

75. C. Graebe: Ueber die Stereochemie des Benzols.

(Eingegangen am 11. Januar 1902.)

Im Laufe des letzten Jahres ist in drei Publicationen von neuem die räumliche Lage der Atome im Benzol besprochen worden und zwar haben drei verschiedene Auffassungen ihre Vertreter gefunden. In den 1901 erschienenen *comptes rendus de l'Association Française pour l'avancement des Sciences* (session de 1900, 480) hat sich Chicanard für diejenige Configuration ausgesprochen, welche der Figur I entspricht. Erlenmeyer¹⁾ junior erklärte das Modell II für das Beste und Thiele²⁾ vertritt die Ansicht, dass, wenn man das Benzol zur Zeit durch ein Modell versinnbildlichen will, dasjenige von Sachse um geeignetsten sein dürfte. Diesem entspricht Figur III.

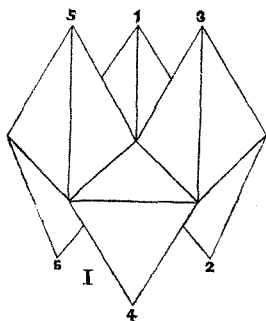


Fig. I.

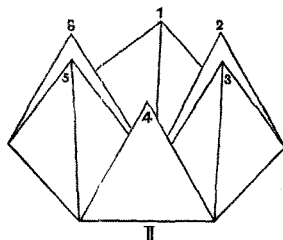


Fig. II.

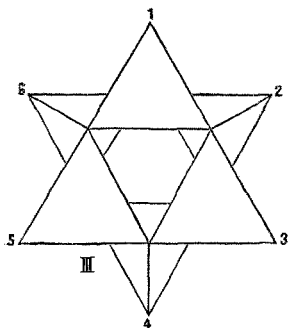


Fig. III.

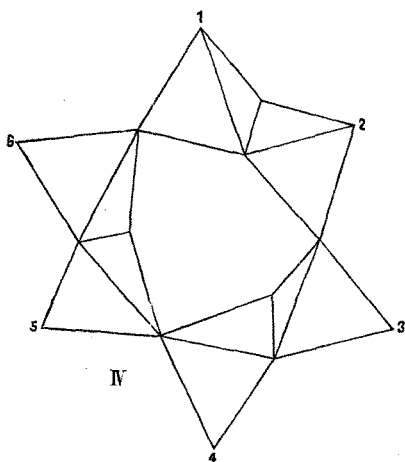


Fig. IV.

¹⁾ Ann. d. Chem. 316, 57 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 319, 136 [1901].

Die Configuration I befindet sich unter denjenigen, welche Marsh¹⁾ zur Erklärung der centrischen Benzolformel entwickelt hat; sie fand dann einen Vertreter in Vaubel²⁾. Das Modell II wurde gleichzeitig von v. Baeyer³⁾ und Marsh und dann zwei Jahre später von Loschmidt⁴⁾ befürwortet, doch von Ersterem später wieder fallen gelassen. In den betreffenden Abhandlungen, sowie in den oben erwähnten neueren sind diese Configurationen durch geometrische Zeichnungen veranschaulicht. Ich habe für dieselben sowie für die beiden anderen perspectivische Ansichten gewählt. Die Abhandlung von Sachse⁵⁾ datirt wie diejenigen von Baeyer und Marsh aus dem Jahre 1888. Sachse hat keine Zeichnung gegeben, da dieselben seiner Ansicht nach zu complicirt ausfallen, er empfiehlt dem Leser in folgender Art ein Modell anzufertigen: Aus einem Oktaëdermodell aus Carton entfernt man zwei parallel liegende Dreiecke und befestigt auf jedem der sechs übrigen Dreiecke ein reguläres Tetraëder, so dass die Ersteren die Grundflächen der Tetraëder bilden. In Figur III liegen die aus dem Oktaëder entfernten Dreiecke in derselben Ebene wie die Zeichnung; die drei nicht sichtbaren Flächen der Tetraëder 1, 3 und 5 sind genau so nach unten gerichtet wie die drei zum Theil sichtbaren Flächen der Kohlenstoffe 2, 4 und 6 nach oben. Wenn auch die Zeichnung das Modell nicht ersetzen kann, so dürfte sie doch genügen, um die Schlussfolgerungen, welche die Meta-Stellung betreffen, zu veranschaulichen.

Wesentlich durch eine Correspondenz mit Herrn Chicandard veranlasst, habe ich mich im vergangenen Jahre gleichfalls mit dieser Frage beschäftigt und bin zur Ansicht gelangt, dass keines der Modelle I, II und III den Thatsachen so gut Rechnung trägt, wie die Configuration IV, welche genau der Kekulé'schen Constitutionsformel entspricht.

Vor diesem haben die Configurationen I, II und III freilich den Vorzug, dass aus denselben keine Verschiedenheit zwischen den Stellungen 1—2 und 1—6 hervortritt. Ferner hat die Configuration I noch den Vorzug, dass sie der Aehnlichkeit zwischen *o*- und *p*-Derivaten im Gegensatz zu dem *m*-Derivaten Rechnung trägt, was zuerst von Marsh und dann besonders von Vaubel und Chicandard betont worden ist. Gegen die Modelle I, II und III sprechen aber eine Reihe wichtiger Gründe und zwar in höherem Maasse gegen I und II als gegen III. Im Folgenden führe ich nur die Thatsachen an, welche mir am wesentlichsten erscheinen.

¹⁾ Phil. Mag. 26, 426 [1888].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 44, 137 [1891] und Stereochemische Forschungen [1898].

³⁾ Ann. d. Chem. 245, 123 [1888].

⁴⁾ Monatshefte 11, 28 [1890].

⁵⁾ Diese Berichte 21, 2530 [1888].

Gründe gegen Configuration I.

1. Nach Modell I sollte Isophtalsäure leichter als Phtalsäure ein Anhydrid geben. Die von Vaubel über diesen Punkt gegebenen Erklärungen halte ich nicht für stichhaltig.

2. Ebenso gut wie Brenzcatechin sollte auch Resorcin in Methylen- und Aethylen-Aether oder in ein Carbonat übergehen können. Hiergegen sprechen aber alle Beobachtungen. Die von Birnbaum und Lurie aus Resorcin und Chlorkohlenoxyd erhaltene Verbindung entspricht, den Eigenschaften nach, einem hochmolekularen Farbstoff.

3. Nach Modell I sollte es möglich sein, zwei in *m*-Stellung befindliche Wasserstoffe durch ein Atom Sauerstoff oder ein Atom eines anderen mehrwerthigen Elements zu ersetzen, was sich bekanntlich nie hat realisiren lassen.

4. Von den Naphtalindicarbonsäuren sollten ausser 1—2 und 2—3 auch die Säuren 1—3, 1—5 und 1—7 Anhydride bilden. Dagegen wäre dies für die Naphtalsäure nicht möglich. In der von Vaubel für Naphtalin gegebenen Zeichnung steht freilich 5 da, wo Chicandard 8 setzt; ich halte diese letztere Numerirung für die allein richtige.

5. Acenaphten lässt sich mit Modell I nicht veranschaulichen. Nach Chicandard ist die Entfernung der Tetraëderecken in Peristellung 2,223-mal so gross als eine Tetraëderkante, auch liegen sie auf entgegengesetzten Seiten der Kohlenstoffatome.

6. Fluoren, Carbazol und Biphenylenoxyd erscheinen nach Modell I vollkommen unmöglich, wenn man nicht eine andere Constitution wie die allgemein adoptirte, annehmen will.

Gründe gegen Modell II.

1. Dasselbe erklärt nicht, warum nur die Phtalsäure ein Anhydrid bildet, worauf auch kürzlich Thiele hingewiesen hat. Alle drei Dicarbonsäuren des Benzols würden in Anhydride übergehen können.

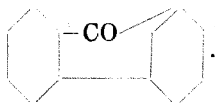
2. Resorcin und Hydrochinon müssten Methylenäther und Carnate liefern, was ebenfalls Thiele schon hervorhob.

3. Auch sollten die Dioxybenzole und vor allem Hydrochinon in Phenylenoxyd übergehen können.

4. Marsh hat schon darauf hingewiesen, dass, nach diesem Modell, Benzolderivate, welche zwei ungleiche Substituenten enthalten, in zwei Configurationen auftreten müssen, erklärt aber das Unbekanntsein activer Benzolderivate durch zu schwierige Trennung der im entgegengesetzten Sinne activen Configurationen. Diese Erklärung lässt sich aber wohl jetzt nicht mehr aufrecht erhalten.

5. Ganz unsymmetrisch wird die Formel des Naphtalins. Entfernt man aus zwei Benzolmodellen je zwei Kohlenstoffe und versucht man, entsprechend der von Erlenmeyer gegebenen Zeichnung, die beiden, aus vier Atomen Kohlenstoff bestehenden Gruppen mit zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen zu vereinigen, so ist dies nur möglich, wenn die beiden Gruppen so verbogen werden, dass sie sich nicht mehr in einer Ebene befinden.

6. Ausser den Verbindungen vom Fluorentypus, in denen das Methylen, Imid u. s. w. die Wasserstoffe 2 und 2¹ im Biphenyl ersetzen, müssten eine ganze Reihe von Isomeren existiren können und vor allem Derivate 2—3¹, z. B. ein Fluorenon:



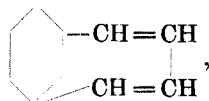
Im hiesigen Laboratorium ist nun, gelegentlich einer Arbeit über die 3—3¹-Biphenyldicarbonsäure vergeblich versucht worden, dieselbe in eine Fluorenoncarbonsäure zu verwandeln, was bei der Diphensäure so leicht möglich ist. Auch dies spricht gegen Modell II.

Gründe gegen Modell III.

1. Nach dem Modell von Sachse sollte Isophtalsäure ebenso leicht wie Phtalsäure ein Anhydrid bilden. Die Entfernung der Tetraëderecken 1 und 3 entspricht genau der doppelten Länge eines Tetraëders, die beiden Carboxyle würden daher ebenso gut wie diejenigen der Bernsteinsäure unter Wasserverlust zu einem Ring zusammentreten können.

2. Aus demselben Grund sollten sich auch Methylen- und Aethylen-Aether des Resorcins bilden können.

3. Ausser Naphtalin wäre ein isomerer Kohlenwasserstoff,



sowie ähnliche Sauerstoff oder Stickstoff enthaltende Ringe möglich, in denen ein siebengliedriger Ring wie im Anhydrid und Imid der Diphensäure vorhanden wäre.

4. Nach der dem Modell III entsprechenden Configuration des Naphtalins würde es, wie Sachse hervorhebt, möglich sein, zwei Wasserstoffe in Peristellung durch ein Atom eines mehrwerthigen Elements zu ersetzen. Es ist dies bisher aber nie gelungen. Während das 2—2¹-Dioxybiphenyl nach den Beobachtungen von Krämer und Weissgerber leicht in Biphenylenoxyd übergeht, war es bisher nicht möglich, ein Naphtylenoxyd aus 1—8, Dioxynaphtalin darzu-

stellen. Ich habe einige Versuche in dieser Richtung angestellt, ohne es erhalten zu können. Auch habe ich früher schon darauf hingewiesen, dass das Verhalten des Acenaphtenchinons¹⁾ gegen Alkalien dafür spricht, dass ein Atom Kohlenstoff nicht in die Stellung 1—8 eintreten kann. Acenaphtenchinon würde sonst wie Phenanthrenchinon der Benzilsäurebildung entsprechend verwandelt werden.

5. Nach dem Sachse'schen Modell sind Fluorene 1—3¹ und 3—3¹ möglich.

Gründe für und gegen Modell IV.

Das Modell IV erklärt in befriedigender Weise die Thatsachen, welche mit den anderen Modellen nicht in Einklang stehen:

1. Dass Phtalsäure, aber nicht die Isomeren, ein Anhydrid bildet.
2. Dass Brenzcatechin, aber weder Hydrochinon noch Resorcin, in Methylenäther und Carbonat übergeht.
3. Dass es nie gelungen ist, zwei Wasserstoffe des Benzols durch ein Atom zu ersetzen.
4. Dass nur ein Naphtalin, ein Fluoren u. s. w. bekannt ist. Die Formeln aller dieser höheren Kohlenwasserstoffe sind vollkommen symmetrisch.
5. Dass ein 1.8-Naphtylenoxyd oder ein ähnliches Derivat nicht erhalten wurde.

Als Einwand gegen diese räumliche Gruppierung bleibt nur derjenige übrig, der wiederholt gegen die Kekulé'sche Constitutionsformel geltend gemacht wurde, also die viel discutirte Frage über die 1.2- und 1.6-Stellung. Die Kekulé'sche Oscillationstheorie, welche in neuerer Zeit von Knorr vertreten wurde, scheint mir zur Erklärung der Thatsache, dass zwischen 1.2- und 1.6-Derivaten keine Verschiedenheiten gefunden wurden, nicht nothwendig. Ich halte es für wahrscheinlicher, dass je nach der Natur der Substituenten jedes Ortho-Derivat eine ganz bestimmte Structur hat und zwar entweder nach Formel 1 oder nach Formel 2.



Sollte bei der Bildung eines Körpers, dem die Formel 1 entspricht, sich zuerst die Atomlagerung 2 bilden, so würden sich die doppelten Bindungen umlagern und umgekehrt, wenn für eine Verbindung 2 zuerst die Configuration 1 entsteht. Berücksichtigt man, dass beim Uebergang vieler labiler Modificationen in stabile ausser dem Wechsel der Bindungen noch eine Wanderung des Wasserstoffs erfolgt und trotzdem diese Umlagerungen sich meist leicht vollziehen, so erscheint

¹⁾ Diese Berichte 25, 655 [1892].

es durchaus wahrscheinlich, dass Umwandlungen, die nur auf der Verschiebung doppelter Bindungen beruhen und von keiner Atomwanderung begleitet sind, noch viel leichter eintreten müssen.

Alle diese Gründe sprechen, meiner Ansicht nach, dafür, dass nur eine einzige von allen Configurationen des Benzols den That-sachen in befriedigender Weise Rechnung trägt, und dies ist diejenige, welche dem Modell IV entspricht, also der Kekulé'schen Con-stitutionsformel genau nachgebildet ist.

76. K. A. Hofmann und F. Zerban: Ueber radioactives Thor.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Januar 1902.)

Nach den Versuchen von G. C. Schmidt¹⁾ besitzen Thorpräparate die Eigenschaft der Radioactivität. Ausgedehnte Untersuchungen darüber hat Rutherford angestellt²⁾, und dann hat Debiérne³⁾ aus Pechblende einen äusserst stark radioactiven Stoff abgeschieden, der sich in chemischer Beziehung wie Thor verhielt. Da nun der Pechblende das thorreiche Mineral Bröggerit nahesteht, so war zu vermuthen, dass aus diesem actives Thor in grösserer Menge erhalten werden könne als dies bei Verwendung von Pechblende möglich war. In der That fanden K. A. Hofmann und E. Strauss⁴⁾, dass die nach den geläufigen Verfahren aus dem Bröggerit isolirte Thorerde gegen die photographische Platte starke Wirkung äussert. Auch das Thor aus Cleveit und Samarskit zeigte sich radioactiv.

Wir haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt und gefunden, dass die Wirksamkeit der Thorpräparate aus den genannten Mineralien sich wesentlich steigern lässt durch fractionirte Fällung mit concentrirter Kaliumsulfatlösung, mit Kaliumchromat, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat, wobei die Activität sich in den am leichtesten fällbaren Theilen anhäuft.

Bei der Behandlung mit Ammoniumcarbonat dagegen ging der wirksame Stoff in die leichter löslichen Fractionen über. Wir hofften, so durch consequente Fractionirung die radioactive Substanz isoliren zu

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 65, 141 ff.; vgl. auch Dorn, Abh. d. Naturforsch. Gesellschaft zu Halle 1900.

²⁾ Phil. Mag. (5) 49, 1—14 u. 161—192. Phys. Zeitschr. 2, 429. Canada Trans. (2) 5, 9—12.

³⁾ Compt. rend. 130, 906—908. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 3126 ff. [1900].