

Endlich wurde auch noch versucht, ob Allylen sich direct zu Trimethylbenzol bzw. zu einem Gemische von Trimethylbenzolen condensirt. Das Gas wurde aus Propylen dibromid und alkoholischem Kali erhalten, in Gasometern aufgefangen und durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes erhitztes Rohr geleitet. Hierbei wurden trotz Wechselns der Temperatur nur kohlige Producte erhalten. Hierzu sei jedoch bemerkt, dass auch Acetylengas, aus Calciumcarbid dargestellt, verhältnissmässig sehr wenig Benzol, wohl aber viel höher condensirte, bzw. kohlige Umwandlungsproducte lieferte.

Die Thatsache, dass Phoron nach den älteren Arbeiten von Gerhardt, Liés Bodart, Fittig u. a. die soeben von Kerp¹⁾ bestätigt worden sind, bei der Condensation neben wenig Mesitylen vorwiegend Pseudocumol liefert, kann solange nicht in Beziehung zu der hier behandelten Condensation des Acetons gebracht werden, als die Constitution des Phorons noch nicht sicher bestimmt worden ist.

169. A. Hantzsch: Zur Synthese und Constitution des Benzols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 21. März.)

Der in der vorangehenden Arbeit des Hrn. A. Lucas enthaltene Nachweis, dass durch Condensation des Acetons von den drei Trimethylbenzolen nicht nur das symmetrische, sondern auch das benachbarte, dagegen nicht das asymmetrische Isomere entsteht, ist mit Rücksicht auf die Deutung der ältesten und einfachsten Benzolsynthesen nicht ohne Interesse.

Die Condensation des Acetons als solchen lässt sich bekanntlich nur auf eine einzige Art formuliren, wobei als einziges Product symmetrisches Trimethylbenzol hervorgeht.

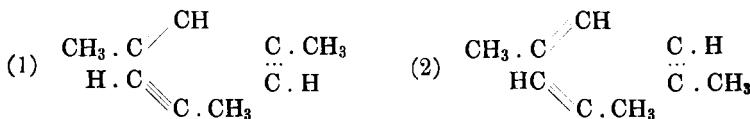
Die Bildung einer anderen Trimethylbenzols lässt sich überhaupt nicht vom Aceton ausgehend formuliren. Hierdurch wird also zunächst die vielfach verbreitete Fittig'sche Annahme²⁾ bestätigt, dass sich nicht das Aceton als solches condensirt, sondern dass wohl das aus ihm durch Wasseraustritt hervorgegangene Allylen sich spontan polymerisirt — um so mehr, als unter dieser Voraussetzung die Bildung der zwei Trimethylbenzole unter einer ganz bestimmten Annahme erklärt und formulirt werden kann.

¹⁾ Am. Chem. 290, 123.

²⁾ Diese Berichte 8, 18.

Für die Polymerisation der acetylenartigen Körper (also auch des Allylens) ist nämlich ausser der bisher allgemein üblichen Auffassung des Vorgangs, noch eine zweite, anscheinend aber noch niemals berücksichtigte Möglichkeit vorhanden.

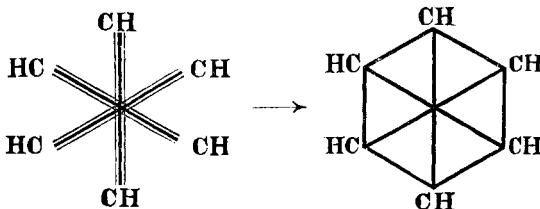
Nach der allbekannten Formulirung soll der Benzolring durch peripherische Aneinanderlagerung der drei Acetylenmolekülen und in der Weise geschlossen werden, dass jedes Kohlenstoffatom nur mit einem einzigen anderen sich neu verbindet. Hier-nach könnte allerdings aus Allylen nicht nur symmetrisches, sondern auch noch ein zweites Trimethylbenzol entstehen — aber gerade nicht das wirklich beobachtete vicinale, sondern das nicht beobachtete, asymmetrische Isomere. Dies wird aus den folgenden Andeutungen ersichtlich, wobei (1) die asymmetrische, (2) die weniger symmetrische Aneinanderlagerung bedeutet, welch' letztere zum Pseudocumol führen würde:



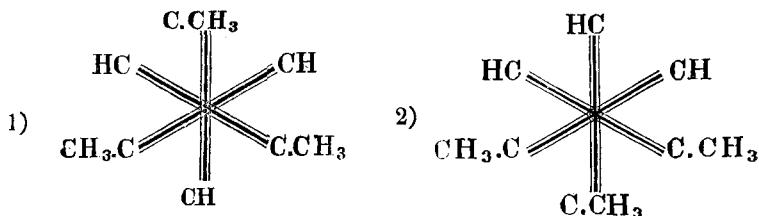
Es ist aber noch eine von der bisherigen prinzipiell verschiedene Art der Polymerisation denkbar:

Der Benzolring könnte ebenso gut durch centrale Ineinanderlagerung der drei Acetylenmolekülen und in der Weise geschlossen werden, dass jedes Kohlenstoffatom mit zwei anderen sich verbindet.

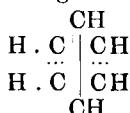
Für diesen zweiten Fall würde sich die Bildung von Benzol aus Acetylen folgendermaassen darstellen:



Ein monosubstituirtes Acetylen, z. B. Allylen, könnte sich nun nach dieser Auffassung in zweierlei Weise condensiren: die 3 Moleküle können sich erstens vollkommen symmetrisch ineinander lagern; das Polymerisationsproduct ist symmetrisches Trimethylbenzol (Formel 1); sie können sich aber noch in einer weniger symmetrischen, also wohl auch weniger begünstigten Lagerung polymerisiren, und müssen unter diesen Umständen vicinale Trimethylbenzol liefern — was auch ohne weitere Ausführung aus der Darstellung (2) ersichtlich ist.



Ein dritter und letzter Fall wäre allerdings auch noch zu discutiren: nämlich eine gemischt centrale und peripherische Condensation, welche für das Acetylen sich folgendermaassen andeuten lässt:



Dieser dritte Fall würde aber, was nicht weiter ausgeführt werde, beim Allylen die Bildung aller drei Trimethylbenzole ergeben; er kommt also, als den Thatsachen widersprechend, nicht in Betracht. Wohl aber entspricht denselben der zweite Fall und nur dieser. Denn nur durch ihn erklärt sich die gleichzeitige Bildung von Mesitylen und von Hemimellithol; ja auch der Umstand, dass das letztere, weil einer weniger begünstigten Aneinanderlagerung entsprungen, deshalb quantitativ zurücktritt.

Ich glaube also, dass die Polymerisation der Acetylen-derivate zu Benzolderivaten durch centrale Ineinanderlagerung und peripherische Ringschliessung erfolgt.

Dass man damit nur auf die centrische, oder richtiger, auf die Diagonalformel des Benzols geführt wird, ergiebt sich daraus von selbst. Ebenso könnte man unter der noch ziemlich allgemein herrschenden Annahme besonderer Valenzeinheiten als gerichteter Einzelkräfte aus dieser Synthese wohl einen den bisherigen mindestens gleichwertigen Beweis für diese Formel ableiten, da man durch die Kekulé'sche Formel zu der wohl kaum statthaften Annahme gedrängt würde, dass z. B. bei der Entstehung des vicinalen Trimethylbenzols die Kohlenstoffkette des ursprünglichen Acetons (oder Allylens) völlig zerreißen müsste. Für die Gegner der obigen Auffassung der Valenz (zu welchen ich selbst gehöre) nimmt das Problem der Constitution des Benzols überhaupt eine andere Gestalt an; aber auch in diesem Falle wird die besonders durch A. v. Baeyer aus den Hydrirungsproducten des Benzols sich ergebende intensive Beziehung zwischen den zwei Parakohlenstoffatomen umgekehrt, d. i. durch Synthese bestätigt.