

**468. H. Sachse: Ueber die Configuration des Benzolmoleküls.**

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den drei gegenwärtig noch in Betracht kommenden Benzolformeln von Kekulé, Ladenburg und Claus besitzt die erste die grösste Wahrscheinlichkeit. Der einzige gegen dieselbe erhobene Einwand ist der, dass sie mehr als drei Disubstitutionsproducte zulasse. Kekulé nahm daher an, dass unsere graphische Darstellungsweise nur eine unvollkommene Wiedergabe der hier vorliegenden Verhältnisse gestatte, so dass eine Lösung dieses Conflictes nur von einer räumlichen Deutung unserer Formeln zu erwarten wäre. Die im folgenden aufgestellte Configuration, aus der sich alle Eigenthümlichkeiten des Benzolmoleküls mit Nothwendigkeit ergeben, lässt diese Vermuthung als gerechtfertigt erscheinen.

Als Voraussetzungen liegen dem folgenden die Hypothesen von van'tHoff und Wislicenus zu Grunde. Nun hat aber bereits Lossen<sup>1)</sup> hervorgehoben, dass jene Hypothesen nothwendigerweise zu bestimmten Annahmen über die Gestalt der Atome führen, worin ihm Wislicenus<sup>2)</sup> vollkommen beistimmt. Ich kann daher von folgenden Sätzen ausgehen:

Das Kohlenstoffatom besitzt, gleichviel wie es im übrigen gestaltet sein mag, vier Punkte von grösster gleicher Entfernung vom Mittelpunkte, die in den Ecken eines regulären Tetraeders liegen, und nach denen die vier Affinitätskräfte gerichtet sind. Diese Punkte mögen daher als Affinitätspunkte bezeichnet werden. Eine n-fache Bindung zweier Kohlenstoffatome bedeutet soviel als eine solche Berührung, bei der sie n-Affinitätspunkte gemein haben. Ein einfach gebundenes Atompaar befindet sich daher in Ruhelage, wenn die beiden Schwerpunkte und der gemeinsame Berührungspunkt (Affinitätspunkt) in einer Geraden liegen, ein doppelt gebundenes Atompaar, wenn die beiden Schwerpunkte und die gemeinsame Kante in einer Ebene liegen.

Aehnlich, wie dem Kohlenstoffatom das Tetraeder, liegen auch den Atomen der übrigen Elemente gewisse durch Zahl und Lage der Affinitätspunkte bestimmte geometrische Ideale zu Grunde.

Man erfährt demnach, was eine jede der drei Benzolformeln im Sinne dieser Anschauungen gedeutet sagt, wenn man die Ecken von sechs gleichen regulären Tetraedern entsprechend den in den einzelnen Formeln ausgesprochenen Forderungen verbindet. Dies führt aber bei allen drei Formeln zu Systemen, die den zu stellenden Anforderungen nicht genügen. Abgesehen von anderen Unvollkommenheiten lässt insbesondere kein System erkennen, warum gerade der sechsgliedrige

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3306.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 581.

Ring vor allen anderen durch Leichtigkeit der Bildung, Stabilität und durch die Fähigkeit, sich zu Gruppen von mehreren Ringen zu condensiren, ausgezeichnet ist, keines giebt Aufschluss, warum diese Condensation gerade so erfolgen muss, dass je zwei zusammenhängende Ringe zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Dies alles sind aber That-sachen, die mit der Aneinanderfügung der Kohlenstoffatome im Benzol-molekül offenbar im engsten Zusammenhange stehen.

Wir müssen daher annehmen, dass hier die Atome in einer von der gewöhnlichen abweichenden Weise mit einander verbunden sind. Es leuchtet auch ein, dass die Gesetze der molekularen Statik bei jenen Atomcomplexen, die man als »Kerne« bezeichnet, Modificationen erleiden werden. Man ist daher nicht berechtigt, jene Bindungsweisen, die man aus dem Verhalten der Kohlenstoffatome in offenen Ketten erschloss, auch für diese Atomgruppierungen als die einzig möglichen gelten zu lassen.

Zur Rechtfertigung unserer auf diese Anschauungen gegründeten Benzolconfiguration sei noch auf das in folgenden Sätzen niedergelegte Hauptergebniss der neuesten Experimentaluntersuchung v. Baeyer's<sup>1)</sup> hingewiesen:

»Aus diesem Grunde glaube ich, dass die Terephtalsäure eine Constitution besitzt, die durch keine der hiserigen Theorien erklärt wird . . .« Die Di- und Tetrahydrosäure tragen durchaus den Charakter ungesättigter fetter Säuren an sich, die Terephtalsäure ist dagegen im höchsten Grade beständig. Verschwunden ist die Aufnahme-fähigkeit für Halogene, verschwunden ist die leichte Oxydirbarkeit, welche doch durch den Hinzutritt einer dritten doppelten Bindung ver-stärkt werden musste, da die Dihydrosäure schneller oxydirt wird als die Tetrahydrosäure. Hieraus folgt, dass die Terephtalsäure keine doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinn enthalten kann.«

In der That werden wir an unserem Benzolmolekül derartige für die aromatischen Kerne charakteristische, durch keine der bisherigen Theorien darstellbare Bindungsweisen vorfinden, die dann dazu führen, die gewöhnlichen Doppelbindungen als speciellen Fall von »Kanten-bindungen« aufzufassen.

Die von mir angenommene Gestalt des Benzolmoleküls lässt sich am besten durch ein Modell<sup>2)</sup> wiedergeben, welches man leicht auf

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 120. Die Ansichten indessen, zu denen A. v. Baeyer auf Grund dieser Ergebnisse gelangt, dürften mit den allge-mein geltenden, Kräfte betreffenden Vorstellungen schwer vereinbar sein.

<sup>2)</sup> Da selbst die klarste Beschreibung dieser räumlichen Verhältnisse keinen genügenden Ersatz eines Modelles zu bieten vermag, Zeichnungen andererseits höchst complicirt ausfallen würden, so ist im Interesse möglichster Kürze alles folgende unter der Voraussetzung dargestellt, dass der geehrte Leser die weiteren Erörterungen durchweg am Modell verfolgt.

folgende Weise erhält. An einem Octaëdermodell (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 aufsitzenden Tetraëder bilden. Die sechs Tetraëder stellen die sechs Kohlenstoffatome dar. An den freien Ecken hat man sich die Wasserstoffatome haftend zu denken. Die Verbindungslinie der Mittelpunkte jener beiden freigebliebenen Grenzflächen des octaëdrischen Hohlraums möge als die »Axe« dieses ganzen Körpers bezeichnet werden.

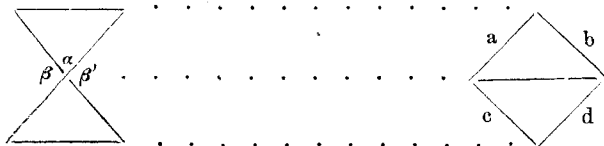
Ein Blick auf dieses Modell lässt erkennen, dass in unserem Benzolmolekül drei Affinitäten eines jeden Kohlenstoffatoms in solcher Weise von den beiden Nachbaratomen in Anspruch genommen sind, dass eine normale Bindung anderer Elemente durch dieselben ohne Aenderung des Systems nicht stattfinden kann. Ist daher diese Configuration die wahre, dann ist die Benzolformel Kekulé's allen anderen vorzuziehen, da sie die thatsächlichen Verhältnisse so vollkommen ausdrückt, als es überhaupt mit Hilfe unserer Formeln möglich ist.

Die Synthese aus Acetylen ist leicht verständlich. Bei der Temperatur, bei der das Benzol entsteht, ist eine der drei Kohlenstoffbindungen des Acetylens aufgelöst, so dass sich das Benzol durch directes Zusammentreten der Acetylenmoleküle bilden kann. Warum bei dieser Condensation gerade ein sechsgliedriger Ring entsteht, und warum dieser gerade die Gestalt unseres Systems annehmen soll, erklärt sich aus folgendem:

Der nach unserem System gebaute sechsgliedrige Ring ist der stabilste von allen möglichen aus beliebig vielen Kohlenstoffatomen in beliebiger Weise gebildeten Ringen, weil nur in ihm jedes Kohlenstoffatom so mit jedem seiner beiden Nachbaratome verbunden ist, dass es sich in Gleichgewichtslage befindet, und weil zugleich periodische Bewegungen einzelner Kohlenstoffatome in demselben nicht möglich sind, das System sich vielmehr nur als Ganzes bewegen kann.

Das letztere erkennt man sofort am Modell, das erstere ist leicht zu beweisen. Zwei Kohlenstofftetraëder nämlich, die eine Kante gemeinsam haben, befinden sich in Gleichgewichtslage, wenn die beiden in Fig. 1 mit  $\beta$  und  $\beta'$  bezeichneten Winkel, welche jene gemeinsame Kante zum Scheitel haben, gleich sind.

Fig. 1.



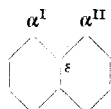
In diesem Falle beträgt die Grösse eines solchen Winkels  $\beta = \frac{360^\circ - 2 \cdot \alpha}{2}$ ; der Tetraëderkantenwinkel ist bekanntlich gleich  $70^\circ 32'$ ; setze ich diesen Werth für  $\alpha$  ein, so erhalte ich  $\beta = \beta' = 109^\circ 28'$ . Dies ist aber genau die Grösse eines Octaëderkantenwinkels. Da nun, wie wir wissen, an unserem Modell der von lanter Tetraëderdreiecken begrenzte innere Hohlraum die Gestalt eines Octaëders hat, so ergibt sich daraus mit Leichtigkeit, dass in der That jedes der sechs Tetraëder so mit seinem Nachbar verbunden ist, dass jene beiden oben bezeichneten Winkel gleich sind.

Bei der Benzolsynthese werden also die Acetylenmoleküle gerade in der Lage fixirt, die sie bei dieser Temperatur an sich schon beizubehalten streben.

Ein einziges System ist noch denkbar, welches ebenfalls die beiden angegebenen Eigenschaften hat, die dem Benzolmolekül jene Beständigkeit verleihen, dessen Bildung aber trotzdem nicht möglich zu sein scheint. Es ist dasjenige, dessen Modell man erhält, wenn man auf alle acht Dreiecke des Octaëders ein Tetraëder in der beschriebenen Weise aufsetzt. In diesem Systeme, dem eine dem Benzol ähnliche Verbindung  $C_8H_8$  entsprechen würde, berührt ein jedes Tetraëder drei andere in je einer Kante, und zwar gehören diese drei Kanten einem und demselben Tetraëderdreieck an. Ueber die Möglichkeit einer solchen Aneinanderlagerung der Atome zu einem »Kern« kann aus oben angeführten Gründen nicht von vornherein entschieden werden. Da man aber keinen solchen Körper  $C_8H_8$  mit acht gleichberechtigten Kohlenstoffatomen kennt, so müssen wir annehmen, dass eine derartige Kantenberührung, wie sie in diesem Systeme vorliegen würde, zufolge der Natur des Kohlenstoffatoms dauernd nicht stattfinden kann, worauf später zurückzukommen ist.

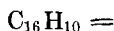
In ganz bestimmter Weise ergibt sich aus unserem Bau des Benzolmoleküls jene charakteristische Art der Condensation mehrerer Benzolringe. Der mathematische Grund hierfür liegt wiederum in der Gleichheit jener von den zusammenstossenden Flächen zweier benachbarter Tetraëder gebildeten Winkel ( $\beta$  und  $\beta'$ ), von denen der eine nach dem Innern des Moleküls, der andere nach aussen geöffnet ist. Letzterer giebt Gelegenheit zur Schliessung eines »Ringes«, der jenem, an dessen Bildung der innere Winkel theilnimmt, absolut gleich ist. Man sieht jetzt deutlich ein, warum die Condensation zweier Benzolkerne gerade so erfolgen muss, dass zwei Kohlenstoffatome beiden Kernen gemeinsam sind: Auf diese und nur auf diese Weise ist es möglich, dass beide Ringe zugleich die Gestalt jenes stabilsten aller Systeme beibehalten. Die beiden Kohlenstoffringe im Naphtalin haben genau dieselbe Gestalt wie der des Benzols.

Lässt man nun zwei Tetraëderpaare in geeigneter Weise an das Benzolmodell herantreten, so ergeben sich zwei verschiedene Systeme für das Naphtalin, je nachdem sich die beiden Tetraëderpaare an die Kanten a und d oder an c und b (Fig. 1) anschliessen. Diese beiden Systeme unterscheiden sich nämlich dadurch, dass bei dem einen die Axen (s. o.) der beiden Ringe parallel sind, bei dem andern dagegen die zweite Axe gegenüber der ersten in einer zu derselben parallelen Ebene um  $70^{\circ} 32'$  gedreht erscheint. Bei ersterem System beträgt die Entfernung der beiden mit  $\alpha^I$  und  $\alpha^{II}$  bezeichneten Stellen (d. h.



der betreffenden Affinitätspunkte)  $1 \cdot k$ , bei dem andern dagegen  $\sqrt{3} \cdot k$ , wo  $k$  die Länge der Kante des Kohlenstofftetraëders ist. Da man aber nur eine Modification des Naphtalins kennt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass nur eines dieser beiden Systeme existenzfähig ist. Für die Bestimmung, welches von beiden dem Naphtalin zukommt, bieten sich schon jetzt einige Anhaltspunkte. Dieselben sprechen in übereinstimmender Weise für das System mit parallelen Axen.

Nach Bamberger und Philip<sup>1)</sup> besteht nämlich das Pyren aus vier in folgender Weise symmetrisch condensirten Benzolkernen:



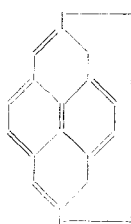
Das Naphtalinmodell mit parallelen Axen bringt die Möglichkeit, die Gruppe  $\alpha^I \epsilon \alpha^{II}$  zum Benzolring zu ergänzen, auf das vollendetste zum Ausdruck, nach dem andern System ist dies unmöglich. Unser Modell lässt also alle vier Ringe des Pyrens als normale Benzolringe erscheinen, was mit seinem chemischen Verhalten gut übereinstimmt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 365.

<sup>2)</sup> Die genannten Chemiker enthielten sich einer Entscheidung über die Details der Bindungen, bei der ihnen bisher nur die Wahl zwischen folgenden beiden wenig wahrscheinlichen Formelbildern blieb:



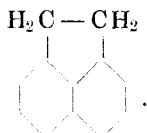
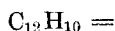
oder



Ferner spricht für das System mit parallelen Axen der Umstand, dass unter den Producten der trocknen Destillation organischer Substanzen sich von Verbindungen der allgemeinen Form



nur das Acenaphten vorfindet<sup>1)</sup>, welches folgende Constitution hat:



Hierbei werden nämlich immer die beständigsten Verbindungen entstehen, d. h. die, bei denen die Abweichung der Schwerpunkte der Atome von der Gleichgewichtslage die geringste ist.

Eine leichte Rechnung zeigt aber, dass nach dem Naphtalinsystem mit nicht parallelen Axen ein Körper



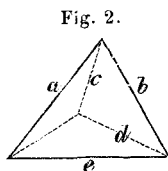
zu erwarten wäre, nach unserem System hingegen das Acenaphten.

Wenn wir also nach unseren experimentellen Erfahrungen die Form mit nicht parallelen Axen als nicht existenzfähig betrachten müssen, so werden wir zu der Annahme geführt, dass eine derartige Kantenberührung, wie sie bei jenem System für die beiden mittleren Kohlenstoffatome stattfinden würde (Fig. 2: *abd*), zufolge der Natur des Kohlenstoffatoms dauernd nicht möglich ist.

Wir begegnen hier wiederum einer Einschränkung der Möglichkeiten von Kantenberührungen, die mit der oben erwähnten leicht in Zusammenhang gebracht werden kann. Hiermit ist aber zugleich die Entscheidung für alle übrigen Fälle gegeben. Fasst man daher die erhaltenen Ergebnisse zusammen, so erhält man nur zwei zulässige Fälle von abnormen Bindungen (*ab* und *abc*). Sachgemässer erscheint es jedoch von unserem Standpunkte aus, anstatt zwischen einfacher und doppelter Bindung zwischen Ecken- und Kantenbindung zu unterscheiden. Dann würden die abnormen Bindungen nichts auffallendes

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 237.

mehr bieten. Man hätte dann folgende zulässige Fälle der Kantenbindung:



1. Eine Kante:  $a$ .
2. Zwei Kanten:
  - $\alpha$ )  $ad$ ,
  - $\beta$ )  $ab$  (abnorm).
3. Drei Kanten:  $abc$  (abnorm).

Aus der Unmöglichkeit von  $abd$  und  $abe$  ergibt sich die aller übrigen Fälle.

Dass jene Fälle  $ab$  und  $abc$  sich der Auffindung entziehen konnten und fast mussten, sieht man noch deutlicher, wenn wir die jetzt leicht zu erkennenden Gesetze dieser Bindungsweisen ableiten, deren innere Uebereinstimmung uns eine beachtenswerthe Bestätigung ihrer Wahrheit bietet.

Wie wir sehen, ist eine Kantenbindung unmöglich:

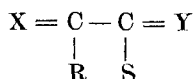
1. wenn beide oder ein Endpunkt der betreffenden Kante durch eine einwerthige Gruppe besetzt ist (vergl. Benzol u. a.);
2. wenn von den anstossenden Kanten beiderseit je eine bereits zu einer Kantenbindung verwandt wird;

dagegen möglich:

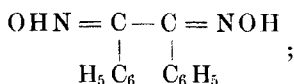
1. wenn keiner der beiden Endpunkte durch eine einwerthige Gruppe besetzt ist;
2. wenn nur einerseits anstossende Kanten zu Kantenverbindungen verwandt werden ( $ab$  und  $abc$ ).

Die Bindungen des zweiten Falles sind weniger fest, als die des ersten und haben daher nur unter besonderen Bedingungen (z. B. ringförmige Gruppierung) dauernden Bestand.

Da nun bei der Kantenbindung zweier Atome die gemeinsamen Affinitätspunkte nicht mit den beiden Schwerpunkten in einer Geraden liegen, also die Hauptkraftrichtungen einen Winkel mit einander bilden, so ist es leicht verständlich, dass die gegenseitige Neutralisation bei der Kantenbindung eine unvollständige ist, woraus sich obige Gesetze und insbesondere die Möglichkeit von Bindungen wie  $ab$  und  $abc$  erklären. Man erkennt auch, dass jene Bindungsweise 2.,  $\beta$  bei allen Verbindungen vorliegen kann, die die Gruppe =  $\text{CH}-\text{CH}=\text{}$  enthalten, oder ganz allgemein bei Verbindungen von folgender Formel und zwar nur bei solchen:



Dies Ergebniss fand vor kurzem eine Bestätigung durch die Entdeckung von V. Meyer<sup>1)</sup>, dass es zwei isomere Benzildioxime giebt von der Formel:



eine Thatsache, die allerdings V. Meyer auf ganz andere Weise zu erklären sucht. Es ist leicht ersichtlich, dass bei einer Bindung gemäss 2.,  $\beta$  zwei und nur zwei Isomere dieses Körpers möglich sind, ganz entsprechend der Isomerie von Fumar- und Maleinsäure. Ich glaube daher auch der Zustimmung V. Meyer's sicher zu sein, wenn ich auf Grund der vorliegenden Ergebnisse in den Benzildioximen anstatt einer »zweiten Art der einfachen Bindung, bei welcher jene freie Beweglichkeit (der Kohlenstoffatome) aufgehört hat«, eine zweite Art der Kantenverbindung im Sinne von 2.,  $\beta$  annehme, zumal da die Deutung dieses Chemikers statt zweier Isomere drei erwarten lässt.

In welchen anderen Verbindungen unserer allgemeinen Formel  $\text{X} = \text{CR} - \text{CS} = \text{Y}$  nun ebenfalls eine solche Bindung statt der normalen anzunehmen ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Denn auch wenn keine Isomerie constatirt werden kann, ist die Möglichkeit jener Bindungsweise nicht ausgeschlossen, da der chemische Charakter der beteiligten Gruppen meist nur eine Anordnung zulassen wird.

Dass unser Modell die Isomerieverhältnisse des Benzols auf das vollkommenste wiedergiebt, bedarf wohl keiner Erörterung. Wie man sieht, enthält auch die Ladenburg'sche Prismenformel eine nicht unwesentliche Wahrheit, indem in ihr die Thatsache Ausdruck findet, dass die Schwerpunkte der sechs Kohlenstoffatome zu je dreien in zwei parallelen Ebenen liegen.

Von besonderem Interesse sind die Entfernungen zweier in Ortho-, Meta-, Parastellung befindlicher Affinitätspunkte. Bezeichnen wir sie mit  $o$ ,  $m$ ,  $p$ , so ist

$$o = \sqrt{2} \cdot k; \quad m = 2 \cdot k; \quad p = \sqrt{6} \cdot k;$$

so dass

$$o : m : p = \sqrt{1} : \sqrt{2} : \sqrt{3} \quad \text{oder} \\ o^2 : m^2 : p^2 = 1 : 2 : 3;$$

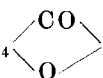
wonach sich die gegenseitige Fernwirkung der in jenen Stellungen befindlichen Gruppen beurtheilen lässt.

Dass die *o*-Dioxybenzole kein inneres Anhydrid zu bilden vermögen, während man doch das analoge Aethylenoxyd kennt, ergibt sich leicht. Aus der Existenz der Verbindungen  $\text{C} = \text{O}$  und  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$

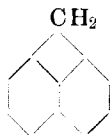
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 784 u. 946.



folgt nämlich gemäss unserer Definition der Bindung, dass die Entfernung der beiden Affinitätspunkte des Sauerstoffatoms gleich der zweier Affinitätspunkte des Kohlenstoffatoms ( $= k$ ) sein muss. Da nun die Kohlenstoffatome des Benzols unbeweglich sind, so ist wegen  $o = \sqrt{2} \cdot k > k$  eine solche Verbindung nicht möglich.

Gegen die Formel des Salicylids  $C_6H_4$   ist dagegen von unserem Standpunkte aus nichts einzuwenden, wenn auch seine Bildung, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, schwieriger erscheint, als die des Phtalsäureanhydrids.

Hier sei auch erwähnt, dass nach unserem Naphtalinsystem von allen Dioxynaphtalinen nur das noch nicht dargestellte  $\alpha\alpha$ -Dioxy-naphtalin ein inneres Anhydrid zu bilden vermag. Ferner erkennt man die Möglichkeit einer Verbindung von folgender Constitution:



Beide Körper würden weitere zwingende Beweise für das parallel-achsige Naphtalinsystem liefern. ( $\alpha^I \alpha^{II} = k$ )

Man sieht, dass sich in der That unter Zugrundelegung der angegebenen höchst einfachen Principien alle Eigenthümlichkeiten des Benzolmoleküls als in seiner Configuration und diese wiederum in der Natur des Kohlenstoffatoms begründet erweisen. Ich glaube darin eine Bestätigung der Kekulé'schen Ansichten über die Constitution des Benzols erblicken zu dürfen.

Weitere Anwendungen dieser Anschauungen, wie z. B. auf die Additionsproducte des Benzols, auf die Chinonderivate u. a. muss ich auf eine andere Gelegenheit versparen.