

584. Eug. Lellmann: Ein Beitrag zur Theorie des Benzols.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Novbr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einiger Zeit die drei salzsauren Nitraniline durch die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf die Nitraniline als Nebenprodukte erhielt, fiel mir die verschiedene Beständigkeit der erwähnten Chlorhydrate an feuchter Luft auf; am leichtesten schien mir die Orthoverbindung, schwerer das Paraderivat durch Wasser in Salzsäure und Nitranilin zerlegt zu werden, während das salzsaure Metanitranilin sich bei weitem am beständigsten erwies. Das Zerfallen in Salzsäure und Base konnte man an dem Gelbwerden der beinahe farblosen Salze beobachten.

Ich habe diesen Vorgang, die Zersetzung der salzsauren Nitraniline durch Wasser, einer vergleichenden quantitativen Untersuchung unterworfen und die zu diesem Zwecke erforderlichen Chlorhydrate so hergestellt, dass ich in eine Lösung des Nitranilins in trockenem Benzol getrocknetes Salzsäuregas einleitete und den sofort entstehenden voluminösen Niederschlag, als dessen Menge nicht mehr zuzunehmen schien, absaugte, mit Benzol nachwusch und im Vacuum trocknete. Das salzsaure Metanitranilin wurde so als eine rein weisse Masse erhalten, während das Orthoderivat einen gelblichen Ton und die Paraverbindung einen Stich ins Graue zeigte; die Reinheit der drei Verbindungen wurde durch Chlorbestimmungen festgestellt.

Es wurde nun unter zwei verschiedenen Bedingungen die Einwirkung des Wassers auf die salzsauren Nitraniline studirt: Einmal brachte man von allen drei Verbindungen dieselbe Quantität (0.6504 g) in möglichst gleich grossen Tiegeln mit derselben Menge (9 ccm) Wasser zusammen, und stellte die Tiegel unter eine gut schliessende Glasglocke; nach achttägigem Verweilen unter derselben wurden die drei Gefässe unter eine andere Glasglocke gebracht, die Schwefelsäure und festes Natriumhydroxyd enthielt. Nach 14 Tagen waren Wasser und frei gewordene Salzsäure vollständig absorbiert und die sodann vorgenommenen Chlorbestimmungen ergaben, dass

vom <i>o</i> -Nitranilinchlorhydrat . .	9.64 pCt.
» <i>p</i> -Nitranilinchlorhydrat . .	5.21 »
» <i>m</i> -Nitranilinchlorhydrat . .	0.84 »

in Base und Säure zerlegt waren. Es folgt hieraus bei allen drei Verbindungen eine theilweise Spaltung in Base und Säure; beim Metaderivat ist die zerlegte Quantität indessen so klein, dass die gefundene Differenz nicht viel grösser ausfällt als die durch die Fehlerquellen der Analyse entstehende. Es wurden daher die Bedingungen einer zweiten Versuchsreihe so gewählt, dass die Wirkung des Wassers eine

energischere sein musste. Man versetzte gleiche Quantitäten der salzsauren Nitraniline (0.5171 g) in gleich grossen Kölbchen mit derselben Wassermenge (27 ccm), erwärmte auf einem gleichmässig erhitzten Sandbade die Flüssigkeiten kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden und liess hierauf in einem auf 75^o erhitzten Raume zur Trockne dampfen. Es ergab sich, dass

vom <i>o</i> -Nitranilinchlorhydrat . .	63.8 pCt.
» <i>p</i> -Nitranilinchlorhydrat . .	13.1 »
» <i>m</i> -Nitranilinchlorhydrat . .	3.4 »

in Base und Salzsäure gespalten waren.

Wie man sieht, steht die Reihenfolge der Zersetzlichkeit nach diesen Beobachtungen mit obigen Resultaten in Uebereinstimmung: Die Metaverbindung ist die beständigste, weniger beständig das Paraderivat und am zersetzlichsten die Orthoverbindung.

Vergleicht man das Verhalten der drei salzsauren Nitraniline mit dem des durch Wasser nicht zerlegbaren salzsauren Anilins, so ergibt sich, dass die Einführung der Nitrogruppe an der Metastellung den basischen Charakter am wenigsten schwächt, stärker an der Para- und in noch bedeutend höherem Grade an der Orthostellung; mit anderen Worten kann man sagen, dass die Nitrogruppe, ohne sich selbst zu verändern, im salzsauren Nitranilin diesem eine Reaktionsfähigkeit (nämlich Abspaltung von Salzsäure durch Wasser) verleiht, die bei dem salzsauren Anilin selbst nicht vorhanden ist, und zwar nimmt die Leichtigkeit, mit welcher diese Umsetzung erfolgt, bei Meta, Para und Ortho in der angedeuteten Reihenfolge zu, d. h. der Einfluss der Nitrogruppe auf die Gruppe $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ wächst mit der Verschiebung der ersteren von Meta zu Para zu Ortho.

Es liegt in der chemischen Literatur eine Reihe ähnlicher Beobachtungen vor, quantitative vergleichende Bestimmungen sind bis jetzt, wie es scheint, nicht vorgenommen, allein so viel ergibt sich doch aus diesen Beispielen, ganz in Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Resultaten, dass der Einfluss der Ortho- und Parastellung auf gewisse Reaktionen ein erheblich grösserer als der der Metastellung ist. Ich will nur an die folgenden Reaktionen erinnern:

Von den drei Xylole werden Ortho- und Paraderivat leicht durch verdünnte Salpetersäure in die resp. Toluylsäuren übergeführt, während Metaxylyl bedeutend schwerer oxydirt wird.

Von den drei Oxybenzoësäuren geben nur Para und Ortho mit Salzsäure bei höherer Temperatur Phenol; die Zersetzung der *m*-Oxybenzoësäure ist bis jetzt unter diesen Bedingungen nicht gelungen, eben so wenig wie die der Benzoësäure.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Nitranisole werden Ortho und Para in die entsprechenden Nitraniline umgewandelt, während die Metaverbindung und das Anisol selbst nicht zerlegt wird.

Ortho- und Parabromnitrobenzol geben mit Ammoniak ebenfalls die resp. Nitraniline; Ammoniak wirkt auf *m*-Bromnitrobenzol sowie auf Brombenzol nicht ein.

Metanitrilanin und Anilin werden beim Kochen mit Alkalien nicht angegriffen, während *o*- und *p*-Nitranilin unter Entbindung von NH_3 die entsprechenden Nitrophenole liefern; dem Metanitrilanin stellt sich in seinem Verhalten das Nitrotoluidin $\text{C}_6\text{H}_3\overset{\text{I}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{H}_3}\overset{\text{IV}}{\text{N}}\text{O}_2\text{NH}_2$, ebenfalls eine Metaverbindung, zur Seite, während das Nitrotoluidin $\text{C}_6\text{H}_3\overset{\text{I}}{\text{C}}\overset{\text{III}}{\text{H}_3}\overset{\text{IV}}{\text{N}}\text{O}_2\text{NH}_2$ mit Alkali Nitrokresol liefert und sich somit dem *o*-Nitranilin gleich verhält.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich in Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen über die salzsauren Nitraniline so viel, dass durch die Einführung eines Substituenten in ein einfaches Benzolderivat an der Metastelle häufig ein Substitutionsderivat entsteht, welches in seinem chemischen Charakter von der Muttersubstanz sehr wenig verschieden ist, dass andererseits die isomeren Ortho- und Paraabkömmlinge oft Reaktionen eingehen können, die bei dem einfachen Derivat gar nicht oder schwer durchführbar sind.

Ebensowohl kann indessen das Umgekehrte stattfinden, indem nämlich eine eingeführte Gruppe, ohne sich selbst zu verändern, hemmend auf den Verlauf einer Reaktion einwirkt, jedoch auch in diesem Falle bleibt dasselbe Verhältniss zwischen Para, Ortho und Meta bestehen, d. h. die beiden ersteren wirken stärker (hemmend) als Meta.

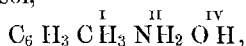
Metanitrilanin addirt sich selbst an mit Benzol verdünntes Phenylsenföl ohne Schwierigkeit (aber nicht so bereitwillig wie Anilin), während Paranitrilanin¹⁾ unter denselben Verhältnissen nicht mehr reagirt, jedoch nach meinen noch nicht ganz abgeschlossenen Beobachtungen bei vierstündigem Erhitzen mit Phenylsenföl auf 100° ohne Verdünnungsmittel den *p*-Nitrodiphenylthioharnstoff leicht bildet. Beim Orthonitrilanin ist ein Additionsproduct viel schwerer zu erzielen, es scheint jedoch, als ob beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 180° etwas *o*-Nitrothiocarbanilid entstehe.

Bei der Oxydation der drei Nitrobenzaldehyde zu den entsprechenden Säuren scheinen analoge Unterschiede hervorzutreten: *m*-Nitrobenzaldehyd wird bekanntlich durch Salpetersäure leicht oxydirt (aber immerhin schwerer als Benzaldehyd selbst), während die Paraverbindung selbst bei langem Kochen mit nicht zu concentrirter Salpetersäure sich kaum verändert. Ueber die Oxydirbarkeit des *o*-Nitrobenzaldehydes durch Salpetersäure liegt meines Wissens keine Angabe

¹⁾ Losanitsch, diese Berichte XIV, 2365.

vor, man wird indessen annehmen können, dass hier wie bei den meisten Orthoverbindungen die Oxydation nicht so leicht wie beim Metaderivat erfolgt.

Von den Amidophenolen lässt sich nur das Metaderivat leicht in ein Dioxybenzol überführen, bei der Paraverbindung gelingt die Reaction schwer, bei der dritten Isomeren garnicht; ganz analog lässt sich aus dem Amidocresol,



leicht ein Methylresorcin gewinnen ¹⁾.

Metaoxybenzoësäure wird, analog der Benzoësäure, durch Natriumamalgam zu dem entsprechenden Alkohol reducirt und unterscheidet sich dadurch von den beiden isomeren Verbindungen.

Aus den vorstehenden Beispielen, deren Zahl sich vermuthlich noch vermehren lassen wird, ergibt sich, wie durch Einführung einer Nitro- oder Hydroxylgruppe in ein einfaches Benzolderivat die Leichtigkeit, mit welcher dieses ursprüngliche Derivat eine gewisse Umsetzung einging, abgeschwächt wird, und zwar bei den drei Isomeren in der oben erwähnten Reihenfolge.

Wenn nun der Einfluss des Ortho- und Parapunctes im Benzolmolecül den des Metapunctes überwiegt, wenn ferner, wie oben durch vergleichende Affinitätsbestimmungen nachgewiesen wurde, die Wirkung eines Substituenten vom Orthopuncte grösser als vom Parapuncte ist, so muss man unter der Annahme, dass diese Differenzen am besten durch die verschiedenen Abstände der drei Puncte vom orientirenden I zu erklären sind, die Beziehungen aufstellen:

$$\begin{aligned} (\text{I}, m) &> (\text{I}, p) \text{ und} \\ (\text{I}, p) &> (\text{I}, o). \end{aligned}$$

Hierdurch verliert die vielfach auftretende Annahme, dass der Parapunct als der entfernteste zu betrachten sei, an Wahrscheinlichkeit.

Aehnliche Studien hat Ostwald ²⁾ in der Fettreihe, wo einfachere Bindungsverhältnisse existiren, angestellt; so fand dieser Forscher, dass durch die Einführung der Hydroxylgruppe für Wasserstoff in eine organische Säure die Affinitätsgrösse der letzteren zunimmt, z. B. besitzt Glycolsäure eine höhere als Essigsäure. Ganz ebenso verhält sich die Sache bei der Einführung der Hydroxylgruppe in die Propionsäure, jedoch ergibt sich in diesem Falle die interessante Thatsache, dass α -Oxypropionsäure eine wesentlich höhere Affinitätsconstante aufweist als die isomere β -Oxypropionsäure. Da nun die Constitution dieser Säuren über jeden Zweifel erhaben ist, so muss man mit Ostwald annehmen, dass die grössere Entfernung der Hydroxyl- von der

¹⁾ Knecht, diese Berichte XV, 302.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. 18, 328; 28, 449; 29, 385.

Carboxylgruppe in der β -Oxypropionsäure den Einfluss der ersteren auf die letztere, die chemische Influenz verringert und somit die Affinitätsconstante im Vergleich mit der isomeren Säure herabdrückte. Von demselben Autor sind noch einige ähnliche Fälle angeführt.

An der Hand dieser Analogiefälle mag es nun gestattet sein zu betrachten, welche den üblichen Benzolformeln das beste Bild für die angegebenen Beziehungen liefert; wir adoptiren dabei ausdrücklich die vielfach aufgestellte und von Ostwald wahrscheinlich gemachte Hypothese, dass die Entfernung von zwei Atomen oder zwei Gruppen in einem Molecül einer chemischen Verbindung mit der Anzahl der zwischen beiden Atomen oder Gruppen liegenden einfachen Bindungen wachse und abnehme.

Die Kekulé'sche Formel ergiebt im Widerspruche mit obigen Beobachtungen, dass der Parapunct der entfernteste ist.

Die Prismenformel trägt ebenfalls den oben aufgestellten Bedingungen nicht Rechnung, da in derselben die beiden Orthopuncte mit dem orientirenden durch zwei einfache Bindungen verknüpft, während die entfernteren Para- und Metapuncte direct mit dem Puncte I verbunden sind.

Das beste Bild für die angegebenen Beziehungen scheint die Diagonalformel zu liefern, insofern als die näheren Relationen zwischen dem orientirenden einerseits und den Ortho- und Parapuncten andererseits durch directe Bindungen dargestellt sind. Der Annahme dieses Formelbildes steht allerdings ein öfters geltend gemachtes Bedenken entgegen, es mehrt sich indessen in neuerer Zeit die Zahl der Fälle, zu deren Erklärung die Hypothese der Atomverkettung in ihrer jetzigen Gestalt nicht mehr ausreicht; sie bedarf vielleicht insofern einer Erweiterung, als man unter Umständen auch gewissen Erscheinungen, die man sich durch verschiedene Lagerung der Atome bewirkt denken könnte, Rechnung tragen muss.

Ich gedenke nicht näher auf die Gründe, die man für und wider die Diagonalformel geltend gemacht hat¹⁾, einzugehen, bin auch nicht der Ansicht, dass die Frage nach der Constitution des Benzols durch vorstehende Betrachtungen gelöst sei, vielleicht regen dieselben aber zu ähnlichen vergleichenden Affinitätsstudien an, von denen es scheint, dass sie bei der schwebenden Frage berücksichtigt werden müssen.

¹⁾ In neuerer Zeit: Claus, diese Berichte XV, 1405; Ladenburg, das. 1782; R. Meyer, das. 1823; Roser, das. 234S.
