

erstarrt. Man erwärmt einige Zeit mit heißem Wasser und saugt nach dem Abkühlen die Krystallmasse ab: 19 g.

Für die Analyse wurde zweimal aus der 40—50-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert.

0.1576 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.3560 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄ (196.15). Ber. C 61.17, H 6.17.

Gef. » 61.62, » 6.26.

Das Äthoxy-resacetophenon schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 136—137° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus heißem Wasser scheidet es sich beim Abkühlen zunächst als Emulsion ab, die sich sehr bald in schöne, glänzende Prismen verwandelt. Sie enthalten Krystallwasser, das sie beim Stehen an der Luft verlieren. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther in der Kälte, leicht in heißem Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, bordeauxrote Färbung.

Diäthyläther des ω-Äthoxy-resacetophenons.

1 g des Äthoxy-resacetophenons wurde durch Erwärmen seiner Lösung in verdünnter Kalilauge mit Diäthylsulfat in das Diäthylderivat übergeführt. Unverändertes Äthoxy-resacetophenon und Monoäthylverbindung trennte man durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Lauge ab; ihre Trennung von einander wurde nicht versucht. Das Triäthylfisetol fällt aus verdünntem Alkohol erst ölig aus, erstarrt dann zu schmalen, prismatischen Krystallen. Aus Ligroin erhält man Büschel von derben Prismen mit schräg abgeschnittenen Endflächen. Sie besitzen den von Herzig für das aus Fisetin gewonnene »Äthyl-fisetol« angegebenen Schmelzpunkt von 66°.

Dimethylderivat. Es bildet sich bei der Behandlung des Äthoxyresacetophenons mit Lauge und Dimethylsulfat zunächst ein Öl, das beim Stehen über Nacht zu langen Krystallen erstarrt. Aus Ligroin erhält man Drusen von kleinen, unregelmäßigen Platten. Schmp. 56—57° nach vorheriger schwacher Sinterung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich.

106. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem.

(Eingegangen am 11. März 1919.)

Vor kurzem hat H. Pauly eine übersichtliche Studie »Über den derzeitigen Stand des Benzol-Problems« veröffentlicht¹⁾. Inzwischen hat Vorländer²⁾ eine weitere Theorie des Benzols unter der An-

¹⁾ J. pr. [2] 98, 106 [1918]. ²⁾ B. 52, 274 [1919].

nahme von ausdrücklich nicht näher präzisierten, positiv-negativen Gegensätzen bzw. Spannungen entwickelt¹⁾. Ich glaube, man wird danach zugeben müssen, daß trotz der wertvollen Erweiterungen, welche die Valenztheorie seit Kekulé erfahren hat, doch die Frage nach dem Atomaufbau des Benzols seitdem der Lösung nicht viel näher gekommen ist. Zu einem befriedigenden Symbol für die Atomstruktur im Benzol wird man auch meines Erachtens nicht gelangen, solange man die Tatsache ausschaltet, daß sich die Atome im Molekül dauernd in Bewegung befinden. Daß solche Bewegungen vorhanden sind, beweist die Thermodynamik wie die Molekularphysik. Am einfachsten hat sich wohl A. Werner damit abzufinden versucht, indem er meinte, sie durch Annahme einer Kugelgestalt der Atome für die Chemie ausschalten zu können²⁾. Eine wirkliche Lösung scheint mir dies jedoch nicht zu sein. Daß die meisten theoretischen Chemiker eine Scheu vor Symbolen mit beweglichen Atomen haben, ist begreiflich, da solche mit den Valenzstrich-Bildern nicht leicht zu vereinbaren und stereochemisch noch schwerer zu versinnbildlichen sind.

Eine scheinbare Stütze erhielten die gebräuchlichen starren Symbole durch das Bohrsche Modell des Wasserstoffmoleküls³⁾. Dies Modell, das sich auf die Vorarbeiten von Thomson und besonders von Rutherford stützt, setzt sich bekanntlich zusammen aus zwei mit elektropositiver Elementarladung versehenen Kernen von der Größenordnung $1.7 \cdot 10^{-13}$ cm, die in festem Abstand von $1.746 \cdot 10^{-8}$ cm stehen, und aus zwei Elektronen, die sich beide auf einer zur Verbindungsachse der Kerne senkrecht stehenden Kreisbahn vom Radius $0.504 \cdot 10^{-8}$ cm, deren Zentrum in der Mitte der Achse der Kerne liegt, mit der Frequenz $4.3 \cdot 10^{14}$ sek⁻¹ bewegen. Mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden der Mechanik, nur unter der Annahme, daß das Winkelmoment der Elektronen eine, von der Planckschen Konstanten h abhängige Größe ist, und daß die potentielle Energie des Systems doppelt so groß ist als die kinetische, ergibt sich eine völlig zufriedenstellende Berechnung der Stabilität, und es läßt sich insbesondere das Linienspektrum und allgemein die Rydbergsche Zahl berechnen. Auch die von Debye (1915) auf Grund des Modells berechnete Dispersion des Wasserstoffs steht mit der Erfahrung in Einklang. Verleihen diese Ergebnisse dem Bohrschen H-H-Modell einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, so ergeben sich doch bei Ele-

¹⁾ B. 52, 264 [1919].

²⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie, S. 83 [1913].

³⁾ On the constitution of atoms and molecules, Phil. Mag. 1913, 863.

menten, deren Kerne aus mehreren Elementarladungen bestehen, wachsende Schwierigkeiten. Über das Kohlenstoff-Atom sagt Bohr Folgendes¹⁾:

»In Vorstehendem haben wir nur Systeme in Betracht gezogen, die eine Symmetrieachse besitzen und in denen die Elektronen sich in Kreisen bewegen. In Systemen wie das CH_4 -Molekül können wir keine Symmetrieachse annehmen und müssen daher auch auf die Theorie exakter Kreisbewegungen verzichten. Die Konfiguration des Moleküls, welche in diesem Falle durch die Theorie angezeigt ist, wird durch den regulären Tetraeder-Typus bestimmt: in der Mitte der Kern des Kohlenstoff-Atoms, umgeben von einem sehr kleinen Ring von 2 Elektronen, und je ein Wasserstoff-Atom an den 4 Ecken. Die chemischen Bindungen bestehen dann aus 4 Bahnen, in denen je 2 Elektronen um die vom Mittelpunkt nach den Ecken gerichteten Achsen kreisen.«

Zur näheren Beschreibung dieses C-Modells sei bemerkt, daß die Größe des Kernhalbmessers wahrscheinlich zwischen dem für den H- und He-Kern von Darwin²⁾ als Höchstwert gefundenen Betrag von $1.710 \cdot 10^{-13}$ cm und dem für Au von Rutherford³⁾ gefundenen Wert $3.10 \cdot 10^{-12}$ cm liegt. Die Entfernung zweier C-Atome im Diamant beträgt $1.53 \cdot 10^{-8}$ cm, ist also etwa 50000-mal größer als der Kern.

Die von Bohr angenommene Richtung der Valenzen nach den Achsen des regulären Tetraeders kann nach den Beobachtungen über das Atomgitter im Diamant⁴⁾ als bewiesen gelten. Die Annahme jedoch, daß die Elektronenbahnen die Rolle der Valenzen übernehmen, ist nach Versuchen von Debye und Scherrer⁵⁾ höchst zweifelhaft. Es gelang nicht, die auf Grund der Annahme solcher Bahnen vorauszu sehenden Reflexionserscheinungen von Röntgen-Strahlen aufzufinden, so daß die Autoren schlossen, »daß im Diamant nach Analogie mit dem H_2 -Modell gebildete Elektronenringe nicht die gegenseitige Bindung der C-Atome bewirken«.

Als bewiesen gelten kann mithin nur die Existenz eines positiv (mit 6e) geladenen Kerns und von 4 gleichartigen Tetraeder-Valenzrichtungen. Das Bohrsche C-Modell versagt übrigens auch, wenn man versucht, eine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung oder gar den Benzolring zu konstruieren. Die Bemühung von Mc Clelland⁶⁾, sich durch Einschiebung von Kreisbahnen »ungesättigter« Elektronen in das Bohrsche Modell zu helfen, um zu einer Äthylen-Formel zu kommen, wird man schwerlich überzeugend finden können.

¹⁾ loc. cit., S. 874.

²⁾ Phil. Mag. 27, 499.

³⁾ Phil. Mag. 27, 488.

⁴⁾ v. Laue, B. 50, 18 [1917]; Bragg, Phil. Mag. 30, 307.

⁵⁾ Atombau, Phys. Zeitschr. 1918, 474.

⁶⁾ The electron Theory in organic chemistry, Phil. Mag. 30, 665.

Ich bin der Meinung, daß es nicht zweckmäßig wäre, wollte man mit dem dringend gewordenen Weiterausbau der organischen Strukturchemie auf die Lösung des Problems dieser feinsten Elektronenstruktur der Atome warten, daß es vielmehr richtiger sei, von den bestehenden Vorstellungen auszugehen und zunächst nur zu untersuchen, ob und in welchen Fällen unsere chemischen und physikalischen Kenntnisse der organischen Körper genügende Unterlagen liefern, um dauernde intramolekulare Atombewegungen zur Erklärung der Erscheinungen mit einigem Erfolge heranziehen zu können. In einer kleinen Schrift, die Anfang 1914 erschien, habe ich auf diese Möglichkeit hingewiesen¹⁾. Meine Absicht, durch systematische Versuche, insbesondere auf dem Gebiete der Verbrennungswärmen und der Absorptionsspektren bei sehr niederen Temperaturen, weiteres Material zu beschaffen, konnte durch die Kriegsereignisse nicht zur Ausführung kommen. Da jedoch die Theorie besonders im Hinblick auf das Benzol-Problem auch in ihrer jetzigen Gestalt zum mindesten heuristischen Wert haben könnte, gebe ich im Folgenden unter systematischer Erweiterung der in der zitierten Monographie erörterten Grundhypothesen einen kurzen Überblick über die hier interessierenden Überlegungen.

Zur Erklärung der Doppelbindung bin ich von der Vorstellung ausgegangen, daß die Verbindung von zwei Atomen durch je 2 Valenzen nicht als eine engere Aneinanderkettung im Sinne von $\text{>C} \diamond \text{C} \text{<}$ anzusehen sei, sondern daß bei der Doppelbindung je 2 Valenzen eines Atoms 2 Valenzen eines Nachbaratoms infolge einer oszillierenden Bewegung der Atomkerne abwechselnd sättigen oder zu sättigen suchen²⁾. Es ist klar, daß hierbei in jedem Falle alternierend freie Valenzen auftreten, und daß der Grad ihrer Wirksamkeit (wie Additionsfähigkeit, Lichtabsorption) von der Amplitude und Frequenz der Schwingung abhängen wird, die wiederum mit der Beweglichkeit des ganzen Moleküls zusammenhängen. Das Zustandekommen der Oszillation kann man sich vorstellen als Folge der kombinierten Abstoßung der positiven Kerne und der Anziehungskraft der Valenzen. Seien in der schematischen Fig. 1 k und k' zwei Kerne, a und b , bzw. a' und b' je zwei Valenzrichtungen, die alle in einer Ebene liegen,

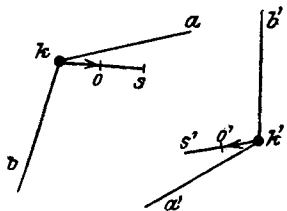


Fig. 1

¹⁾ Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Vieweg 1914-

²⁾ Eine Oszillationstheorie der Doppelbindung mit feststehenden Atomzentren und pendelnden Valenzrichtungen ist schon von Kekulé (A. 162, 86) aufgestellt und namentlich von Knoevenagel (A. 311, 203) erweitert worden.

dann werden durch die Anziehungskräfte Kernbewegungen in den Richtungen s und s' zustande kommen. Mit der Annäherung der Kerne wächst ihre gegenseitige Abstoßung. Das Gleichgewicht sei bei o und o' erreicht. Die Bewegung wird sich dann bis s und s' fortsetzen, sich umkehren und solange rückwärts laufen, bis die Anziehungskräfte wieder genügend überwiegen.

Die Annahme, daß die Doppelbindung durch eine dauernde Schwingung der Atomkerne zustande kommt, stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Das Auftreten einer Doppelbindung ist ausnahmslos mit einer Aufnahme von Energie verbunden, und umgekehrt wird bei der Umwandlung der doppelten in einfache Bindung stets Energie frei. Bei aliphatischen Körpern mit einer $C=C$ -Bindung beträgt z. B. die Energieaufnahme für das Gramm-Molekül bei 18° annähernd 30 Cal oder bei der Azogruppe in Azobenzol annähernd 24 Cal¹⁾. Man könnte an eine Vermehrung der potentiellen Energie durch Spannungerscheinungen²⁾ denken, wenn nicht die nachfolgenden Momente für kinetische Energie sprächen.

2. Durch die Gegenwart von Doppelbindungen wird das Molekularvolumen vergrößert. Diese Tatsache ist zuerst von Kopp durch die direkten Messungen, später hauptsächlich von Brühl mit Hilfe der den Molekularvolumen proportionalen Molekularrefractionen festgestellt. Es ist klar, daß der vom Molekül beanspruchte Raum durch dauernde intramolekulare Bewegungen vergrößert würde. Die Größe dieses sogenannten Inkrements ist sehr bedeutend. Setzt man das Atomvolum eines C-Atoms mit einfacher Bindung = 1, so beträgt nach den Berechnungen von Brühl und von Eisenlohr das Atomvolum eines doppelt gebundenen C-Atoms im Normalfalle 1.65.

3. Absorptionsspektren treten nur bei denjenigen organischen Verbindungen auf, die Doppelbindungen enthalten.

Die Einwirkung auf das Licht können wir uns nur als von Schwingungszentren ausgehend denken. Die Frequenz dieser Schwingungen wird für die Lage der Absorptionsstreifen maßgebend sein. Während letztere bei einfacheren organischen Körpern mit Doppelbindungen, wie $C:C$ oder $C:O$, in Ultraviolett liegen, also hohen Schwingungszahlen des Lichts entsprechen, rücken sie bei größerer Belastung im Molekül infolge einer Dämpfungserscheinung nach dem sichtbaren Violett, der Körper erscheint dann gelb gefärbt. Durch

¹⁾ Roth und v. Auwers, A. 407, 170.

²⁾ Auf den Zusammenhang der Doppelbindung mit den Energieverhältnissen ist besonders von Vorländer (A. 341, 7) hingewiesen worden.

weitere Belastungen, z. B. durch Methylgruppen, Halogene usw., kann man die Absorptionsstreifen dann weiter nach rot zu verschieben, und man erhält auf diese Weise eine befriedigende Erklärung der Farbenercheinungen organischer Körper und ihrer mit unseren Konstitutionsformeln oft nicht ausdrückbaren, scheinbar sprungweisen Nuancenverschiebungen. Für die ganze Farbenchemie ergibt sich ein einheitliches Bild. Die Halochromie erklärt sich als eine normale, durch Belastung hervorgerufene Nuancenverschiebung vom Ultragebiet des Spektrums in den sichtbaren Teil.

4. Intramolekulare Umlagerungen, wie Desmotropie, Alloisomerie, treten nur bei Gegenwart von Doppelbindungen auf. Diese oft durch geringe Wirkungen von Wärme, Licht oder Kontaktsubstanzen verursachten Umlagerungen, die durch Belastungen im Molekül verlangsamt, oft fast ganz aufgehoben werden, werden verständlich, wenn man sie in Verbindung mit dem Vorhandensein von Vibrationsstellen im Molekül bringt. Es ist nicht richtig, wie es bisweilen gelehrt wird, daß allgemein der Typus $\overset{a}{\text{C}}\text{:}\overset{b}{\text{C}}$ in zwei Formen vorkomme, die sich mitunter ineinander umlagern. Die Umlagerung findet vielmehr nur statt, wenn mindestens einer, und leichter, wenn zwei oder mehr Substituenten a, b selbst Doppelbindungen (C:O, C:C, Benzolkerne) enthalten.

5. Auch das Auftreten der Waldenschen Umkehrung ist bedingt durch die Gegenwart von Doppelbindungen in den Substituenten. Glatt gelingt sie nur, wenn ein doppelgebundenes Atom unmittelbar mit dem asymmetrischen C-Atom verbunden ist. Schon die Zwischenschiebung einer CH₂-Gruppe zwischen dem asymmetrischen C und C:O beeinträchtigt die Umkehrung außerordentlich¹⁾. Vermehrung der Zahl der Doppelbindungen befördert die Umkehrung (z. B. bei Bernsteinsäure-Derivaten). Belastungen hemmen sie, oft genügen dabei schon kleine Unterschiede, (z. B. zwischen *d*-Alanin und *d*-Alaninester). Eine Erklärung für diese Verschiedenheiten fehlte bisher; sie werden verständlich, wenn man die Vibrationswelle und die dadurch vorübergehend frei werdenden Valenzen berücksichtigt. Das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper wird durch Doppelbindungen im Molekül beeinflusst. Die Wirkung nimmt mit der Entfernung vom asymmetrischen C ab.

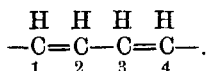
¹⁾ Die Umkehrung bei der aktiven β -Amino-buttersäure, die nichts weniger als glatt verläuft, ist der einzige bekannte Fall dieser Art. Selbst die Umkehrung bei der entsprechenden β -Oxy-buttersäure gelang nicht. E. Fischer und Scheibler, A. 383, 338.

6. Doppelbindungen zeigen einen erheblichen Einfluß auf die Lockerung der mit ihnen verbundenen Molekülgruppen, z. B. des Wasserstoffs in CH , NH , OH . Die Beweglichkeit erhöht sich mit der Zahl der einwirkenden C:C -, C:O -Gruppen.

7. Sind mehrere doppelte Bindungen im Molekül vorhanden, so beeinflussen sie sich gegenseitig entsprechend den Vorstellungen über gekoppelte Schwingungen, und jede Belastung bewirkt eine Dämpfung, Erscheinungen, die bei Farbstoffen, z. B. bei Polyazofarbstoffen, besonders gut im einzelnen zu verfolgen ist.

Dies sind in groben Umrissen die Gründe, auf welche sich die Vibrationstheorie stützt. Es würde danach, qualitativ betrachtet, zwar nur eine Art der Doppelbindung geben, aber, quantitativ betrachtet, eine innerhalb der Stabilitätsgrenzen des Molekülzusammenhangs liegende unendliche Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Amplituden und Frequenzen. Im Hinblick auf die optischen Erscheinungen würden letztere zwischen $5 \cdot 10^{12}$ und $3 \cdot 10^{14}$ Schwingungen in der Sekunde liegen. Als Symbol würde es sich empfehlen, $\text{.C/}\backslash\text{C.}$ (statt .C:C.) zu schreiben.

Um dem Benzol-Problem auf dieser Grundlage näher zu kommen, ist es erforderlich, sich über die Verhältnisse klar zu werden, die eintreten, wenn zwei Doppelbindungen benachbart (konjugiert) sind. Insbesondere interessiert dabei der Fall



Man muß sich zunächst vergegenwärtigen, daß Doppelbindung stets auftritt, wenn bei 2 einfach verbundenen C-Atomen je eine Valenz vorübergehend frei wird (z. B. Äthylen aus Äthylenchlorid und Natrium). Dieser Fall ist hier zwischen den C-Atomen 2 und 3 gegeben, sobald man die Vibrationstheorie und damit vorübergehend frei werdende Valenzen annimmt. Es würde dann also eine weitere Vibration (Doppelbindung) zwischen 2 und 3 entstehen. Diese Folgerung ergibt sich übrigens auch aus rein mechanischer Betrachtung der Kopplung zweier schwingender Systeme.

Für die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung sprechen folgende Tatsachen:

1. Bei Addition von H an die konjugierte Doppelbindung bleibt die mittlere Doppelbindung im Normalfalle erhalten (aus 1.3-Butadien entsteht Dimethyl-äthylen, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$). Je nach



der Natur der Belastung einzelner Stellen des Moleküls werden die Additionsstellen verschoben.

2. Das Molekularvolumen wird durch die Konjugation zweier Doppelbindungen vergrößert. Diese Exaltation genannte Volumvergrößerung zeigt sich jedoch nicht, wenn die doppelgebundenen

C-Atome getrennt sind (wie etwa bei $\text{—C=C—CH}_2\text{—C=C—}$)¹⁾ und, ebensowenig, wenn sich zwei Doppelbindungen auf drei C-Atome ver-

teilen (—C=C=C—)²⁾. Die Größe der Exaltation ist im einfachsten Falle nahezu gleich der Vermehrung durch eine Doppelbindung. Belastungen durch Seitenketten an den C-Atomen des Systems verringern den Umfang der Volumvergrößerung, und zwar wirken Belastungen an den C-Atomen 2 oder 3 stärker hemmend als Belastungen an 1 oder 4³⁾, was durchaus der Schwingungsvorstellung entspricht.

Die bewegte Formel der konjugierten Doppelbindung kann man sich am besten mit Tetraeder-Modellen versinnbildlichen. Fig. 2 und 3 stellen schematisch eine Bewegungsphase des 1,3-Butadiens dar.

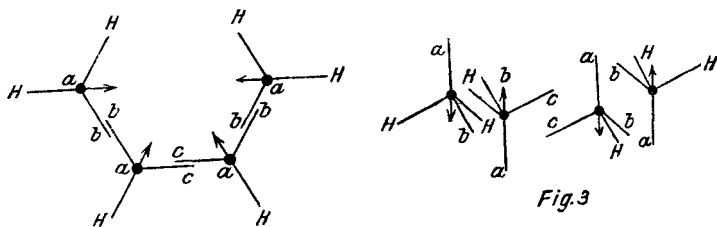


Fig. 2

Fig. 3

Der Einfachheit halber ist die Phase wiedergegeben, in der die Kerne in einer Ebene liegen. Fig. 2 stellt die Projektion auf diese Ebene, Fig. 3 eine perspektivische Seitenansicht dar. Die zu Doppelbindungen benutzten Valenzrichtungen sind mit a, b, c, die mit Wasserstoff verbundenen mit H bezeichnet. Die Richtungen abba bzw. acca liegen in einer Ebene. Die Valenzrichtungen a kommen nach zwei Seiten zur Geltung und stellen so den Zusammenhang des Moleküls her. Die Richtungen der Kernbewegungen sind durch kleine Pfeile kenntlich gemacht. Die Komponente in der Ebene ist in Fig. 2, die senkrecht zur Ebene in Fig. 3 eingezeichnet. Die Kerne bewegen sich gleichmäßig über und unter die Ebene und nähern sich zugleich einander, um sich dann infolge der wachsenden Abstoßung wieder von einander zu entfernen.

Es ergeben sich so im Butadien drei Doppelbindungen gleicher Art, und man könnte es $\text{CH}_2/\backslash\text{CH}/\backslash\text{CH}/\backslash\text{CH}_2$ schreiben. Denkt

¹⁾ Brühl, B. 40, 900 [1907].

²⁾ Brühl, B. 40, 1161 [1907].

³⁾ Eisenlohr, Spektrochemie org. Verbindungen [1912], S. 121.

man sich nun 2 weitere, unter einander doppelt gebundene CH an das Butadien so angefügt, daß sie sich mit den endständigen C-Atomen an Stelle von 2 H verbinden, so entsteht der Benzolring. Zwischen je 2 benachbarten C-Atomen ergibt sich ein identisches Vibrationsverhältnis. Im raschen Wechsel verengt und erweitert sich der Ring. Die Kerne der C-Atome bewegen sich mit gleicher Frequenz abwechselnd nach oben und unten zur Normalebene des Rings. Nur in einer vorübergehenden Phase der schematischen Zeichnung liegen alle 6 C-Kerne in einer Ebene. Sonst sind immer die Kerne 1, 3, 5 auf der einen und 2, 4, 6 auf der entgegengesetzten Seite der Ebene.

Diese Phase ist schematisch in Fig. 4 und 5 wiedergegeben. Die Bedeutung der Projektion (Fig. 4), der perspektivischen Seitenansicht (Fig. 5), der Buchstaben und Pfeile ergibt sich ohne weiteres aus dem über Fig. 2 und 3 Gesagten.

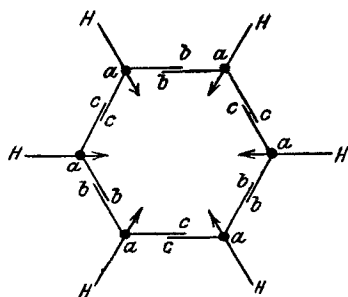


Fig. 4

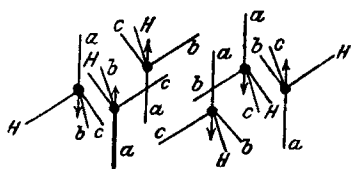


Fig. 5

Für diese Benzol - Formel sprechen außer ihrer logischen Ableitung aus der Vorstellung über Doppelbindungen und Konjugation folgende Argumente:

1. Die Teilung des Benzols in zwei verschieden bewegte Triaden der sonst völlig identischen 6 C-Atome nach einer Monosubstitution erklärt die Substitutionsregeln.

Wird das C-Atom 1 durch einen Substituenten wie CH_3 , OH , OCH_3 , NH_2 , Cl , Br usw. belastet, so wird es Schwingungen vermin-

derter Energie ausführen. Die Folge davon ist, daß die Bewegungen im Ring ungleichartig und die Frequenzen herabgesetzt werden, daß auch 3 und 5 mit kleinerer, hingegen 2, 4 und 6 mit größerer Amplitude schwingen. Von letzteren bewegt sich dann wiederum 4 stärker als 2 und 6. Entsprechend der stärkeren oder schwächeren Bewegung der verschiedenen C-Atome werden die mit ihnen verbundenen H-Atome mehr oder weniger gelockert und damit mehr oder weniger reaktiv werden. Der Eintritt eines zweiten Substituenten wird mithin vorzugsweise in der 4-Stellung, in zweiter Linie in der 2- und 6-Stellung und mit geringster Wahrscheinlichkeit in 3 oder 5 stattfinden.

Tritt jedoch in das Benzol eine Gruppe ein wie COOH , .COH , $\text{.SO}_3\text{H}$, .NO_2 , .COCH_3 , .CN usw., die nach der vorliegenden Theorie selbst oszillierende Bindungen enthält, so wird das mit ihr unmittelbar verbundene C-Atom (1) in stärkere Bewegung versetzt, seine Schwingungsamplitude wird vergrößert. Dies hat zur Folge, daß jetzt auch die beiden C-Atome 3 und 5 der-Triade in relativ stärkere Bewegung geraten, während 2, 4 und 6 relativ schwächer schwingen, am schwächsten 4. Neue Substitutionen werden daher in *meta*-Stellung eintreten. Die Wirkung derartiger Doppelbindungen in der Seitenkette verschwindet nahezu völlig, wenn die unmittelbare Verbindung mit dem Benzolkern aufgehoben wird. (Man vergleiche Benzoesäure und Phenyl-essigsäure.) Belastungen bewegender Gruppen verringern ihre Wirkung, z. B. gibt Benzoesäure-methylester 21 %, der Äthylester 28.3 % Orthonitroverbindung.

Ein für die Bewegungstheorie besonders interessanter Fall tritt
 H H
 ein, sobald die Gruppe .C:C. mit Benzol unmittelbar verbunden wird, wie in den Styrol-Derivaten. Dann dürfte nicht, wie etwa bei der Wirkung von NO_2 , SO_3H usw., eine Superposition der ungleichartigen Bewegungen eintreten, sondern es müßte eine normale Zwischen-vibration (wie bei Butadien) entstehen. Da letztere Energie verbraucht, wäre die Folge eine Verlangsamung der Schwingung des

H H
 mit .C:C. unmittelbar verbundenen Benzol-C-Atoms. Substitutionen treten bei Styrolderivaten auch tatsächlich in *ortho*- und *para*-Stellung ein.

Die Ausdehnung dieser Theorie auf Polysubstitutionen wird durch die Tatsachen bestätigt.

2. Das Bewegungsmodell des Benzols gestattet die Aufstellung symmetrischer Formeln (ohne Querstriche) für Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und besonders auch für Pyren. Es macht den wesentlichen Unterschied von Benzol und *cyclo*-Oktatetraen verständlich. Denn, da die Valenzrichtungen des C nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind, lassen sich nur beim Sechsering für alle Bindungen Oszillationsebenen konstruieren, in denen je 2 Valenzrichtungen benachbarter C liegen. Für *cyclo*-Oktatetraen würden sich 2 konjugierte Doppelbindungen und 2 einfache Bindungen ergeben.

3. Für die Konstitution der Chinone ergibt sich eine neue Vorstellung. Da von jedem C-Atom des Benzols in einer Phase der Schwingung eine Valenz frei wird, so können mehrwertige Atome oder Gruppen wie O:, NH:, :CH_2 in ein Vibrationsverhältnis zur

Benzolkohlenstoff treten. Der Benzolring selbst bliebe dabei in seiner ursprünglichen Verfassung, und die zurzeit herrschende Vorstellung, daß der Benzolring in den Chinonen völlig verändert sei, und daß so grundverschiedene Körper wie Chinole und *p*-Chinone gleich konstituiert seien, wäre dann nicht mehr erforderlich, die chemisch gleichartigen *o*- und *p*-Chinone würden nicht mehr von 2 verschiedenen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen abgeleitet.

Der Grund, weshalb man vorzugsweise *p*-, seltener *o*-Chinone erhält, weshalb Belastungen mit Cl, CH₃ usw. die Chinone beständiger macht, ergibt sich von selbst aus den Ausführungen unter 1. über Substitution.

Die Existenz der zwei Formen des *o*-Chinons¹⁾ wird verständlich.

Je nachdem von den C-Atomen 1 und 2 die Valenzrichtungen 1:2 und 2:1 oder die Valenzrichtungen 1:2 und 2:3 mitbeansprucht werden, ergeben sich verschieden gekoppelte Schwingungen. Die labile, rascher bewegte absorbiert Licht im Ultraviolett und erscheint farblos, die stabilere, langsamer bewegte im Grün und erscheint rot.

4. Für Triphenylmethyl und die Metallketylen²⁾ lassen sich Formeln ohne »dreiwertigen« Kohlenstoff aufstellen. Das zentrale C-Atom wäre mit 2 Valenzen im Vibrationsverhältnis (Chinon-Verhältnis) zu einem C-Atom des Benzokerns und mit den anderen Valenzen an zwei Phenylreste bzw. an einen Phenylrest und einen OMe-Rest gebunden.

Diese Anschauung fand neuerdings eine Bestätigung durch die Versuche von Schlenk und E. Meyer³⁾, die auch insbesondere auf die Analogie der Absorptionsspektren von Phenyl-tolyl-chinodimethan und Phenol-*o*-tolyl-*p*-tolyl-methyl hinwiesen.

5. Erst durch partielle oder vollständige Hydrierung des Benzols treten *cis*- und *trans*-Isomeren auf, die sich dadurch erklären, daß nun die Oszillation an den betreffenden Stellen fortfällt und zwei verschiedene Stellungen benachbarter C-Atome möglich werden, während vorher infolge der dauernden Platzvertauschung sich nur eine Relation ergab.

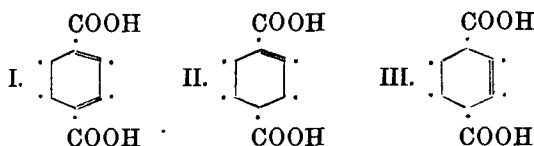
Die Hydrierung der $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-terephthalsäure (I.) liefert einen Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, daß im Benzolring die bei konjugierten Doppelbindungen angenommenen Zwischenvibrationen tatsächlich vorhanden sind. Reduziert man jene Säure, so entsteht

¹⁾ Willstätter, B. 41, 2580 [1908].

²⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2840 [1913].

³⁾ B. 52, 8 [1919].

nicht, wie zu erwarten wäre, die Δ^1 -Tetrahydro-terephthalsäure (II.),



sondern die Δ^2 -Tetrahydrosäure (III.)¹⁾. Die Doppelbindung steht mithin an einer Stelle, an der sie vorher nicht vorhanden gewesen sein sollte. Eine Umlagerung aber kann man hier aus dem Grunde unmöglich annehmen, weil unter den Bedingungen des Experiments die Säure III allmählich in die Säure II übergeht, welche demnach die stabilere Form ist und sich nicht als Zwischenstadium gebildet haben kann.

Die vorstehenden Ausführungen sollten zeigen, daß man auf Grund der Kernbewegungstheorie konsequent von 2 zu 4 zu 6 Atomen fortschreitend zu einer Benzolformel gelangt, die den bekannten chemischen Tatsachen Rechnung trägt. Die Theorie steht ferner im Einklang mit den physikalischen Beobachtungen, mit der Lichtabsorption, der Molekularrefraktion und der Verbrennungswärme des Benzols und seiner Derivate. Hierauf soll später noch näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß schon Hartley²⁾ zu dem Schluß kam, daß sich die Absorptionsspektren des Benzols und seiner Substitutionsprodukte nur durch besondere intramolekulare Atombewegungen und die Belastungen durch Substituenten erklären lassen.

Die Bewegungstheorie läßt sich auf dreifache Bindungen ausdehnen und gibt für Kohlenoxyd eine befriedigende Formel mit vierwertigem C. Es müssen dann nur stärkere Bewegungen angenommen werden, deren Vorhandensein mit dem vermehrten intramolekularen Energiegehalt und dem vergrößerten Molekularvolumen gegenüber der normalen Doppelbindung durchaus in Einklang steht.

Die entwickelte Theorie hat mir in der praktischen Farbenchemie manchen wertvollen Dienst geleistet, da sie zu einer neuen Auffassung der Auxochrome wie des Zusammenwirkens der chromophoren Gruppe, d. h. von Doppelbindungen im Molekül, führt. Vielleicht könnte sie auch andere zu neuen Untersuchungen anregen. Jedenfalls glaube ich, daß die Theorie didaktisch den Vorzug hat, eine große

¹⁾ Baeyer, A. 251, 278.

²⁾ Kayser, Handbuch der Spektroskopie [1905].

Zahl von Tatsachen der organischen Chemie, für die man sonst jeweils passende Spezialtheorien heranzuziehen pflegt oder eine Erklärung überhaupt nicht hatte, auf eine einheitliche, leicht vorstellbare Ursache zurückzuführen.

Mainkur b. Frankfurt a. M., Februar 1919.

107. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebervalenzen. XXII.¹⁾ Thermischer Abbau von Ammoniakaten des Kupfers ·

(Eingegangen am 10. März 1919.)

Die bisherigen Abhandlungen dieser Untersuchungsreihe gaben ein Bild der Beständigkeitsverhältnisse solcher Nebervalenz Verbindungen, die das Maximum von Neutralteilen enthielten. Es war geprüft worden, in welcher Weise die einzelnen Bausteine des Salzes auf die Haftfestigkeit der Neutralteile am Salz einwirken. Zur Fortsetzung dieser Untersuchungen war es unbedingt nötig, auch solche Nebervalenz-Verbindungen auf ihre Stabilität zu prüfen, in denen nicht die maximal mögliche Zahl von Neutralteilen vorhanden war²⁾. Die größten Gegensätze zu den früheren Resultaten, somit die weiteste Aufklärung, konnte man erwarten, wenn man die Beständigkeit von Nebervalenz-Verbindungen mit einem Minimum, also etwa einem oder zwei Neutralteilen untersuchte. Aber dies erwies sich leider bei den zuerst in Arbeit genommenen Kupfersalz-Ammoniakaten als unmöglich, wenigstens wenn man die frühere Untersuchungsmethode beibehielt, die darin bestand, den thermischen Zerfall, die Dissoziationstemperatur, als Maß für die Stabilität zu benutzen. Der Großteil der niedersten Ammoniakatstufen schmilzt nämlich, wenn man versucht, ihn thermisch zu zersetzen, und es ist nicht anzunehmen, daß das Ammoniakat in der Schmelze noch unverän-

¹⁾ XXI. Abhandlung B. 52, 241 [1919].

²⁾ Fortsetzung der Untersuchung von F. Ephraim und E. Bolle, B. 48, 1770 [1915].

³⁾ Als Nebenresultat der bisherigen Untersuchungen hatte sich bereits ergeben, daß bei Verbindungen mit gesättigter und mit ungesättigter Maximalvalenz die Wirkung der Salzbestandteile auf die Haftfestigkeit eine verschiedenartige, häufig geradezu entgegengesetzte ist. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, daß je nach der Vollkommenheit der Sättigung mit Neutralteilen der Zusammenhang des positiven mit dem negativen Molekülteil verschieden eng ist und daß bei engerem Anschluß des negativen Teils an den positiven seine Wirkung auf die nun mit ihm in gleicher Sphäre stehenden Neutralteile verstärkt wird.