

Die Benzolformel

Eine kurze Problemgeschichte

VON PROF. DR. H. HARTMANN

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT FRANKFURT/MAIN

August Kekulé hat im Jahre 1865 – zu dieser Zeit Professor in Gent – zwei Abhandlungen über aromatische Verbindungen veröffentlicht [1]. Die erste steht im Bulletin de la Société Chimique, die zweite in Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie. In der Annalen-Arbeit findet sich für das Benzol zum ersten Male das jetzt wohlvertraute Sechsecksymbol, und zwar ohne Doppelbindungsstriche. Diese treten erstmalig in einer dritten Arbeit über aromatische Verbindungen aus dem Jahre 1872 auf [2].

In der Annalen-Arbeit von 1865 spricht Kekulé von dem Benzolmolekül als einer „geschlossenen Kette“ oder einem „symmetrischen Ring“. Die Argumentation seiner Beweisführung beruht auf der Betrachtung der Isomeren. Dabei ist bemerkenswert, daß das Fehlen der „überzähligen“ Isomeren, welche – wie wir heute sagen – bei fixierten Doppelbindungen zu erwarten wären, kaum als störend empfunden wird. Kekulé betont zwar, daß seine Benzolhypothese auf der „Atomigkeit der Elemente“ begründet sei. Als echter Theoretiker faßt er aber die Vorstellung von der „Atomigkeit“ nur als heuristisches Werkzeug auf, und nachdem ihn dessen Anwendung zur Sechsringhypothese geführt hat, versucht er diese experimentell zu belegen. Pedantische Einwände, welche nur aus der Ausgangshypothese herkommen, fallen dabei zunächst unter den Tisch. Die Frage der bei fixierten Doppelbindungen zu erwartenden überzähligen Isomeren wird tatsächlich erst in der zweiten Annalen-Arbeit von 1872 ausführlich diskutiert. Im Mittelpunkt der ersten Annalen-Arbeit steht das Problem der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Als echter Theoretiker erweist sich Kekulé auch in einem anderen Punkt. Im Gegensatz zu den Zeitgenossen und noch für lange Zeit zu vielen späteren sieht er deutlich den umfassenderen Bereich, in den die chemischen Phänomene eingeordnet werden können. Er schreibt: „Obgleich wir dermalen einer wirklich mechanischen Auffassung in der Chemie noch entbehren, so scheint es mir doch, als müsse und als könne bei dem jetzigen Stand unserer Wissenschaft eine mechanische Betrachtungsweise wenigstens angestrebt werden.“ In der Folgezeit hat sich die von Kekulé aufgestellte Benzolformel als eines der wertvollsten Ordnungsschemata im Bereich der organischen Chemie erwiesen. Nur in einem Punkt war und blieb sie unbefriedigend: Der relativ gesättigte, spezifisch aromatische Charakter des Benzols konnte im Rahmen des Kekuléschen Schemas nicht verstanden werden.

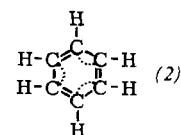
[1] A. Kekulé, Bull. Soc. chim. I, 98 (1865); Ann. Chem. Pharmac. 137, 129 (1865).

[2] A. Kekulé, Ann. Chem. Pharmac. 162, 77 (1872).

J. Thiele [3] hat zur Erklärung der – keineswegs ausnahmslos eintretenden – 1,4-Additionen am Butadien die Vorstellung von Residual- oder Partialvalenzen entwickelt, die sich bei entsprechenden Nachbarschaftsbedingungen auch wie gewöhnliche Valenzen absättigen können. Residualvalenzen sollen entstehen, weil durch die jeweils zweite Bindung in einer Doppelbindung die



„Valenzkräfte“ der beteiligten Atome nicht völlig erschöpft werden. Nach Thiele ist Butadien als (1) zu formulieren. Die Anwendung der Vorstellung von der Partialvalenz auf das Benzolmolekül führt zur Formulierung



(2). Diese Thielesche Benzolformel beseitigt oder verbüllt zumindest den auffälligsten Mangel der Formulierung nach Kekulé.

Seit der Entstehung der Quantenmechanik (1925/26) waren alle Voraussetzungen für die Anwendung der von Kekulé geforderten „mechanischen Betrachtungsweise“ in der Chemie erfüllt. 1927 haben Heitler und London [4] am Beispiel des Wasserstoffmoleküls gezeigt, daß das rätselhafte Phänomen der Kovalenz mechanisch verstanden werden kann. Seit dieser Zeit ist dann eine „Quantenchemie“, und zwar in zweifacher Gestalt, entstanden. In der absoluten Quantenchemie geht man auf die physikalische Behandlung der realen Moleküle aus. Nur in den einfachsten – den Chemiker kaum mehr interessierenden – Fällen kommt man dabei zu einigermaßen verlässlichen Resultaten, weil schon die einfachsten atomaren und molekularen Systeme physikalisch so verwickelt sind, daß man bei Rechnungen auf die Anwendung von Näherungsmethoden angewiesen bleibt. In der Quantenchemie der Modelle [5] geht man grundsätzlich anders vor. Man erfindet Modelle, unter die man die Moleküle einer Stoffklasse subsumieren kann. Die Modelle werden quantentheoretisch behandelt. Da die Modelle selbst in der Natur nicht vorkommen, können sie nicht gefunden werden. Erfundene Modelle können aber mehr oder weniger brauchbar sein.

[3] J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 306, 87 (1899).

[4] W. Heitler u. F. London, Z. Physik 44, 455 (1927).

[5] H. Hartmann, S.-Ber. wiss. Ges. Frankfurt/Main 2, 5 (1963).

Das große Verdienst von *E. Hückel* [6] besteht darin, daß er für Benzol und verwandte Stoffe ein hervorragend geeignetes Modell gefunden hat. *Hückel* hat eine Einteilung des gesamten Elektronensystems des jeweiligen Moleküls in sogenannte σ -Elektronen und sogenannte π -Elektronen vorgenommen. Er behandelt nur die π -Elektronensysteme explizit und betrachtet das σ -Elektronensystem als „fest“. Bei der quantentheoretischen Durchführung hat sich *Hückel* zweier damals bekannter Näherungsverfahren bedient. Als besonders nützlich hat sich dabei die Anwendung einer Methode von *F. Hund* [7] erwiesen, welche darin besteht, daß man molekulare Elektronenzustände (MO) durch Linearkombinationen von Atomzuständen darstellt (LCAO-Verfahren). In dem entsprechenden „zweiten Näherungsverfahren“ von *Hückel* wird die Wechselwirkung der π -Elektronen untereinander durch ein Ersatzfeld dargestellt, so daß diese Theorie, welche heute nach *Hückel* die HMO-Theorie genannt wird, die besonders einfache Gestalt einer „Einelektronentheorie“ besitzt. Das bedeutet, daß es in dieser Theorie molekulare Elektronenzustände gibt, welche mit den π -Elektronen (unter Beachtung der Paulischen Regel) besetzt werden (Aufbauprinzip).

Die HMO-Theorie besteht aus einem topologischen und aus einem energetischen Teil. Topologisch bedeutet dabei, daß in diesem Teil der Theorie nur Begriffe vorkommen, welche die Nachbarschaftsverhältnisse der C-Atome im Molekül betreffen. Die Energien ε_i , welche den durch den Index i numerierten molekularen Elektronenzuständen (MO) zugeordnet sind, errechnen sich nach

$$\varepsilon_i = f(\rho_i) \quad (a)$$

aus den sogenannten Hückelschen Zahlen ρ_i der Zustände mit Hilfe einer für alle π -Elektronensysteme gleichen charakteristischen Funktion f . Die Hückelschen Zahlen sind die Wurzeln der algebraischen Gleichung

$$|t_{jk} - \delta_{jk}\varphi| = 0 \quad (b)$$

Links steht eine Determinante, welche so viele Zeilen und Spalten besitzt, als π -Elektronensysteme gleichen charakteristischen Funktion f . Die Hückelschen Zahlen sind die Wurzeln der algebraischen Gleichung

Links steht eine Determinante, welche so viele Zeilen und Spalten besitzt, als π -Elektronen tragende C-Atome im Molekül vorhanden sind. Man denke sich diese Atome willkürlich aber fest durch j und k numeriert. Es ist $\delta_{jk} = 1$, wenn $j = k$ ist. Sonst ist $\delta_{jk} = 0$. Außerdem ist $t_{jk} = 0$, wenn $j = k$ ist. Es ist $t_{jk} = 1$, wenn das j -te und das k -te Atom Nachbarn sind. Wenn das j -te und das k -te Atom weiter entfernt sind, ist $t_{jk} = 0$.

Für Benzol lautet die Gleichung (b)

$$\begin{vmatrix} \rho & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & \rho & 1 & \cdots \\ \cdots & 1 & \rho & 1 \\ \cdots & \cdots & 1 & \rho \\ 1 & \cdots & 1 & \rho \end{vmatrix} = 0$$

[6] *E. Hückel*, Z. Physik 60, 423 (1930); 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932).

[7] *F. Hund*, Z. Physik 51, 759 (1928); 63, 719 (1929).

oder nach Ausführung der Determinante:

$$\rho^6 - 6\rho^4 + 9\rho^2 - 4 = 0 \quad (c)$$

Sie hat die Wurzeln

$$\begin{array}{ll} \rho_1 = 2 & \rho_4 = -1 \\ \rho_2 = 1 & \rho_5 = -1 \\ \rho_3 = 1 & \rho_6 = -2 \end{array} \quad (d)$$

Nach Gleichung (a) fallen also die Zustände 2 und 3 sowie die Zustände 4 und 5 energetisch zusammen.

Die charakteristische Funktion f ist von *Hückel* zu

$$\varepsilon = \alpha - \rho\beta \quad (e)$$

angegeben worden. Dabei sind α und β zwei Parameter von der Dimension: Energie. Da $\beta > 0$ ist, liegen Zustände mit positivem (negativem) ρ energetisch tief (hoch). Die Hückelsche charakteristische Funktion wird grafisch durch eine Gerade mit negativer Steigung dargestellt (Abb. 1).

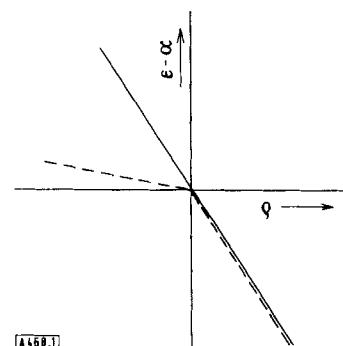


Abb. 1. Graphische Darstellung der Hückelschen Funktion $\varepsilon = \alpha - \rho\beta$. Ausgezogene Gerade: berechnet. Gestrichelte Kurve: Auf Grund theoretischer Betrachtungen [8] wahrscheinlicher Verlauf.

Nach Gleichung (c) und (d) ergibt sich das in Abbildung 2a dargestellte System der Energien der molekularen Elektronenzustände. In dem Schema ist gleichzeitig angegeben, wie die sechs π -Elektronen im Grundzustand des Moleküls auf die molekularen Elektronenzustände verteilt sind. Wenn man das Schema mit dem analogen Schema etwa für das Neonatom (Abb. 2b) vergleicht, stellt man fest, daß das Benzolmolekül wie Edelgasatome eine „abgeschlossene Elektronenschale“ besitzt.

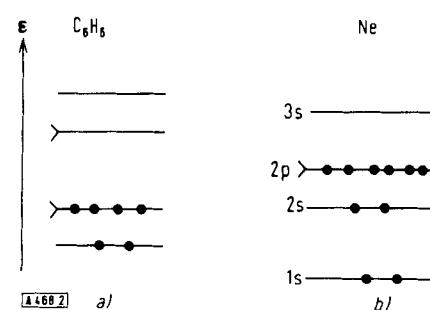


Abb. 2. Energien (ε) der molekularen Elektronenzustände (a) im Benzol und (b) im Neonatom (schematisch). Die Punkte geben die Elektronenverteilung im Grundzustand wieder.

Damit hängt es dann zusammen, daß zu dem für eine Additionsreaktion notwendigen „Aufbrechen“ des π -Elektronensystems ein besonders großer Energiebetrag notwendig wäre. Der aromatische Charakter des Benzols findet so zwangsläufig eine Erklärung.

Da die Hückelsche Theorie aus einem topologischen und aus einem energetischen Teil besteht, und da die wichtigen, d. h. die qualitativen, Aussagen der Theorie praktisch allein durch die topologischen Hückelschen Zahlen ρ_i bestimmt sind, kann man den energetischen Teil der Theorie, d. h. die charakteristische Funktion f , abändern, ohne die wesentlichen Resultate zu verändern. Theoretische Betrachtungen legen es nahe, für f den in Abbildung 1 gestrichelt eingezeichneten Verlauf für zutreffender zu halten [8]. Auf diese Weise gelingt es, wei-

tere Beobachtungen – wie das Scheibesche Phänomen [9] – im Rahmen der von *Hückel* begründeten Einelektronentheorie der π -Elektronensysteme zu beschreiben.

Die Entwicklung der Benzoltheorie von *Kekulé* bis *Hückel* ist ein erregendes Stück Chemiegeschichte. Es ist charakterisiert durch ein inniges Zusammenwirken von chemischer Experimentierkunst und mechanistischer Betrachtungsweise.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [A 468]

[8] *H. Hartmann*, Z. Naturforsch. 15a, 993 (1960); *E. Ruch*, ibid. 16a, 808 (1961); *H. Hartmann*, Adv. chem. Physics 5, 1 (1963).

[9] Als Scheibesch'sches Phänomen bezeichnet man die Erscheinung, daß die Differenz von Ionisierungs- und erster Anregungsenergie für viele aromatische Kohlenwasserstoffe eine stoffunabhängige Konstante ist.

1.2-Dehydrobenzol [*]

VON PROF. DR. G. WITTIG

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Die Entwicklungslinien der Methodik zur Darstellung von Dehydrobenzol werden umrissen. – Dehydrobenzol zeigt Bereitschaft zur Addition nucleophiler wie elektrophiler Partner. Darüberhinaus erweist sich die Diels-Alder-Addition an Diene als wertvolles Syntheseprinzip. Daß tatsächlich Dehydrobenzol in Lösung auftritt, wurde für polare Additionen an ^{14}C -markierten oder geeignet substituierten Aromaten nachgewiesen, für die Diels-Alder-Reaktion gelang dies auf der Basis konkurrierender Additionen. Die bei beiden Reaktionstypen beobachtete Selektivität des Dehydrobenzols kann nicht wesentlich durch Solvatation hervorgerufen sein, da neuerdings das Auftreten von Dehydrobenzol in der Gasphase gesichert wurde, wobei es ähnliche Reaktionen wie in Lösung eingeht.

I. Einleitung

August *Kekulé* schrieb im ersten Band seines 1861 erschienenen Lehrbuches „Organische Chemie“ [1]: „Die Chemie, auf ihrem jetzigen Stand, hat außer dem Gesetz der constanten und der multiplen Proportionen . . . noch keine Gesetze mit Sicherheit ermittelt. Über die Ursache der Verschiedenheit der Elemente; über die Natur der Kraft, die die chemischen Verbindungen veranlaßt; über die Gesetze, welche die chemischen Metamorphosen beherrschen u.s.f. haben wir keinerlei exacte Kenntnis. Von einer eigentlichen *Theorie* kann also bis jetzt in der Chemie nicht die Rede sein. Alle s.g. theoretischen Betrachtungen sind nur *Wahrscheinlichkeits- und Zweckmäßigkeitsschätzungen*. Aus einer großen Zahl von Tatsachen abgeleitet, bei Anwendung auf andere passend gefunden, sind sie vorerst als ein der Wahrheit sich näherrnder Ausdruck, aber deshalb nicht als erkannte Wahrheit zu betrachten.“

Man gewinnt daraus den Eindruck, daß die Chemie vor 100 Jahren einem Bauplatz glich, auf dem sich zuge-

hauene Steine türmten, die der noch fehlende Architekt zu einem Gebäude zusammenfügen sollte. *Kekulé* war der Baumeister, der mit seiner im gleichen Buch dargelegten Strukturlehre das Ziel setzte, „eine Anschauungsweise aufzusuchen, welche sich einer möglichst großen Zahl von Tatsachen in möglichst ungezwungener Weise anpaßt, welche die chemischen Vorgänge in möglichst einfacher und umfassender Weise darstellt und von ihnen, wenn auch keine Erklärung, doch wenigstens eine einigermaßen klare Vorstellung gibt.“

Die von *Kekulé* zunächst aus dem denkökonomischen Prinzip heraus gestaltete Strukturlehre, die einige Jahre später die Benzolstruktur einschloß, hat entscheidend zu der raschen Entwicklung der organischen Chemie beigetragen. Ihrer Bedeutung ebenbürtig ist im Bereich der anorganischen Chemie die Komplexlehre *Alfred Werners*, die eine verwirrende Fülle experimenteller Beobachtungen zu einer gemeinsamen und damals kühnen Vorstellungsbasis zusammenführte. Beide Konzeptionen haben sich aus dem ursprünglichen Stadium des „Als ob“ zu festgefügten Theorien verdichtet, die in der Folgezeit wohl verfeinert und vertieft, aber nicht umgestoßen werden konnten, und die in wechselseitiger Befruchtung das gemeinsame Arbeitsfeld der organischen und anorganischen Chemie, wie wir es heute sehen, erschließen halfen.

Es ist nicht meine Aufgabe, die Auswirkungen der von *Kekulé* 1865 konzipierten Benzolstruktur auf die Entwicklung der Chemie der Aromaten zu verfolgen. Mein

[*] Nach einem Vortrag anlässlich der Kekulé-Feier am 15. September 1965 in Bonn.

[1] A. *Kekulé*: Organische Chemie. Verlag Friedrich Enke, Erlangen 1861, S. 95.