

0.1106 g Sbst. (im Vakuum): 0.1860 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 5.26 mg Sbst. (im Vakuum): 0.615 ccm N (18°, 741 mm). — 7.847 mg Sbst. (im Vakuum): 8.342 mg Ag J.

C₈H₁₀O₅N₂. Ber. C 44.84, H 4.71, N 13.08, C₂H₅ 13.57.
Gef. » 45.86, » 4.54, » 13.37, » 13.72.

Auch dieser Ester läßt sich durch Natronlauge leicht zur

2. 5-Methyl-2-nitro-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure

verseifen, die aus Äther in farblosen Nadeln krystallisiert und sich bei 124° unter starker Gasentwicklung zersetzt. Sie ist sehr leicht in Äther löslich, in Wasser mit gelber, in Alkalien mit dunkelroter Farbe.

0.1065 g Sbst. (im Vakuum): 0.1496 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 6.40 mg Sbst. (im Vakuum): 0.843 ccm N (24°, 743 mm).

C₆H₆O₅N₂. Ber. C 38.70, H 3.25, N 15.06.
Gef. » 38.32, » 3.61, » 14.80.

Durch Behandeln der ätherischen Lösung des Äthylesters mit Diazo-methan entsteht dann:

5-Methyl-2-nitro-3-methoxy-4-carboxäthyl-pyrrol.

Sehr leicht in Äther lösliche, aber in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeit, die sich in verd. Alkalien mit gelber Farbe löst. Hier ist also die Umwandlung in die Pyrrolenylform möglich.

0.1128 g Sbst. (im Vakuum): 0.1966 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 5.566 mg Sbst. (im Vakuum): 0.604 ccm N (17°, 746 mm).

C₉H₁₂O₅N₂. Ber. C 47.35, H 5.30, N 12.28.
Gef. » 47.53, » 5.23, » 12.54.

7. K. v. Auwers: Über den »aromatischen« Kohlenstoff.

(Eingegangen am 9. November 1922.)

In seiner vor kurzem erschienenen Mitteilung: »Zur Graphit-Auffassung des aromatischen Kohlenstoffs¹⁾ hält v. Steiger an der Vorstellung fest, daß zwischen den Kohlenstoffatomen aliphatischer und aromatischer Verbindungen eine Wesensverschiedenheit bestehe, und im besonderen vom Standpunkt der Refraktometrie hiergegen kein Einwand zu erheben sei. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Frage ist es nötig, nochmals auf sie einzugehen.

Was zunächst die thermochemische Seite des Problems betrifft, so ist die Tatsache, daß, wie bei homologen aliphatischen

¹⁾ B. 55, 1968 [1922].

Verbindungen, auch bei rein aromatischen Kohlenwasserstoffen gleichen Differenzen in der Zusammensetzung gleiche Unterschiede in den Verbrennungswärmern entsprechen¹⁾, gewiß bemerkenswert. Daraus folgt aber keineswegs die Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs in diesen Substanzen, denn Wiba ut²⁾ hat bereits klar dargelegt, daß sich die thermochemischen Beobachtungen ebenso gut mit der Annahme vierwertigen Kohlenstoffs vereinigen lassen, und daß man durch Rechnungen, wie sie v. Steiger angestellt hat, keinen Beweis für irgendwelche Formeln dieser Kohlenwasserstoffe erbringen kann.

Ebenso wenig läßt sich daraus herleiten, daß die in den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen vorhandenen (C-C)- und (C-H)-Bindungen jeweils unter sich energetisch gleichwertig sind v. Steiger empfindet dies, namentlich im Hinblick auf die entgegenstehenden Tatsachen der chemischen Forschung, selber und sucht diesem Widerspruch durch das sog. »Verteilungsprinzip der Bildungsenergien« zu begegnen³⁾. Hinter diesem Namen verbirgt sich die Annahme, daß in einem Molekül die Schwächung von Bindungen durch die Verstärkung anderer derart ausgeglichen werden kann, daß die Summe der Bildungsenergien konstant bleibt. Dies ist ein Gedanke, der den Chemikern schon seit langem geläufig ist und von ihnen namentlich in letzter Zeit bei den Forschungen über freie Radikale und den Verlauf molekulärer Umlagerungen immer stärker betont worden ist; denn die Valenzbeanspruchung von Substituenten und die sich aus ihr ergebende Wirkung auf die bestimmten Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen verbleibende Bindekraft spielt bekanntlich bei derartigen Untersuchungen eine große Rolle. Hier besteht also Übereinstimmung, aber mit der Übernahme dieser Anschauungen gibt v. Steiger selber die Hypothese von der energetischen Gleichwertigkeit der Bindungen in rein aromatischen Kohlenwasserstoffen auf. Festgestellt ist somit nur, daß die mittlere Bildungsenergie der einzelnen Bindungsarten in diesen Substanzen für rechnerische Zwecke als gleich angenommen werden kann, was im Einklang mit dem ähnlichen Aufbau dieser Moleküle steht, aber zu keinen besonderen Annahmen über die Natur des Kohlenstoffs in diesen Körpern nötigt oder zu dahingehenden Schlüssen berechtigt.

In spektrochemischer Hinsicht hat v. Steiger zunächst den seinerzeit⁴⁾ beanstandeten Wert für die Molrefraktion des

¹⁾ v. Steiger, B. 53, 666 [1920].

²⁾ R. 41, 96 [1922].

³⁾ B. 53, 1766 [1920].

⁴⁾ Auwers, B. 54, 3188 [1921].

Naphthalins durch einen neuen, der gut zu älteren Beobachtungen paßt, ersetzt und teilt weiter Bestimmungen von M_D für Diphenyl, Anthracen und Phenanthren mit. Der erste dieser drei Kohlenwasserstoffe wurde in homogenem Zustand untersucht und lieferte einen Wert für die Molrefraktion, der mit früheren übereinstimmt.

Auch der für Phenanthren in Naphthalin bei etwa 88° gefundene Wert $M_D = 62.66$ ist durch Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer (s. die nachstehende Mitteilung) bestätigt worden, ebenso wie der ähnliche Wert $M_D = 62.49$, den Chilesotti¹⁾ für den Kohlenwasserstoff in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur erhalten hat.

Dagegen ist der Wert $M_D = 59.65$ für Anthracen, zu dem v. Steiger durch Untersuchung dieses Körpers in Naphthalin bei etwa 90° gelangte, unrichtig, obwohl er vorzüglich zu gleichartigen Beobachtungen Chilesottis²⁾ bei 95° und 98° stimmt, aus denen sich 59.67 und 59.69 berechnet. In Wirklichkeit ist die Molrefraktion des Anthracens in Naphthalin und in Chinolin bei 99.5° $M_D = 65.4$, wie sich als Mittel aus 5 sorgfältigen Versuchen von Hrn. Dr. Krollpfeiffer ergibt.

Übrigens war der von Chilesotti und v. Steiger gefundene niedrige Wert auch aus theoretischen Gründen verdächtig, weil er sich weder mit dem optischen Verhalten des *i*-Amyl-anthracens³⁾, noch mit den spektrochemischen Daten des Naphthalins⁴⁾ und seiner Derivate vereinigen ließ.

Für die hier zu behandelnde Hauptfrage ist übrigens diese Berichtigung insofern ohne Bedeutung, als die Molrefraktionen des Phenanthrens und Anthracens nach den neuen Bestimmungen ungefähr ebenso stark — nur in umgekehrter Richtung — voneinander abweichen wie nach den Steigerschen Angaben. Es bleibt somit die Tatsache bestehen, daß die beiden isomeren Verbindungen, die nach der Steigerschen Hypothese gleiches Brechungsvermögen besitzen sollten, sich in ihren molekularen Refraktionen um annähernd 3, in ihren spezifischen Exaltationen um 1.5 Einheiten unterscheiden; die Differenz zwischen der wahren Molrefraktion des Anthracens und dem nach v. Steigers Summationsmethode berechneten theoretischen Wert beträgt sogar reichlich 4 Einheiten. Das sind für spektrochemische Verhältnisse so

¹⁾ G. 30, I 149 [1900]. ²⁾ a. a. O.

³⁾ Auwers, B. 53, 943 [1920].

⁴⁾ Auwers und Frühling, A. 422, 192 [1921].

große Beträge, daß damit noch schlagender als bisher die Unhaltbarkeit der Steigerschen Annahme von der spektrochemischen Gleichwertigkeit aller (C-C)- und aller (C-H)-Bindungen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen dargetan wird. Es ist daher schwer verständlich, daß v. Steiger seine Hypothese als noch »voll aufrecht erhalten« ansieht, und nur einräumt, daß keine »strenge Additivität« vorliege.

Auch sieht v. Steiger nach wie vor eine »Überlegenheit« seiner Summationsmethode darin, daß die nach ihr berechneten Werte der von ihm bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen vorausgesetzten Additivität etwas näher kommen, als die mit Hilfe der gebräuchlichen Refraktionsäquivalente erhaltenen Zahlen.

Gegenüber der hierin sich aussprechenden Auffassung von der Bedeutung spektrochemischer Daten ist eine kurze Richtigstellung geboten. Die Atomrefraktionen, die zur Berechnung der »theoretischen« Werte von Molrefraktionen und -Dispersionen dienen, sind bekanntlich aus Beobachtungen an einfach gebauten homologen Verbindungen abgeleitet worden, bei denen die additive Seite des molekularen Brechungs- und Zerstreuungsvermögens möglichst rein zum Ausdruck kommt. Ebenso bekannt ist, daß Unterschiede in der Konstitution, namentlich in der Bindungsart der einzelnen Elemente und der Lage von Doppelbindungen, in der Regel einen merklichen Einfluß auf das optische Verhalten der Körper ausüben, der entweder zur Aufstellung von besonderen Refraktions- und Dispersionen-Äquivalenten geführt hat oder sich in Exaltationen und Depressionen widerspiegelt. Die ganze Entwicklungsgeschichte der Spektrochemie lehrt, daß gerade auf den Abweichungen, die in bestimmten Fällen die beobachteten Molrefraktionen von den mit Hilfe der »normalen« Äquivalente berechneten Werten aufweisen, der Nutzen der Spektrochemie für die Konstitutionsermittlung beruht. Es heißt daher Wesen und Zweck spektrochemischer Forschung erkennen, wenn man von Verbindungen, die verschiedenen Körpergruppen angehören, ein gleichartiges spektrochemisches Verhalten erwartet und in den Unterschieden zwischen beobachteten und berechneten Werten Mängel erblickt. Die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen der Struktur organischer Verbindungen und ihren spezifischen Exaltationen haben sich auf Grund eines reichen Beobachtungsmaterials in den meisten Fällen als so scharf erwiesen, daß die Spektrochemie in ihrer heutigen Form zu den sichersten physikalischen Hilfsmitteln der Konstitutionserforschung gezählt werden darf. Dagegen hat die nur an 5 Verbindungen geprüfte Steigersche Hypo-

these bei der Mehrzahl dieser Substanzen versagt, und seine Andeutung, daß für die Abweichungen die Ungleichheit der Refraktionswerte der »viertert lockeren Valenzelektronen« verantwortlich zu machen sei, ist ohne praktischen Wert.

Die von v. Steiger und auch schon von anderer Seite¹⁾ hervorgehobene Tatsache, daß energetisches und optisches Verhalten organischer Verbindungen an sich nichts miteinander zu tun haben, tritt im Beispiel des Anthracens und Phenanthrens besonders deutlich zutage, da diese beiden Kohlenwasserstoffe trotz starker optischer Verschiedenheit innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Verbrennungswärmen besitzen. Etwas Auffälliges braucht man in diesem Gegensatz nicht zu erblicken; denn die brutale Operation der Verbrennung sagt nur über die Gesamtmenge der chemischen Energie des Moleküls etwas aus, nicht aber über deren Verteilung auf dessen einzelne Teile, während die spektrochemischen Daten gerade durch die charakteristischen Bestandteile des unversehrten Moleküls ihr Gepräge erhalten.

Auf Einzelheiten der letzten Steigerschen Abhandlung, in denen ich anderer Ansicht bin, will ich nicht eingehen, möchte aber ausdrücklich meine Bemerkung zurücknehmen, daß für die Berechnung der Molrefraktionen von Homologen des Benzols die Steigerschen Bindungsrefraktionen gänzlich ungeeignet seien, da die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten mit der Zahl der Seitenketten immer stärker anwachsen. Ich kam zu dieser Ansicht durch einen Rechenfehler von mir und danke Hrn. v. Steiger dafür, daß er mich darauf aufmerksam gemacht hat. Seiner Bewertung der von ihm berechneten Zahlen kann ich mich freilich nicht anschließen, verzichte aber darauf, dies hier näher zu begründen.

Wie steht es nun mit dem »aromatischen« Kohlenstoff?

Als Grundlagen für seine Hypothese von der besonderen Natur des Kohlenstoffs in aromatischen Verbindungen dienten v. Steiger die Untersuchungen von Debye und Scherrer²⁾ über die Kristallstruktur des Graphits, die Additivität der Verbrennungswärmen bestimmter rein aromatischer Kohlenwasserstoffe und die vermeintliche Additivität ihrer Molrefraktionen. Daß von der letzten keine Rede sein kann, wurde gezeigt. Ebenso hinfällig ist das

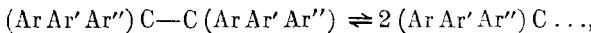
¹⁾ Auwers, Roth und Eisenlohr, A. 373, 281 [1910]; Auwers, B. 45, 2792 [1912].

²⁾ Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].

zweite Argument, wie die bereits erwähnten Ausführungen Wi-bauts beweisen, deren Studium allen zu empfehlen ist, die sich für die vorliegende Frage interessieren. Beweiskräftiges experimentelles Material für die Steigersche Hypothese fehlt somit, denn auch die Ergebnisse der Arbeit von Debye und Scherrer nötigen keineswegs zur Annahme einer besonderen Art von Kohlenstoffatomen in den aromatischen Substanzen.

Da es auf diesen Punkt besonders ankommt, sei auf ihn etwas näher eingegangen.

Die Valenz eines Elementes läßt sich zwar nach den neuesten Anschauungen theoretisch durch die Zahl seiner in der äußersten Sphäre befindlichen Elektronen eindeutig definieren, seine praktische Valenzbetätigung hängt aber von seiner Stellung im Molekül ab und wird durch die anderen Bestandteile des Moleküls mehr oder weniger stark beeinflußt. Ein Beispiel hierfür bieten bekanntlich die Systeme:



in denen das Gleichgewicht je nach der Beschaffenheit der Substituenten und den äußeren Bedingungen vollkommen nach der einen oder der anderen Seite verschoben sein, oder eine beliebige Mittellage einnehmen kann, ohne daß jemand dies selbst in den äußersten Fällen auf eine verschiedene Beschaffenheit der zentralen Kohlenstoffatome zurückführen wird.

Wie sehr die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehrfach ungesättigter Verbindungen von der gegenseitigen Lage ihrer Doppelbindungen abhängig sind, ist bekannt. Beispielseweise lagert ein aliphatisches Dien mit isolierten Doppelbindungen im allgemeinen leicht 4 Atome Brom an, während konjugierte Systeme nicht selten nur 2 Atome aufnehmen. Umgekehrt gelingt die Addition von Wasserstoff an konjugierte Systeme in der Regel viel leichter als an isolierte Doppelbindungen. Wenn nun im Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine größere Zahl von doppelt gebundenen Kohlenstoffpaaren durch den Ringschluß in einer bestimmten Lage festgehalten wird, so wird sich die gegenseitige Beeinflussung, die schon in der leicht beweglichen und verschiebbaren offenen Kette deutlich zutage tritt, noch stärker bemerkbar machen, und man darf von diesen Gebilden nicht das gleiche physikalische und chemische Verhalten wie von acyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen erwarten. Andererseits besteht aber nicht der geringste grundsätzliche Unterschied in den Fähigkeiten des »aromatischen« und des »aliphatischen« Kohlenstoffs,

denn z. B. die Reduzierbarkeit mancher aromatischer Kohlenwasserstoffe ist nicht geringer, z. T. sogar noch größer, als die der aliphatischen Diene mit isolierten Doppelbindungen und beweist die Vierwertigkeit des »aromatischen« Kohlenstoffs, ohne die im übrigen die besondere Reaktionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen ganz unverständlich sein würde.

Zu beachten ist ferner, daß eine scharfe Grenze zwischen »aliphatischen« und »aromatischen« Verbindungen nicht besteht, sondern die einzelnen Körperflassen ihrem Grundcharakter nach so allmählich ineinander übergehen, daß nur zwischen entfernten Gliedern dieser stetigen Reihe die unterscheidenden Merkmale klar hervortreten. Auch sei daran erinnert, daß Substanzen, wie beispielsweise das Phloroglucin, »aromatische« und »hydro-aromatische« Derivate liefern können. Die Stetigkeit, die in der wechselnden Valenzbetätigung der zentralen Kohlenstoffatome der Triaryl-methyle und Hexaaryl-äthane vorhanden ist, kehrt überall wieder, und es ist daher ein verfehltes Beginnen, zwei starre Kohlenstoff-schemata aufzustellen zu wollen, die der unerschöpflichen Mannigfaltigkeit der organischen Chemie gegenüber versagen müssen, auch wenn sie besser begründet wären, als es der Fall ist. Nur solche Vorstellungen über die Natur des Kohlenstoffs und seiner Valenzkräfte werden die chemische Wissenschaft fördern, die elastisch genug sind, um sich der Vielseitigkeit chemischer Erscheinungen anpassen zu können. Ob man dabei, wie es Werner ursprünglich getan hat, sich die Valenz eines Kohlenstoffatoms auf seiner ganzen kugelförmigen Oberfläche verteilt denkt, oder ob man an der Vorstellung isolierter Valenz-zentren festhält, deren Wirkung aber durch Ablenkung, Streuung oder Splitterung mannigfach verändert werden kann, oder ob man mit Kraftfeldern und Elektronen arbeitet, sind Unterschiede zweiter Ordnung; denn alle diese Spekulationen haben miteinander gemein, daß sie den gleichförmigen Valenzstrichen unserer Strukturformeln eine vertiefte und verfeinerte Bedeutung zu geben bemüht sind. Allerdings sollte u. E. die Auflockerung der Formeln nicht ohne Not so weit getrieben werden, daß dabei der Valenzbegriff sich ganz zu verflüchtigen droht, da wir ihn in der organischen Chemie, um nur von dieser zu reden, nicht entbehren können.

Ausdrücklich sei zum Schluß noch betont, daß durch die Ablehnung eines besonderen »aromatischen« Kohlenstoffs den Ansichten von Debye und Scherrer über die Struktur des Diamanten und des Graphits in keiner Weise entgegentreten wird, sondern nur der unrichtigen Schlußfolgerung, die v. Steiger aus

den Beobachtungen jener Forscher gezogen hat. Diamant und Graphit existieren als besondere Erscheinungsformen des Kohlenstoffs nicht deswegen, weil es zwei verschiedene Arten von Kohlenstoffatomen gibt, sondern weil die verschiedene Form der Verkettung an sich gleichartiger Kohlenstoffatome Gebilde von verschiedenen Eigenschaften entstehen läßt. Der Unterschied liegt also nicht im Atom, sondern im Molekül. Weil im Graphit und in den aromatischen Ringsystemen anscheinend dieselbe Grundanordnung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, bestehen Ähnlichkeiten zwischen ihnen, und das Gleiche gilt für den Diamanten und die Paraffine. Änderungen im Valenzausgleich, die durch Substituenten, durch Verengerung oder Erweiterung des Ringsystems usw. verursacht sein können, wandeln die »aromatischen« Verbindungen schrittweise in »aliphatische« um. Ebenso können umgekehrt Verbindungen mit offener Kette durch passend eingeschaltete Doppelbindungen Eigenschaften annehmen, die man zu den typischen Kennzeichen der aromatischen Substanzen zu rechnen pflegt; ein besonders hübsches Beispiel hierfür bietet die von K. H. Meyer¹⁾ nachgewiesene Kuppelfähigkeit gewisser acyclischer Diene. Nimmt man hinzu, daß auch die scheinbare Dreiwertigkeit kein Charakteristikum des »aromatischen« Kohlenstoffs ist, sondern ebenso beim »aliphatischen« auftritt, so kann man nicht daran zweifeln, daß lediglich die Eigentümlichkeiten des Molekülbaus und die damit verbundene wechselnde Affinitätsbeanspruchung das verschiedene Verhalten des Kohlenstoffs in den einzelnen Körperfassen bedingen.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ B. 52, 1468 [1919].