

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. *Annali di chimica e di farmacologia*. 1886 No. 4. Milano.
 148. *Boletín de la academia nacional de ciencias en Córdoba* (República Argentina) VIII Entrega 4^a. Buenos Aires.
 395. Ladenburg, A. *Handwörterbuch der Chemie*. Lfrg. 18—19. Breslau 1886.
 418. Whitfield, Robert P. *Brachiopodia and Lamellibranchiata of the Raritan Clays and Greensand Marls of New Jersey*. Washington 1885 (Monographs of the United States Geological Survey Volume IX).
 1931. Fränkel, N. *Przyczynek do Znajomości tiowdufenilaminu opracował*. Kraków 1886.
 1932. Jörgensen, S. M. *Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen*. (VI. Ueber die Roseorhodiumsalze. VII. Ueber die Nitratopurpureorhodiumsalze. VIII. Ueber die Xanthorhodiumsalze.)
 1933. Meusel, Eduard. *Ueber die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reactionen*. Gera 1886.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

613. Julius Thomsen: Die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 1. Octbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Versinnlichung der Constitution des Benzols hat man viele graphische Formeln erdonnen, die zwar alle in mehr oder weniger vollkommener Weise den chemischen Eigenschaften des Benzols entsprechen, jedoch alle mit einer Ausnahme in der Beziehung mangelhaft sind, dass sie eine Lagerung der sechs Atome Kohlenstoff des Benzolmoleküls in einer Fläche voraussetzen, während es doch naturgemäss ist, die Anordnung derselben als eine räumliche anzunehmen. Ferner ist es durch meine im Jahre 1880 publicirten Versuche über die Verbrennungswärme des Benzols (vergl. diese Berichte XIII, 1808) im höchsten Grade wahrscheinlich geworden, dass das Benzolmolekül keine doppelten Bindungen enthält, und dass die sechs Atome Kohlenstoff durch neun einfache Bindungen an einander verknüpft sind.

Die von Ladenburg erdonnene Constitutionsformel, die sogenannte Prismenform, befriedigt zwar die beiden Forderungen, eine räumliche Anordnung der sechs Atome Kohlenstoff und ihre gegen-

seitige Bindung durch neun einfache Verknüpfungen, aber dieselbe ist noch mit mehreren Unvollkommenheiten behaftet. In physikalischer oder mechanischer Beziehung ist die Prismenform nur wenig befriedigend; denn das dreiseitige Prisma ist kein regelmässiger Körper, und die Höhe des Prismas steht in keinem unlöslichen Verhältnisse zu den Längen der Seiten der dreieckigen Grundflächen; auch würde es wohl grosse Schwierigkeiten darbieten, eine auf die gewöhnlichen dynamischen Principien fussende Bewegungsform der die Prismenecken bildenden Kohlenstoffatome abzuleiten. Ferner hat man auch vom chemischen Standpunkte aus behauptet (wie vor kurzem Adolf Baeyer in diesen Berichten XIX, 1797), dass die Prismenform den Thatsachen nicht hinlänglich entspricht; jedoch ist dabei wohl zu erinnern, dass, selbst wenn man auf diesem Wege die Unhaltbarkeit der Prismenform als Constitutionsform des Benzols zu beweisen im Stande wäre, gleichwohl kein Beweis für die Gültigkeit der Kekulé'schen Form geliefert sein wird, denn diese Constitution befriedigt keine der genannten Forderungen, eine räumliche Anordnung und eine Bindung der sechs Kohlenstoffatome durch neun Valenzen.

Es scheint demnach angemessen sich nach einer neuen Constitutionsform für Benzol umzusehen; ich glaube, dass man auf dem folgenden Wege zu einer rationellen Lösung des Problems gelangt.

1. Das Molekül des Benzols enthielt erfahrungsmässig sechs Atome Kohlenstoff, die alle chemisch gleichwertig sind und demnach auch dieselben physikalischen Bedingungen erfüllen müssen.

2. Eine völlig regelmässige räumliche Anordnung von sechs Punkten führt zum regulären Octaëder, man darf demnach wohl annehmen, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols bezüglich räumlicher Anordnung den sechs Ecken des Octaëders entsprechen und folglich alle regelmässig in einer Kugelfläche vertheilt sind.

3. Das reguläre Octaëder ist durch drei gleich lange, sich gegenseitig halbirende, senkrecht gegen einander gestellte Axen bestimmt; die Endpunkte der Axen bilden die Ecken des Octaëders. Die drei Axen sind demnach das Fundamentale des Octaëders, und man darf deshalb annehmen, dass sie auch das Unveränderliche im Benzolmolekül darstellen, und dass die diesen drei Axen entsprechenden Bindungen zweier Kohlenstoffatome sich als unlöslich herausstellen, wenn keine Störung des Gleichgewichts stattfinden darf.

4. Von den sechs Kohlenstoffatomen des Benzols sind zwar je zwei durch diese axiäre Bindung verknüpft; um aber die gegenseitige Lagerung der sechs Atome zu sichern, d. h. um die gegenseitig senkrechte Stellung der drei von einander unabhängigen Axen festzuhalten, sind mehrere Bindungen nothwendig. Dieses wird erreicht, wenn jedes Atom ein benachbartes Atom bindet, wodurch für jedes Atom eine Bindung zwischen je zwei Axen stattfinden wird, oder

wenn jedes Atom zwei benachbarte Atome bindet, wodurch für jedes Atom zwei Bindungen zwischen den drei Axen stattfinden werden. Diese Bindungen entsprechen selbstverständlich den Kanten des Octaëders; man kann sie peripherische Bindungen nennen.

5. Da durch die peripherischen Bindungen die Gleichwerthigkeit der sechs Kohlenstoffatome nicht beeinträchtigt werden darf, so müssen diese Bedingungen gleichförmig vertheilt sein. Diese Forderung gestattet nur eine Lösung der Aufgabe und zwar so, dass im Benzol jedes Atom Kohlenstoff drei andere Atome bindet, von welchen jedes einer der drei Axen angehört, und die gegenseitig keine Bindungen darbieten.

Ein Blick auf die beistehenden Figuren erleichtert das Erkennen der aus dem Entwickelten folgenden Constitution des Benzols. Figur 1 zeigt das reguläre Octaëder in perspectivischer Darstellung; die Ecken desselben sind mit den Zahlen 1 bis 6 bezeichnet: die drei Axen werden dann 1:4, 2:5 und 3:6. Die Figur 2 zeigt dieselben 3 Axen, deren

Endpunkte demnach als der Ort der Kohlenstoffatome angenommen werden. Wenn nun ausser der axiären Bindung zweier Atome auch eine Bindung zwischen jedem Atom und einem Nachbaratom stattfinden soll, so kann dieses in gleichförmiger Weise nur dadurch geschehen, dass das Atom 2 an Atom 3, Atom 4 an 5 und 6 an 1 gebunden werden, oder auch 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sich binden. Figur 2 zeigt den ersten Fall; die Figur wird für den zweiten Fall mit jener symmetrisch: jedes Atom ist nun an zwei andere gebunden, es hat folglich 2 Valenzen disponibel, und die gesättigte Wasserstoffverbindung ist C_6H_{12} oder Hexahydrobenzol.

Wenn nun für jedes Atom Kohlenstoff noch eine Bindung eintreten soll, wodurch von den vier Valenzen des Atoms nur eine zurückbleibt, so kann diese Forderung nur dadurch erfüllt werden, dass die Atome 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sich durch eine Valenz binden; alsdann entsteht die in der Figur 3 dargestellte Form des Moleküls, welche dem Kohlenwasserstoff

Fig. 1

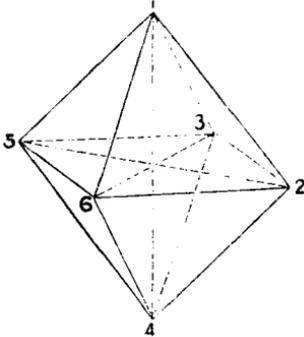
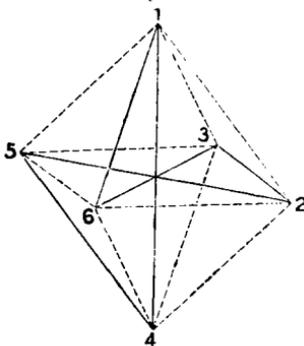
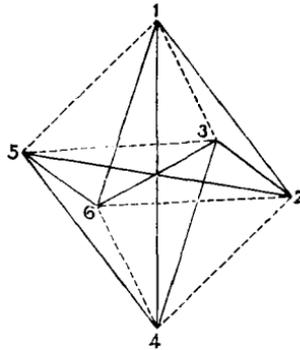


Fig. 2



C_6H_6 , d. h. dem Benzolmolekül entspricht. In demselben ist dann jedes Atom Kohlenstoff an drei andere gebunden, und zwar so, dass diese drei Atome jedes einer der drei Axen angehört. So ist z. B. das Atom 1 mit den drei Atomen 2, 4 und 6 verbunden, welche den drei Axen 2:5, 1:4 und 3:6 angehören, und so auch für die anderen Atome. Beachtenswerth ist es, dass die drei mit demselben Kohlenstoffatome verbundenen Atome unter sich ungebunden aufgetreten, nämlich die Atome 2, 4 und 6, beziehungsweise 1, 3 und 5. Das eine der drei Atome ist mit dem sie gleichzeitig bindenden Atome durch eine axiäre, die beiden anderen durch peripherische Bindungen verknüpft.

Fig. 3



Die Eigenschaften dieser sphärischen oder octaëdrischen Constitution des Benzolmoleküls sind dann:

1. Die sechs Atome Kohlenstoff sind gleichmässig in einer Kugelfläche vertheilt und entsprechen den Ecken eines regulären Octaëders.
2. Alle Kohlenstoffatome sind identisch; jedes derselben ist mit drei anderen durch eine axiäre (diametrale) und zwei peripherische Bindungen verknüpft.
3. Zweifache Substitutionsproducte sind nur zu dreien möglich; z. B. 1:2, 1:3 und 1:4, denn die Atome 2 und 6 sowie 3 und 5 sind gegenüber dem Atom 1 völlig identisch.
4. Die drei axiären, das Octaëder constituirenden Bindungen sind unlöslich, wogegen von den sechs peripherischen Bindungen sich jede zweite auslösen lässt, ohne die Stabilität des Axensystems aufzuheben.

Eine beträchtliche Erleichterung in der Benutzung der octaëdrischen Constitution wird erreicht, wenn man anstatt der perspectivisch dargestellten Form eine Projection derselben benutzt. Bekanntlich ist die Projection eines auf einer seiner Flächen liegenden Octaëders ein reguläres Sechseck. Wird die Fläche 1:3:5 als Grundfläche gewählt, so erhält man die in Figur 4 enthaltene Projection, in welcher die Zahlen dieselben Ecken bezeichnen, wie in den vorhergehenden Figuren. Die punktirten Linien 1:4, 2:5 und 3:6, welche als Diagonalen des Sechsecks erscheinen, sind die Projectionen der

Fig. 4

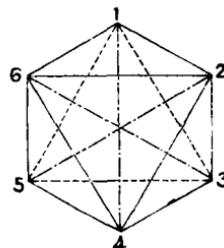
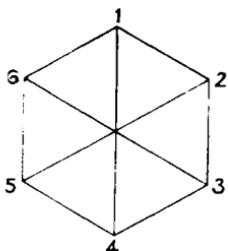


Fig. 5



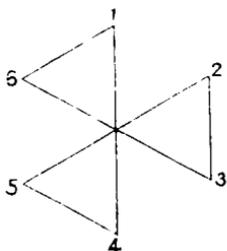
drei Axen des Octaëders. Wenn nun an den zwölf Kanten des Octaëders diejenigen weggelassen werden, welche nicht in der die Constitution des Benzols darstellenden Figur 3 enthalten sind, so folgt die Figur 5 als Projection des Benzolmoleküls.

Das reguläre Sechseck mit den drei Diagonalen ist schon vorher öfters als Ausdruck für die Constitution des Benzols benutzt worden; jetzt aber sieht man die eigentliche

Bedeutung desselben als Projection des octaëdrisch geordneten Benzolmoleküls, und man erkennt den Unterschied zwischen den verschiedenen Bindungen; denn die Diagonalen entsprechen den Axen des Octaëders, die durch dieselben angedeuteten Bindungen sind folglich die drei axiären Bindungen; die übrigen sechs sind aber peripherische Bindungen zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. Jene sind als unlösliche, diese aber als lösliche Bindungen angenommen. Auch folgt daraus der Unterschied zwischen den beiden in der Figur 5 scheinbar gleichen Bindungen 1:2 und 1:4, denn jene ist eine peripherische, diese eine axiäre. Die drei isomeren zweifachen Substitutionsproducte sind folglich wie vorher 1:2, 1:3 und 1:4, indem, wie oben gezeigt, die Atome 2 und 6 sowie 3 und 5 dem Atom 1 gegenüber völlig identisch sind. Die sogenannten Ortho- und Metaverbindungen entsprechen folglich einer Substitution an den beiden in einer Kante des Octaëders liegenden Kohlenstoffatomen, während die Paraverbindungen durch Substitution an zwei symmetrisch gelegenen, durch eine Axe verbundenen Kohlenstoffatomen entstehen. Die sogenannten symmetrischen dreifach substituirten Körper entsprechen leichtverständlich einer gleichzeitigen Substitution an den drei in einem Dreieck des Octaëders liegenden Atomen wie 1:3:5 oder 2:4:6, zwischen welchen keine Bindung stattfindet.

Die Additionsproducte entstehen durch Lösung einer oder mehrerer der peripherischen Bindungen; die Addition findet demnach stets gleichzeitig an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen statt, d. h. an den beiden in einer Kante liegenden Atomen. Im Ganzen können drei peripherische Bindungen gelöst werden, ohne dass der octaëdrische Bau gestört wird, z. B. 2:3, 4:5 und 6:1. In diesem Falle entsteht das durch die Figur 2 dargestellte Molekül, welches dem Kohlenwasserstoff C_6H_{12} entspricht, und dessen Projection durch die beistehende Figur 6 gegeben ist; nur eine solche Verbindung lässt sich ableiten.

Fig. 6



Eine Vergleichung der in der Figur 5 gegebenen Projection des octaëdrisch geord-

neten Benzolmoleküls mit dem von Kekulé zur Versinnlichung der Constitution des Benzols benutzten Sechseck (vergl. Figur 7) zeigt eine fast vollständige Uebereinstimmung. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in diesem Sechseck

drei doppelte Bindungen anstatt sechs einfacher in ersterer Figur enthalten sind. Nun ist aber nur die eine Hälfte jeder doppelten Bindung löslich; das Kekulé'sche Sechseck enthält folglich sechs unlösliche Bindungen, ebenso ist es der

Fall mit der Projection des octaëdrischen Benzols; dieses enthält ebenfalls sechs unlösliche Bindungen, nämlich die drei axiären (die Diagonalen) und jede zweite der sechs peripherischen.

Die graphische Darstellung sämtlicher vom Benzol abgeleiteten Körper wird in beiden Fällen völlig dieselbe, so dass in dieser Beziehung eine völlige Uebereinstimmung herrscht; nur sind stets die doppelten Linien der einen Figur durch einfache Linien und Diagonalen der anderen Figur ersetzt. So wird z. B. die Constitution des Naphtalins in den beiden Fällen die in Figur 8 gegebene Form erhalten. Man erkennt gleich in der neuen Figur den Unterschied zwischen den vier Kohlenstoffatomen 1 und 4 einerseits und den anderen vier den Zahlen 2 und 3 entsprechenden: denn jene sind durch eine axiäre 1:4, diese durch eine peripherische Bindung 2:3 verknüpft (vergl. Figur 1), und so geht es in allen anderen Anwendungen der neuen Form.

Erwägt man schliesslich, dass das in Figur 5 gegebene Sechseck mit drei Diagonalen sämtliche aromatische Verbindungen ebenso leicht und übersichtlich wie das Kekulé'sche versinnlicht; dass es ferner als Projection einer sphärischen, die einfachsten Gleichgewichtsbedingungen befriedigenden Anordnung des Benzolmoleküls sich herausstellt, und dass es schliesslich die aus der Verbrennungswärme abgeleitete Forderung der neun einfachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen erfüllt, so darf man erwarten, dass das reguläre Sechseck mit den drei Diagonalen, als Projection des spärischen Baues des Benzolmoleküls, künftig zur Versinnlichung der Constitution der Benzolderivate benutzt werden wird, und dass man das übliche Sechseck mit den drei doppelten Bindungen verlassen wird, da dieses weder mit einer räumlichen Anordnung der Kohlenstoff-

Fig. 7

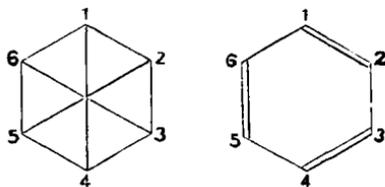
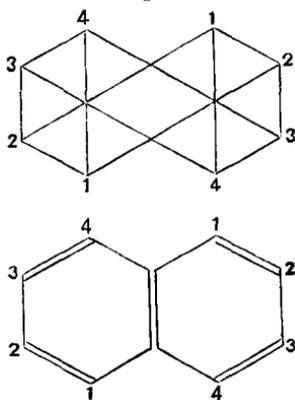
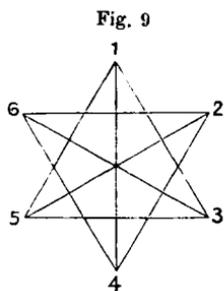


Fig. 8



atome des Benzolmoleküls vereinbar ist noch auch die Forderung an neun einfache Bindungen erfüllt.

Zur Vervollständigung werde ich nur hinzufügen, dass ausser der in



Figur 3 gegebenen Anordnung noch eine andere Lage der sechs symmetrischen, peripherischen Bindungen denkbar wäre, nämlich so, dass dieselben den Kanten zweier entgegengesetzten Dreiecke, wie 1 : 3 : 5 und 2 : 4 : 6, entsprechen. Die Projection dieser Anordnung würde die beistehende Figur 9 geben, die auch als Benzolform bekannt ist. Da aber aus dieser Form kein symmetrisches Hexahydrobenzol sich ableiten lässt, so ist sie nicht als Constitutionsform für Benzol

verwendbar.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1886.

614. Georg Bender: Ueber Kohlensäureäther.

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

(Eingegangen am 13. Novbr.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung über Kohlensäureäther¹⁾ hatte ich vergessen zu erwähnen, dass der dort als Anhydro-*o*-Amidophenylkohlensäure beschriebene Körper vielleicht mit von Groenik²⁾ und von Kalckhoff³⁾ erhaltenen Substanzen identisch wäre.

Inzwischen hat Sandmeyer⁴⁾, der den Groenik-Kalckhoff'schen Körper auf einem neuen Wege erhalten hat, auf die Möglichkeit dieser Identität hingewiesen.

Nach dem unten Mittheilenden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Oxymethenylamidophenol Sandmeyer's mit meiner Verbindung identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2265.

²⁾ Bull. soc. chim. 25, 177.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1828.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2655.