß diese Spaltungen mit Elektronenwanderungen innerhalb des ganzen Systems verbunden sind, so dürfen diese Reaktionen als Bestätigung anzusehen sein, daß im Benzol oder seinen Derivaten keine andere Elektronenverteilung um die einzelnen Kohlenstoffkerne vorliegt als in entsprechenden einfachen ungesättigten Verbindungen.

^{*)} Vgl. hierzu A. Schleicher, Journ. prakt. Chem. 105, 350 [1923].

Neben der Elektronenanordnung innerhalb eines Moleküls bedingt die räumliche Lage der Teilsysteme zueinander ein bestimmtes chemisches und physikalisches Verhalten einer Verbindung. Teilsysteme suchen naturgemäß Gleichgewichtslagen zueinander einzunehmen, und je höher die verschiedenen Ladungen, desto fester im allgemeinen der Zusammenhalt des Gesamtsystems. Bei Systemen, welche aus sechs abwechselnd positiv und negativ geladenen Einzelsystemen, deren Ladung eine niedrige ist, bestehen, dürfte eine einigermaßen ebene Anordnung, bei der jedes Teilsystem nur mit seinem Nachbarsystem in Beziehung steht, anzunehmen sein. Beim Benzolmolekül aber, wo drei dreifach positive und drei dreifach negative Einzelsysteme sich ins Gleichgewicht zu setzen haben, wo die Abstände zwischen den einzelnen Systemen infolge ihrer hohen elektrostatischen Ladung kleinere sein werden als zwischen Systemen geringerer Ladung, ist eine räumliche Gleichgewichtsordnung am wahrscheinlichsten, eine Anordnung, bei welcher jedes Einzelsystem zu den fünf übrigen in Beziehung steht, wo ein Sich-untereinander-ins-Gleichgewicht-Setzen sämtlicher vorliegender starker anziehender und abstoßender Kräfte stattfindet. Einem solchen geforderten Gleichgewicht entspricht das durch Abb. 1 schematisch wiedergegebene räumliche Modell für das Benzolmolekül. Zwei von den

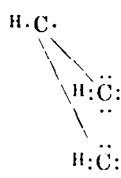


Abb. 1

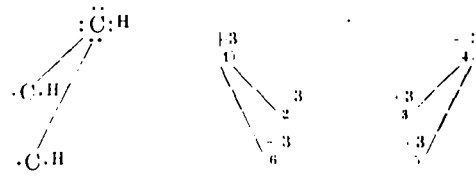


Abb. 2

sechs Kohlenstoffteilsystemen erscheinen hier aus der Ebene der vier übrigen herausgehoben^{*)}.

Daß den Ladungen innerhalb des Benzolmoleküls die vorgeschlagene räumliche Gleichgewichtsordnung entspricht und daß nur diese eine möglich ist, läßt sich durch Überlegungen am mechanischen Modell verdeutlichen. Die einzelnen Kohlenstoffsysteme des Modells seien in der gleichen Reihenfolge beziffert (Abb. 2), wie es bei der gebräuchlichen Sechseckformel für das Benzol geschieht, und welches Formelbild man aus dem räumlichen Modell durch Projektion von oben auf eine Ebene erhalten kann. Nimmt man vorerst zur Vereinfachung an, daß die Entfernungen zwischen sich abstoßenden Ladungen starr sind (Abb. 3), so sieht man, daß

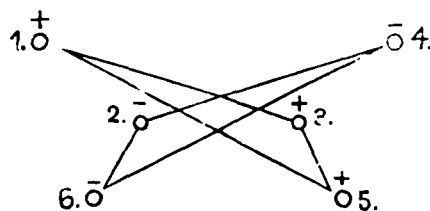


Abb. 3

einem Versuch, 1 und 4 einander zu nähern, die Anziehung zwischen dem Paar 2, 6 und 3, 5 entgegenwirken wird. Die Entfernung zwischen diesen beiden Paaren muß eine geringere sein als zwischen 1 und 4, weil zwischen ihnen die Anziehung eine zweifache ist gegenüber der Anziehung zwischen 1 und 4. Auch 1 dem Paare 2, 6 oder 4 dem Paare 3, 5 nähern ließe sich nicht, da hierbei die Entfernung 1 bis 4 vergrößert würde usw. Bei Annahme starrer Abstände in Richtung der anziehenden Kräfte lassen sich entsprechende Überlegungen anstellen und selbstverständlich auch unter Fortlassung aller derartigen nur die Anschaulichkeit erleichternden Voraussetzungen.

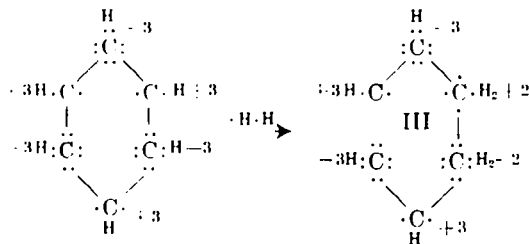
^{*)} Zu entsprechenden Vorstellungen kommt auch T. M. Lowry, Journ. chem. Soc. London 123, 822 [1923].

Das auf Grund der Ladungsverhältnisse aufgestellte räumliche Modell des Benzols wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. W. H. Bragg*) gibt auf Grund seiner Untersuchungen die Lage der einzelnen Kohlenstoffatome des Benzols durch ein Modell wieder, das der Abb. 2 entspricht, so daß sich auch von dieser Seite eine wesentliche Stütze für das aufgestellte Raummodell ergibt.

Jedes der sechs Teilsysteme steht somit in einer bestimmten Abhängigkeit von den übrigen, ist in ein bestimmtes Kräftespiel eingespannt, welches in seiner Gesamtheit den aromatischen Charakter des Benzols bedingt. Wird durch irgendeine Kraft, sei sie durch einen Substituenten hervorgerufen oder durch Änderung von Faktoren wie die Temperatur, ein Kohlenstoffteilsystem des Benzols aus seiner ursprünglichen Lage gebracht, so findet Einspielen der sechs Kohlenstoffteilsysteme in eine neue Gleichgewichtslage statt, um nach Entfernung aller derartigen Störungen zum alten Gleichgewicht zurückzukehren.

Die Auffassung, daß die Stabilität des Benzolmoleküls und, was damit zusammenhängt, sein aromatischer Charakter nur die Folge eines bestimmten Gleichgewichtsverhältnisses von Teilsystemen hoher elektrostatischer Ladung sind, wird durch eine Reihe chemischer Beobachtungen bestätigt. Schon Betrachtungen der Elektronenanordnungen von Verbindungen, aus welchen sich das Benzol synthetisieren läßt oder dessen Spaltungsprodukte, wiesen darauf hin, daß im Benzol wie auch in seinen Derivaten die Bindungs- bzw. Ladungsverhältnisse aliphatischer Verbindungen vorliegen. Hierfür spricht auch das Auftreten von sogenannten Doppelbindungsreaktionen beim Benzol, welche, wie G. Reddelien⁷⁾ und andere näher nachgewiesen haben, keinen prinzipiellen, sondern nur einen graduellen Unterschied gegenüber den Reaktionen olefinischer Doppelbindungen aufweisen. Der Faktor, welcher derartige olefinische Verhältnisse verdeckt, überlagert, welcher den aromatischen Charakter eines Moleküls bestimmt, erweist sich demnach nur als eine bestimmte stabile Gleichgewichtslage einer bestimmten Anzahl von Teilsystemen hoher Ladung. Wird dieses Gleichgewicht irgendwie aufgehoben, so muß der aromatische Charakter verschwinden, das Verhalten einer aromatischen Verbindung sich mit einem Schlage ändern. Deutlich läßt sich dieser Vorgang bei der Hydrierung des Benzols oder seiner Derivate beobachten.

So ändert sich bei der Reduktion von Terephthalsäure der Charakter der Verbindung sprunghaft nach Aufspaltung der ersten „Doppelbindung“. Auf Grund des aufgestellten Benzolmodells werden bei der Hydrierung, bei der Aufnahme von H_2 in den Molekülverband, an Stelle der Gegenladungen $+3$, -3 die Ladungen $+2$, -2 treten (III). Hierdurch sind aber die Vorbedingungen des aromatischen Charak-



ters genommen; das im Benzolmolekül vorliegende Gleichgewichtssystem ist aufgehoben, und es muß eine Verbindung

von ganz anderem Charakter auftreten, wie es durch das Experiment bestätigt wird. Die gleiche sprunghafte Änderung ist beim umgekehrten Vorgang, bei der Oxydation der Hydroterephthalsäure zu Terephthalsäure, zu beobachten. Hier stellen sich sämtliche Teilsysteme, nachdem sie die hohe Ladung $+3$ bzw. -3 erlangt haben, in die Gleichgewichtslage des Benzolmoleküls ein.

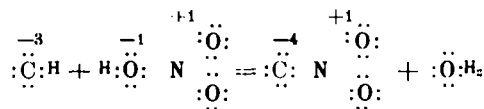
Dieses Überspringen aus einer Gleichgewichtslage in eine andere tritt auch deutlich bei Betrachtung der thermischen Verhältnisse der betreffenden Reaktionen hervor. Die Addition von H_2 an eine „Doppelbindung“ ist im allgemeinen eine exotherme Reaktion. Bei der ersten Phase der Hydrierung des Benzols oder der Terephthalsäure wird dagegen nicht nur nicht Wärme frei, sondern sogar etwas Wärme gebunden; die weitere Hydrierung verläuft thermisch normal. Diese Verhältnisse sind auf Grund des aufgestellten Benzolmodells verständlich. Die allgemein bei der Anlagerung von H_2 an eine „Doppelbindung“ freiwerdende Energie wird beim Benzol zur Aufhebung des dafür charakteristischen Gleichgewichts verbraucht. Ist dieses zerstört, so muß die Wärmeabgabe bei weiterer H_2 -Anlagerung gesetzmäßig erfolgen, wie es ja auch durch die Erfahrung bestätigt wird.

Das durch die hohen Ladungen der sechs Teilsysteme bedingte stabile Gleichgewicht des Benzolgesamtsystems bildet die Grundlage für die Erscheinung der Substitution und für das Verhalten der einzelnen Substituenten. Greifen doch dieselben als Teilsysteme anderer Verbindungen nicht an derartig hohe Ladungen wie beim Benzol an. Besonders auch die oft leichte Austauschbarkeit der verschiedenen Gruppen untereinander hat in dem als eine Art höheres Gleichgewicht ansprechbaren System des Benzols, welches durch derartige Reaktionen nicht einschneidend berührt wird, seinen Grund.

Chemische Eigenschaften einer Verbindung werden in erster Linie durch bestimmte Elektronenanordnungen bedingt. Dieser Beobachtung wird das aufgestellte Benzolmodell gerecht. Die Kohlenstoffteilsysteme 1, 3 und 5 besitzen je gleiche Elektronenanordnung, und ebenso 2, 4 und 6. Substituenten zu 1 in 2, 6 oder 4 müssen einander gleich sein, daher in chemischer Beziehung Ähnlichkeit der o- und p-Verbindungen im Gegensatz zur m-Verbindung.

Selbstverständlich müssen sich sämtliche Substitutionsgesetzmäßigkeiten des Benzols und seiner Derivate aus dem aufgestellten Benzolmodell ableiten lassen, wobei die Tendenz, zu stabilen Elektronenanordnungen zu gelangen, als maßgebender Faktor für die Richtung, welche eine Reaktion einschlägt, zu gelten hat.

Naturgemäß werden positive Substituenten nur Wasserstoffatome negativer Kohlenstoffsysteme ersetzen und negative Substituenten solche positiver Systeme. So muß beim Nitrieren des Benzols eine positive NO_2 -Gruppe an ein negatives Teilsystem des Benzols angreifen. Dieses erlangt hierbei die Ladung -4 , seine Elek-

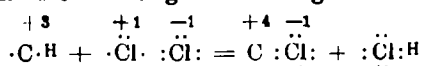


tronenanordnung bleibt aber unverändert. Daher dürfte das Gleichgewicht des Gesamtsystems nur eine geringe Störung erfahren haben. Anders liegen die Verhältnisse beim Ersatz des Wasserstoffatoms eines positiven Kohlenstoffsystems des Benzols durch einen negativen Substituenten. Nach Aufhebung der Gleichgewichtsbeziehung $\cdot C \cdot H$ geht die wenig beständige Anordnung von zwei Elektronen verloren, wodurch

*) Journ. chem. Soc. London 121, 2766 [1922]. Auf von W. H. Bragg abweichende Deutungen der Röntgenaufnahmen des Benzols einzugehen, ist hier nicht der Ort.

7) Journ. prakt. Chem. 91, 225 [1915].

das System die Ladung +4 erlangt. Dieser Elek-



tronenverlust eines Teilsystemes muß aber eine empfindliche Störung des Gleichgewichtes des Benzolgesamtsystems zur Folge haben und somit seine Angreifbarkeit erleichtern. Dem entspricht die Erfahrung. Beim Vorhandensein eines negativen Substituenten, in welchem Falle das ursprüngliche stabile Benzolgleichgewicht nicht mehr vorliegt, erfolgt weitere direkte Substitution leichter als beim unsubstituierten Benzol oder beim Vorhandensein einer positiven Gruppe. Die Gesetzmäßigkeiten der leichteren oder schwereren Substitution hängen somit mit dem Grade der Störung des Gesamtgleichgewichtssystems, wie sie durch die verschiedenen Substituenten hervorgerufen wird, zusammen*).

In einem positiv substituierten Benzolkern dürfen, wie sich aus dem Modell ergibt, nur noch zwei Wasserstoffatome, und zwar die zu negativen Kohlenstoffsystemen gehörenden, also in m-Stellung zueinander stehenden, durch weitere positive Gruppen unter normalen Bedingungen direkt substituierbar sein. Beiden Folgerungen aus dem Modell entsprechen die Versuchsergebnisse. So gelangt man bei der Nitrierung von Nitrobenzol zu 1,3,5-Trinitrobenzol, und nicht weiter.

Andererseits sind bei einem negativ substituierten Benzol drei negative Kohlenstoffsysteme frei, und zwar die in o- und p-Stellung zum vorhandenen Substituenten, weswegen sich hier drei und nicht mehr positive Substituenten direkt einführen lassen. Auch dieser Schlußfolgerung aus dem Modell entspricht die Erfahrung.

Die gebräuchliche Einteilung der Substituenten in positive und negative muß selbstverständlich auch in den Elektronenverhältnissen der einzelnen Gruppen ihren Grund haben.

Substituent	1. Gleichgewicht stabil	2. Gleichgewicht weniger stabil
NO ₂	N $\begin{array}{c} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot +1 \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{N} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot -1 \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \end{array}$
SO ₃ H	S $\begin{array}{c} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot +1 \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot -1 \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{S} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H} \end{array}$
CO ₂ H	C $\begin{array}{c} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot +1 \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot -1 \\ \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{C} \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H} \end{array}$
Cl	$\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot -1$	$\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot +1$
OH	$\cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H} -1$	$\cdot \ddot{\text{O}} \cdot \text{H}_2 +1$
NH ₂	$\cdot \ddot{\text{N}} \cdot \text{H}_2 -1$	$\cdot \ddot{\text{N}} \cdot \text{H}_2 +1$
CH ₃	$\cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{H}_3 -1$	$\cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{H}_3 +1$

Es zeigt sich, daß die Bezeichnung positiver und negativer Substituent mit der stabileren von den beiden Elektronenanordnungen, in welchen jeder Substituent

* Ein Versuch, diesen Verhältnissen eine quantitative Grundlage zu geben, bleibt weiteren Arbeiten vorbehalten.

aufzutreten vermag, zusammenfällt*). Wie aus obenstehender Tabelle ersichtlich, besitzen die Gruppen NO₂, SO₃H und CO₂H eine stabile Elektronenanordnung, wenn sie positiv sind, dagegen liegt bei negativem Charakter dieser Gruppen eine wenig beständige Zweierschale des Zentralatoms vor¹⁰⁾. Andererseits besitzen die Gruppen Cl, OH, NH₂ und CH₃ stabile Elektronenanordnung, wenn sie negativ sind, während beim Wechsel der Ladung wenig beständige Sechsschalen auftreten. Als Substituenten des Benzols kommen nun, wie sich zeigt, nicht nur Gruppen mit stabilen Elektronenanordnungen vor, sie seien Substituenten 1. Gleichgewichtes genannt, sondern ebenso Substituenten mit der weniger stabilen Elektronenanordnung, Substituenten 2. Gleichgewichtes.

Es ist zu erwarten, daß Substituenten 1. Gleichgewichtes fest an den ihnen entgegengesetzt geladenen Kohlenstoffsystemen haften, während die Substituenten 2. Gleichgewichtes weniger fest haften und leicht gegen stabile Gruppen 1. Gleichgewichtes ausgetauscht werden können. Diesen Forderungen aus elektronentheoretischen Überlegungen wird das Experiment gerecht. Charakteristisch ist für die Gruppen des 2. Gleichgewichtes noch, was mit ihrer weniger stabilen Elektronenanordnung zusammenhängen dürfte, daß sie im allgemeinen schwierig in den Benzolkern einzuführen sind.

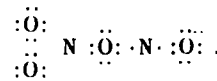
So läßt sich in Nitrobenzol eine zweite NO₂-Gruppe in o- oder p-Stellung nicht direkt, sondern nur durch Umwandlung einer anderen an diesen Stellen befindlichen Gruppe einführen, z. B. durch Oxydation von NH₂, eines negativen Substituenten 1. Gleichgewichtes, in Amino-Nitrobenzol.

Die derart erhaltene NO₂-Gruppe muß, da sie den Ort der NH₂-Gruppe einnimmt, negativ sein und stellt somit einen Substituenten 2. Gleichgewichtes vor. Als solcher muß sie weniger fest am Kern haften und leicht gegen negative Substituenten 1. Gleichgewichtes austauschbar sein. Dieses entspricht der Erfahrung.

Die eine NO₂-Gruppe in 1,2-Dinitrobenzol läßt sich bei Einwirkung von NH₃ oder Anilin leicht gegen NH₂ oder NH.C₆H₅ austauschen, aber nur die eine, oder mittels H₂O oder KOH durch OH ersetzen. Hierbei wird salpetrige Säure resp. Nitrit gebildet, was zu erwarten ist, denn die Elektronenanordnung der NO₂-Gruppe 2. Gleichgewichtes (vgl.

*) Daß eine Gruppe sowohl positiven wie auch negativen Charakter haben kann, je nachdem dieselbe einen Bestandteil der einen oder der anderen Verbindung bildet, ist schon öfter nachgewiesen worden. Es sei nur auf die Arbeiten von R. A. Begg (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 39, 369 [1904] u. ff.) und K. G. Falk u. J. M. Nelson (Journ. prakt. Chem. 88, 97 [1913]) verwiesen. — Über den Doppelcharakter der CO₂H-Gruppe vgl. H. S. Fry (Journ. Amer. chem. Soc. 34, 664 [1912]; 36, 248 [1914]) und M. T. Hanks u. K. K. Koessler (Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1726 [1918]). — Über positive und negative Halogenatome bei Benzolderivaten vgl. T. H. Reade (Journ. chem. Soc. London 1926, 2528) u. B. H. Nicolet (Journ. Amer. chem. Soc. 43, 2061 [1921] u. ff.).

¹⁰⁾ Bei letzteren drei negativen Gruppen ist es ziemlich sicher, daß nicht ihr Zentralatom an ein Kohlenstoffsystem des Benzols angreift, sondern daß ein Sauerstoffatom als Verbindungsglied auftritt. Dieses wird für NO₂ auch aus den Untersuchungen über die Konstitution des N₂O₄ zu folgern sein, für welches neuerdings M. Battagay und W. Kern (Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1336 [1927]) wiederum die Formel O₂N.O.NO bestätigt haben. Elektronentheoretisch würde sich hiernach N₂O₄ darstellen als



die Tabelle) entspricht der Elektronenanordnung, wie sie in den Nitriten vorliegt, während NO_2 1. Gleichgewichtes in der Elektronenanordnung den Nitraten gleicht. 1,3-Dinitrobenzol zeigt keine derartige Austauschbarkeit einer NO_2 -Gruppe, da hier beide Substituenten 1. Gleichgewichtes sind.

Entsprechende Verhältnisse findet man auch bei den anderen Substituenten. Die Gruppe SO_3H 1. und 2. Gleichgewichtes gleicht in der Elektronenanordnung dem Sulfat und Sulfit, Cl 1. und 2. Gleichgewichtes dem Cl im Chlorid und Hypochlorit. In allen Fällen lassen sich, wie aus elektronentheoretischen Überlegungen folgt und wie Versuche bestätigen, Gruppen 2. Gleichgewichtes gegen solche 1. Gleichgewichtes und gleicher Ladung austauschen, aber nie umgekehrt¹¹⁾.

Was die Austauschbarkeit von Gruppen gleichen Gleichgewichtes und gleicher Ladung untereinander betrifft, so hängt sie in erster Linie von den mit den Benzolsubstituenten zur Reaktion gebrachten Stoffen ab. Diese Austauschreaktionen erscheinen gleichsam als Folge einer primären Reaktion, einer Hauptreaktion, welche durch die mit dem Benzolsubstituenten zusammengebrachte Verbindung in Gang kommt.

So läßt sich das Cl in 2,4,6-Trinitrochlorbenzol, welches hier als Substituent 1. Gleichgewichtes vorliegt, also negativ ist, leicht gegen die negativen Gruppen OH oder NH_2 austauschen, aber auch umgekehrt unter dem Einfluß von PCl_5 , die OH -Gruppe in 2,4,6-Trinitrophenol durch Cl ersetzen. Hier gibt die Tendenz zur Bildung von POCl_3 den Anstoß zum Austausch. In 2- oder 4-Oxybenzaldehyd wird die positive COH -Gruppe, ein Substituent 2. Gleichgewichtes, bei Einwirkung von H_2O_2 , $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$, leicht gegen das positive OH -System des H_2O_2 ausgetauscht¹²⁾. Der Anlaß zu dieser Reaktion dürfte die Tendenz zur Bildung von Benzaldehyd aus der positiven COH -Gruppe und dem negativen OH -System des H_2O_2 sein. Nicht dagegen ist dieser Austausch, wie zu erwarten, bei 3-Oxybenzaldehyd möglich, wo die COH -Gruppe negativ ist.

Es ist anzunehmen, daß bei direkter Substitution die Substituenten in der gleichen Elektronenanordnung in den Benzolkern eintreten, wie sie schon in den zur Substitution verwandten Verbindungen vorliegen. So tritt, wie schon ausgeführt, beim Nitrieren mit Nitriergemisch die NO_2 -Gruppe, welche als positives System in HNO_3 vorliegt, auch als solches in den Benzolkern. Unter bestimmten Bedingungen beobachtet man aber auch, wenn auch in geringem Betrage, Substitution von negativen NO_2 -Gruppen. Dieses dürfte im Vorhandensein von Nitritgruppen im Nitriergemisch seinen Grund haben. Das gleiche gilt für die Substitutionserscheinungen beim Sulfurieren. Hierin findet das gleichzeitige Auftreten von o-, p- und m-Verbindungen bei direkter Substitution, was den allgemeinen Substitutionsgesetzmäßigkeiten und dem aufgestellten Benzolmodell zu widersprechen scheint, seine Erklärung. Weniger einfach liegen die Verhältnisse beim direkten Halogenieren mit den freien Halogenen, da hier in jedem Falle, im Hal_2 , Gruppen beider Ladung, Substituenten 1. und 2. Gleichgewichtes vorliegen. Doch zeigt sich als Regel, daß bei unsubstituiertem Benzol Halogen als Substituent 1. Gleichgewichtes eintritt, sonst als Substituent 2. Gleichgewichtes¹³⁾.

¹¹⁾ Reaktionen, die mit Elektronenumlagerungen verbunden sind, z. B. Oxydations- oder Reduktionsprozesse, gehören natürlich nicht hierher.

¹²⁾ H. D. Dakin, Amer. chem. Journ. 42, 477 [1909].

¹³⁾ J. Pastak (Rev. gén. Sciences pures appl. 36, 70; Chem. Ztrbl. 1925, I, 1864) kommt zu einer ähnlichen Einteilung der Substituenten, wie sie sich aus elektronentheoretischen Überlegungen ergeben hat, und zu ähnlichen Schlußfolgerungen. Nach Einteilung der Radikale in basische: H , CH_3 , (Cl) , (Br) , OH , NH_2 , und saure: HSO_3 , NO_2 , CO_2H , $\text{N}:\text{NAr}$, (Cl) , (Br) ,

So folgt beim Bromieren von Monobrombenzol (Br negativ), p-Dibrombenzol (zweites Br positiv); beim Nitrieren von Chlorbenzol (Cl negativ) erhält man o-Nitrochlorbenzol (NO_2 positiv), dagegen beim Chlorieren von Nitrobenzol (NO_2 positiv) m-Nitrochlorbenzol (Cl positiv). Von den Toluidinen¹⁴⁾ gibt die 1- CH_3 , 3- NH_2 -Verbindung (CH_3 und NH_2 negativ) ein 2,4,6-Jodid (J positiv) und die 1- CH_3 , 4- NH_2 -Verbindung (CH_3 negativ, NH_2 positiv) ein 2,6-Jodid.

Da die Substituenten 2. Gleichgewichtes leicht durch solche 1. Gleichgewichtes ausgewechselt werden können, so ist zu erwarten, daß Substituenten 2. Gleichgewichtes gegebenenfalls unter Elektronenumlagerung auch wandern und auf solche Weise zu Substituenten 1. Gleichgewichtes werden. In der Tat sind derartige Wanderungen häufig durch das Experiment nachgewiesen worden. Am bekanntesten sind die Wanderungen der OH -Gruppe.

So geht 1,2,3- (1 und 3 negativ, 2 positiv) oder 1,3,4- (4 positiv) Trioxybenzol in das 1,3,5- (5 negativ) Derivat über. Die OH -Gruppen 2. Gleichgewichtes sind unter Wanderung zu solchen 1. Gleichgewichtes geworden. p-Disulfosäure gibt m-Dioxybenzol. Hier ist an Stelle der negativen HSO_3 -Gruppe (2. Gleichgewicht) eine negative OH -Gruppe (1. Gleichgewicht) getreten und unter Wanderung an Stelle der positiven HSO_3 -Gruppe (1. Gleichgewicht) ebenfalls eine negative OH -Gruppe (1. Gleichgewicht). Diese letzte Wanderung läßt es als sicher erscheinen, daß auch beim Ersatz der positiven HSO_3 -Gruppe von Benzolsulfosäure durch die negative OH -Gruppe diese nicht mehr am gleichen Kohlenstoffsystem haftet, sondern gewandert ist.

Derartige Wanderungen von Substituenten müssen vor allem leicht bei Reaktionen eintreten, die mit Elektronenveränderungen verbunden sind, so bei Oxydations- oder Reduktionsprozessen. Die NH_2 -Gruppe des Anilins, welche durch Reduktion der NO_2 -Gruppe des Nitrobenzols erhalten wird, muß an einem anderen Kohlenstoffsystem haften als der ursprüngliche Substituent. Denn die NH_2 -Gruppe des Anilins erweist sich als stabil, also als Substituent 1. Gleichgewichtes, und, was hiermit übereinstimmt, es treten durch direkte Substitution eingeführte positive Gruppen in o- oder p-Stellung zu NH_2 . Die NH_2 -Gruppe muß also wohl an einem positiven Kohlenstoffsystem haften, während die NO_2 -Gruppe des Nitrobenzols als Substituent 1. Gleichgewichtes sich an einem negativen Kohlenstoffsystem befand.

Die Tatsache, daß Substituenten unter Erlangung einer stabileren Elektronenanordnung zu wandern vermögen, erklärt es auch, daß von Monosubstitutionsprodukten keine Isomere beobachtet werden. Ein Substituent 2. Gleichgewichtes wird in jedem Falle in einen solchen 1. Gleichgewichtes übergehen. Was den Ort anbelangt, an welchem der erste Substituent in das Benzolmolekül eintritt, so ist es am wahrscheinlichsten, daß eines der beiden aus der Ebene herausgehobenen Kohlenstoffsystems des Raummodells, 1 oder 4, den ersten Angriffspunkt darstellt.

wird gezeigt, daß Radikale gleichen Charakters nur in m, verschiedenen in o oder p zueinander eintreten. Im Kern sitzendes Cl und Br verhalten sich wie ein basisches Radikal, einzuflührendes wie ein saures. Die Gruppen, die sich nicht an von diesen Gesetzmäßigkeiten bestimmten Stellen befinden, (die betreffenden Verbindungen werden als anormale Substitutionsprodukte bezeichnet) werden durch die hierher gehörigen Gruppen leicht ersetzt; man erhält die normalen Substitutionsprodukte. Beim Vorhandensein von zwei Substitutionsmöglichkeiten bildet sich stets das normale Produkt.

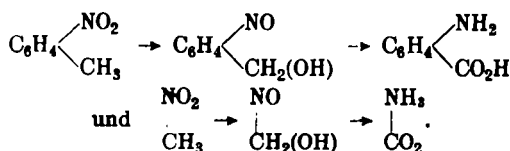
¹⁴⁾ Vgl. H. L. Wheeler und Mitarbeiter, Amer. chem. Journ. 42, 441, 498 [1909]; 44, 126 [1910].

Aus der Tatsache, daß der erste Substituent immer einer des 1. Gleichgewichtes ist, ergibt sich die Möglichkeit, die Ladungen und die Art des Gleichgewichtes von Gruppen in mehrfach substituierten Benzolkernen zu bestimmen. Es ist nur nötig, das Ausgangsmaterial zu kennen und in komplizierteren Fällen die damit vorgenommenen Operationen. Es muß bekannt sein, welcher Substituent sich als erster im Benzolkern befand, woraufhin dann die Art der übrigen eingetretenen Substituenten auf Grund der Ladung und der Elektronenanordnung der Teilsysteme des Modelles ohne weiteres festgestellt werden kann.

Eine große Reihe weiterer chemischer Tatsachen bestätigt nicht nur den polaren Bau des Benzolmoleküls, sondern weist auch auf die abgeleitete Elektronenanordnung um die einzelnen Kohlenstoffteilsysteme hin. Deutlich tritt oft die Gleichartigkeit des inneren Aufbaues anorganischer und organischer Verbindungen hervor. Es ist somit möglich, beide großen Verbindungsklassen auf dem Boden elektronentheoretischer Anschauungen durch Modelle gleichartigen Aufbaues wiederzugeben und dadurch ihren inneren Zusammenhang klar aufzuzeigen.

Aus dem analogen chemischen Verhalten einer Reihe o- oder p-, nicht aber m-disubstituierter Benzolderivate und einfacher Verbindungen, welche sich nur aus den entsprechenden beiden substituierenden Gruppen zusammensetzen, läßt sich auf verschiedene Elektronenanordnung ein und desselben Substituenten und, was hiermit im Zusammenhange steht, auf das Abwechseln positiver und negativer Teilsysteme im Benzol schließen. A. Angeli¹⁵⁾ zeigt in mehreren Arbeiten, daß in aromatischen Verbindungen des Typus A. C₆H₄.B (o oder p) beide Reste untereinander oder auch mit anderen Stoffen so zu reagieren vermögen, als ob der Benzolkern nicht vorhanden wäre.

So gibt p-Nitrotoluol mit HNO₂, NO₂.C₆H₄.CH₃:NOH analog der Reaktion O₂N.CH₃ → O₂N.CH:NOH; oder C₆H₅.N(CH₃)₂, o-Nitroso-dimethyl-anilin, entsprechend H.N(CH₃)₂ → ON.N(CH₃)₂. Gleich im Reaktionsverlauf ist auch die Oxydation von Nitrosophenol zu Nitrophenol durch Kalium-ferricyanid und von HNO₂ zu HNO₃, HO.NO → HO.NO₂; oder die Reaktionen

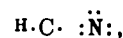


Nun tragen in diesen Verbindungen A.B beide Teilsysteme naturgemäß verschiedene Ladung und besitzen bestimmte Elektronenanordnungen, welche die chemischen Eigenschaften der Verbindung bedingen. Wenn die Gruppen A und B, auch wenn sie durch den Benzolkern getrennt sind, sich in ihrem chemischen Verhalten nicht ändern, so muß ihre Elektronenanordnung, und somit auch ihre Ladung, unverändert, d. h. entgegengesetzt geblieben sein. Weiterhin folgt, daß die Kohlenstoffteilsysteme, an welchen die beiden Substituenten haften, ebenfalls verschiedene Ladung besitzen müssen, dieses sind die in o- und p-Stellung zueinander stehenden. Bei den entsprechenden m-Verbindungen ist das Verhalten der Verbindung A.B nicht mehr zu finden. Die beiden Substituenten müssen hier

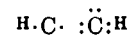
gleiche Ladung besitzen, oder, genauer, sie müssen Substituenten 1. Gleichgewichtes sein. Und weiterhin müssen die beiden Kohlenstoffsysteme, an welchen die Gruppen haften, ebenfalls gleich sein. Diese zwangsläufigen Folgerungen über die Ladungsverhältnisse innerhalb des Benzolmoleküls bestätigen das aus elektronentheoretischen Überlegungen abgeleitete Benzolmodell.

Besteht das vorgeschlagene Benzolmodell zu Recht, so muß sich analog ein Modell des Pyridins, einer Verbindung von gleichfalls aromatischem Charakter, aufstellen lassen, aus welchem sich sein ganzes Verhalten, besonders seine Substitutionsregelmäßigkeiten, widerspruchsfrei ergeben müssen. Dieser Forderung werden die vorgetragenen Anschauungen gerecht.

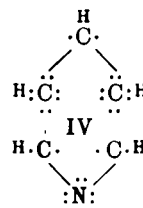
Pyridin läßt sich aus Acetylen und Cyanwasserstoff bei höherer Temperatur erhalten. Aus den allgemeinen Elektronenverteilungsregelmäßigkeiten folgt für HCN die Elektronenformel



also ein Doppelsystem der Ladung +3 und -3, welches genau wie beim Benzol mit den Doppelsystemen

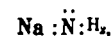


glatt zu einem stabilen Gesamtsystem zusammentritt. Das räumliche Gleichgewicht der sechs verschieden dreifach geladenen Teilsysteme (vgl. IV)



muß also genau das nämliche wie beim Benzol sein, wodurch der aromatische Charakter des Pyridins seine Erklärung findet.

Beim Benzol ließ sich nicht ohne weiteres feststellen, an welchem Kohlenstoffsystem, an einem positiven oder einem negativen, der erste Substituent angreift. Anders ist es beim Pyridin, hier wird durch das Stickstoffsystem ein negativer Punkt im Gesamtsystem eindeutig festgelegt und damit auch gleichzeitig die Lage der positiven und negativen Kohlenstoffteilsysteme gegeben. Aus der Chemie des Benzols folgt, daß beim Nitrieren bzw. Sulfurieren die NO₂- bzw. SO₃H-Gruppe an einem negativen Kohlenstoffsystem angreift, folglich müssen diese beiden Gruppen beim Pyridin in die β- und β'-Stellung gehen. Das entspricht den Tatsachen. Direkte Einführung von NH₂ mittels Natriumamid, Elektronenformel



muß zu α-, α'- oder γ-Substitution führen, was das Experiment bestätigt. Befinden sich Halogene, NO₂ oder SO₃H, an letzteren drei positiven Kohlenstoffsystemen, so müssen diese Gruppen leicht gegen negative Substituenten austauschbar sein, was der Erfahrung entspricht.

Auch andere Sechseringe mit sich abwechselnden Kohlenstoff- und Stickstoffsystemen, so der Pyrimidinring, müssen aromatischen Charakter haben. Nicht aber das Pyridazin, Pyrazin und das 1,2,4,5-Tetrazin, in welchen Verbindungen auch wenig stabile positive Stickstoffsysteme vorkommen, wodurch das Gesamtsystem in seiner Beständigkeit natürlich einbüßen muß. Allen diesen Forderungen des Modelles entsprechen die experimentellen Befunde.

Außerdem läßt sich auf Grund der beim Benzol und Pyridin gefundenen Beziehungen der aromatische Charakter einer noch nicht dargestellten Verbindung voraussagen, eines

¹⁵⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung in: Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr. XXVIII, 1 [1926].

Ringes von fünf CH-Systemen und einem Boratom, eines Gleichgewichtes von drei negativen und zwei positiven Kohlenstoffsystemen der Ladung 3 und einem positiven Borsystem (+3). Diese Verbindung muß sich in den Substitutionsgesetzmäßigkeiten genau entgegengesetzt dem Pyridin verhalten, d. h. NO_2 und SO_3H werden bei direkter Substitution in α , α' und γ , NH_2 in β und β' angreifen.

Das aufgestellte räumliche Modell des Benzols gestattet, dessen charakteristischen Eigenschaften, insbesondere die Substitutionsregelmäßigkeiten, auf bestimmte modellmäßige Vorstellungen zurückzuführen, und dürfte eine umfassendere Grund-

lage für das Studium aromatischer Verbindungen abgeben, als es andere Formeln oder Modelle ermöglichen.

Selbstverständlich erheben vorliegende Ausführungen keinen Anspruch auf Abgeschlossenheit. Zur Klärung der vorliegenden Probleme ist es notwendig, systematisch möglichst viele Tatsachen vom Standpunkt des aufgestellten Modelles zu betrachten, um ein objektives Bild zu gewinnen über die Zweckmäßigkeit des eingeschlagenen Weges, zu einem Benzolmodell weitester Anwendbarkeit zu gelangen. [A. 60.]

Über einige in Transformatorenölen (Mineralölen) vorkommende Schwefelverbindungen.

Von Dr.-Ing. ERWIN FERBER.

Chem.-Techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München.

(Eingeg. 1. Mai 1928.)

In der Literatur wird wiederholt darauf hingewiesen, daß die Alterungserscheinungen der Transformatorenöle in ursächlichem Zusammenhang mit der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen stehen¹⁾, und man entfernt sie deshalb durch Raffination mit Schwefelsäure. Dabei stellt sich aber, ganz abgesehen von den Verlusten, die dabei auftreten, heraus, daß allzu intensiv gesäuerte Öle aus anderen Gründen zu starken Veränderungen neigen. Als weiteres Reinigungsverfahren steht die Filtration über Kohle oder Fullererde zu Gebote, doch stellen sich diese Öle, da das Verfahren hochwertige Öle als Ausgangsmaterial bedingt, sehr hoch im Preis. Die Reinigung mit selektiven Lösungsmitteln ist gleichfalls teuer und nur bedingt brauchbar. Bei dem kompliziert kolloiden Charakter der Mineralöle war von vornherein zu erwarten, daß die ungesättigten Bestandteile nicht die alleinigen Verursacher der auftretenden Mängel sein würden, doch mußte durch die katalytische Absättigung der ungesättigten Verbindungen eine ganz wesentliche Verbesserung der Öle eintreten. Derartige Hydrierungsversuche wurden von mir in den Jahren 1924 und 1925 durchgeführt, worüber ich demnächst noch genauer berichten werde.

Die Durchführung solcher Hydrierungen hat die Voraussetzung der restlosen Entfernung von Katalysatoren; als solche kommen in Mineralölen vor allem gewisse Schwefelverbindungen in Betracht.

Nun existiert allerdings in der Technik eine große Anzahl von Verfahren²⁾, welche die Entfernung der Schwefelverbindungen aus den Leuchtölen bezwecken, weil sich diese beim Brennen des Petroleums aufs unangenehmste bemerkbar machen; doch wird eine völlige Entschwefelung durch keines der Verfahren erreicht. Durch das Verfahren von Frasch³⁾, welcher das Petroleum über Kupferoxyd destilliert, wird zwar der Schwefelgehalt bis auf 0,02% heruntergedrückt, doch ist dieses Verfahren wegen der Zersetzlichkeit der hochsiedenden Erdölfraktionen (Krackprozeß) hier nicht durchführbar. Bei der gewöhnlichen Raffination mit Schwefelsäure usw. werden die Schwefelverbindungen aber nur bis zu etwa 60% entfernt. Auch neuere Versuche haben ergeben, daß die verschiedenen Verfahren keines-

wegs eine restlose Entfernung der Schwefelverbindungen herbeiführen⁴⁾.

In der Tat schlagen sämtliche Versuche, die man mit Transformatorenölen verschiedenster Herkunft anstellt, fehl, solange man die in der Technik üblichen Entschwefelungsverfahren anwendet. Erst als ich metallisches Natrium anwandte, wurde ein befriedigendes Resultat erzielt. Dieses Verfahren ist an und für sich bekannt⁵⁾ und wird auch technisch ausgeführt. Es besteht darin, daß man z. B. schwefelhaltiges Naphthalin vor seiner Hydrierung (zu Tetralin) mit metallischem Natrium bei erhöhter Temperatur verrührt. Mit dieser Arbeitsmethode kommt man jedoch bei den empfindlichen Kohlenwasserstoffen, welche in Transformatorenölen zugegen sind, nicht zum Ziel: Es tritt Dunkelfärbung und Abscheidung teeriger Produkte ein, wobei die Teerzahl außerordentlich in die Höhe geht. Nimmt man jedoch die Operation unter einem Wasserstoffdruck von 1–2 Atmosphären vor⁶⁾, so bleiben die Ausscheidungen völlig aus, und es wird ein Öl gewonnen, welches sich unter Verwendung bestimmter Katalysatoremischungen hydrieren läßt. In jüngster Zeit haben A. Fürth und M. Jaenicke „Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlenteerölen“ berichtet⁷⁾. Die Entschwefelung gelang ihnen durch Destillation des Braunkohlenteerbenzins über Kupferspiralen oder über eine Nickelasbestschicht bei 200 bis 300°. Als weitere wirksame Methode wandten sie die Heuslersche Entschwefelungsmethode mit Aluminiumchlorid an. Die entschwefelten Benzine konnten sie sodann nach der Sabatierschen Methode über Nickel bei 250° hydrieren. Sie bemerken, daß durch die Hydrierung alle nachteiligen Eigenschaften der Braunkohlenteerbenzine, wie unangenehmer Geruch, Nachdunkeln und Schwefelgehalt, vollständig beseitigt werden.

In der angekündigten Arbeit werde ich hierüber noch eingehend berichten. Hier möchte ich darüber sprechen, wie die erwähnte Entschwefelungsmethode mittels Natrium mir den Anlaß zur Auffindung einiger Schwefelverbindungen bot, deren Anwesenheit in Mineralölen so erstmalig festgestellt werden konnte.

Ogleich einiges über die Schwefelverbindungen bekannt ist, die sich in den leichter siedenden Anteilen des

¹⁾ S. u. a. von der Heyden u. Typke, Ztschr. angew. Chem. 1924, 853 u. f.

²⁾ Eine Zusammenstellung findet sich in Engler-Höfer, „Das Erdöl“, Band III, S. 544, 871, 1100.

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1894, 69.

⁴⁾ Vgl. u. a. A. Fürth u. M. Jaenicke: Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlenteerölen, Ztschr. angew. Chem. 1925, 166.

⁵⁾ Schroeter, LIEBIGS Ann. 426, 11 [1922].

⁶⁾ Pat.-Anm. Sch. 72 471, IV/23 c.

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 1925, 166.