

Die etiolirten Sprösslinge zeigten auch eine 5 procentige Ausbeute an Furfurol (auf die trockne Substanz berechnet) und gaben gleichzeitig keine von den Reactionen der Pentosen.

Diese Resultate sind immerhin nur vorläufige. Es sind systematische Beobachtungen in Angriff genommen, nicht nur über die Keimungsphase, sondern auch über den Verlauf der Bildung der Gewebe beim Wachsthum der Pflanze unter gewöhnlichen Bedingungen. Wir bemerken, dass wir nicht den Wunsch haben, ein so weites Feld der Untersuchung für uns speciell zu reserviren, und wir theilen diese Resultate als einen Beitrag zu den allgemeinen Methoden pflanzenphysiologischer Untersuchung mit.

201. J. W. Brühl: Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols.

[Aus Journ. prakt. Chem. [2] 49, 201; im Auszuge.]

(Eingegangen am 27. März.)

Ad. v. Baeyer's Forschungen über die Constitution des Benzols haben ihn bekanntlich zuletzt zu der Anpahme geführt, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt¹⁾. Das Phloroglucin betrachtet er als einen Abkömmling des Kekulé'schen Benzolkerns mit drei doppelten Bindungen, die Phtalsäure dagegen und die Benzoëssäure als Derivate eines drei Parabindungen enthaltenden Sechsrings (Diagonalformel von Claus).

Die bahnbrechenden thermochemischen Arbeiten Stohmann's über die Hydrirung der Ringsysteme ergaben Resultate, welche mit

entstand) 10.3 pCt. Furfurol oder 8.03 pCt. auf das ursprüngliche Gewicht, vor dem Keimen, berechnet.

b) Bei einem zweiten Versuch wurden die Pflanzen nach der Trennung von den Rückständen der Samenhülsen etc. gewogen und untersucht.

Gewicht d. gekeimten Körner		Gewicht d. Pflanzen Samenrückstände		Gewicht d. Furfurol pCt.			
(a)	(b)	In b	In a	b' pCt.	a' pCt.	a	b
3.2	1.5	0.8	4.9	16.0	2.3	4.0	

c) Die Cellulose des Endospermas scheint gleichfalls eine Oxycellulose von diesem Typus zu sein; das ganze (d. h. 60—70 pCt. Stärke enthaltende) Endesperma liefert bei der Destillation 3.7 pCt. Furfurol (HCl).

¹⁾ Ad. v. Baeyer, Lieb. Ann. 269, 188 (1892).

den oben erwähnten anscheinend in vollkommener Uebereinstimmung sind. Die calorimetrische Verfolgung der Hydrirung des Benzols, der Phtal- und der Terephtalsäure führte Stohmann zu der Schlussfolgerung: »Die Ergebnisse der thermochemischen Forschung stehen im vollsten Einklange mit den von v. Baeyer ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate.« »Im Benzolkerne können nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein¹⁾.«

Durch das dankenswerthe Entgegenkommen des Hrn. v. Baeyer, welcher die Freundlichkeit hatte, mir kostbare Präparate zur Verfügung zu stellen²⁾, bin ich gleichzeitig mit Hrn. Stohmann in den Stand gesetzt worden, den Vorgang der Hydrirung des Benzols volumetrisch und spectrometrisch von Stufe zu Stufe zu verfolgen. Im Anschluss hieran ist auch die folgewise Entziehung von Wasserstoff vom Hexan bis abwärts zum Dipropargyl untersucht worden. Die Ergebnisse, zu welchen ich hierbei gelangt bin, stehen, wie man sehen wird, in diametralem Gegensatz zu den Schlüssen, die von den vorerwähnten beiden Forschern aus ihren Versuchen gezogen worden sind.

In der folgenden Tafel I sind die physikalischen Constanten der hier zu erörternden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

T a f e l I.

		Mol.-Gew.	Dichte	Brech.-Index bei 20°	Mol.-Vol. bei 20°	Spec. Refract.	Mol.-Refract.	
	P	d_4^{20}	n_D	$\frac{P}{d}$	$\frac{n_D^2 - 1}{(n_D^2 + 2)d} = \mathfrak{R}_D$	$\frac{(n_D^2 - 1)P}{(n_D^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_D$	\mathfrak{M}_{n_D}	
Benzol	C ₆ H ₆	78	0.8799	1.4967	88.65	0.3324	25.93	26.13
Dihydrobenzol . .	C ₆ H ₈	80	0.8478	1.4699	94.36	0.3291	26.33	26.51
Tetrahydrobenzol .	C ₆ H ₁₀	82	0.8102	1.4435	101.21	0.3277	26.87	27.01
Hexahydrobenzol .	C ₆ H ₁₂	84	0.790	1.426	107.2	0.3255	27.56	27.66
Hexan	C ₆ H ₁₄	86	0.6603	1.3734	130.25	0.3454	29.70	29.84
Hexylen	C ₆ H ₁₂	84	0.6825	1.3939	123.08	0.3506	29.45	29.61
Diallyl	C ₆ H ₁₀	82	0.6880	1.3981	119.18	0.3509	28.77	28.96
Dipropargyl . . .	C ₆ H ₆	78	0.8049	1.4402	96.91	0.3278	25.57	25.74

Verfolgt man in dieser Tafel zunächst die Constanten in der Spalte, welche die Dichte d_4^{20} enthält, so ergibt sich vom Benzol beginnend zu Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Hexahydrobenzol eine stetige Abnahme der Zahlenwerthe, welche ungefähr 2—3 Einheiten der zweiten Decimale beträgt. Vom Hexahydrobenzol weiter abwärts zum Hexan erfolgt dann eine sprunghafte Aenderung, eine plötzliche

¹⁾ F. Stohman, Journ. prakt. Chem. [2] 48, 453 (1893).

²⁾ Dihydro- und Tetrahydrobenzol. Für Hexahydrobenzol wurden die nachstehenden Daten aus verwandten Körpern abgeleitet.

Abnahme der Dichte um ca. 13 Einheiten der zweiten Decimale. Von dem Hexan ab nimmt die Dichte wieder langsam zu nach dem Hexylen und Diallyl und dann erfolgt wieder ein plötzlicher Sprung, indem von Diallyl zu Dipropargyl das specifische Gewicht enorm in die Höhe schnell, um fast 12 Einheiten der zweiten Decimalstelle.

Etwas ganz Aehnliches zeigt sich bei der Durchsicht der Spalte, welche den Brechungsindex n_a enthält. Vom Benzol angefangen, nimmt durch die stufenweise Hydrirung der Zahlenwerth von n_a bis zum Hexahydrobenzol beständig ab, und zwar um etwa 2—3 Einheiten der zweiten Decimale für jeden Zuwachs von H_2 . Durch weitere Hydrirung, unter gleichzeitiger Ringsprengung, fällt der Brechungsindex plötzlich viel stärker, um von da ab, nämlich vom Hexan zum Hexylen und Diallyl, langsam wieder anzusteigen. Vom Diallyl zum Dipropargyl erfolgt dann wieder ein sprunghaftes Anwachsen.

Noch viel frappanter tritt diese sprunghafte Constantenänderung in der nächsten Colonne, bei dem Molecularvolumen $\frac{P}{d}$ in Erscheinung: ein colossales in die Höhe schnellen vom Hexahydrobenzol nach dem Hexan, und ein ebenso plötzliches Abfallen vom Diallyl zum Dipropargyl.

Auch die nächste Spalte ergibt, zwar nicht dieselbe, aber eine analoge Erscheinung. Die specifische Refraction \mathfrak{N}_a nimmt vom Benzol beginnend durch die stufenweise Hydrirung langsam und stetig ab bis zum Hexahydrobenzol, dann springt sie plötzlich in die Höhe, so dass das Hexan sogar das Benzol weit überholt. Von da ab findet wieder ein langsames Anwachsen statt und zwischen Diallyl und Dipropargyl erfolgt eine abermalige plötzliche Aenderung nach der entgegengesetzten Richtung.

Die wichtigste Constante, die Molecularrefraction \mathfrak{M} , zeigt für die rothe Wasserstofflinie α wie für die Natriumlinie ein ganz gleichmässiges Verhalten. Durch die stufenweise Hydrirung des Benzols wird die Molecularrefraction allmählich gesteigert bis zum Hexahydrobenzol. Dann erfolgt eine sprunghafte Erhöhung bei dem Zerreißen des Ringes und Bildung von Hexan. Bei der alsdann folgenden Wasserstoffziehung und Entstehung der Aethylenbindung nimmt die Molecularrefraction langsam ab über Hexylen bis Diallyl. Bei der nunmehr stattfindenden Abspaltung von $2H_2$ und Umwandlung der beiden Aethylen- in Acetylengruppen sinkt die Molecularrefraction wieder sprunghafte, ungefähr vier Mal stärker als bei der anderen Umwandlung von C_6H_{10} in C_6H_6 : Tetrahydrobenzol in Benzol.

Die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_a$ und die specifische $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_a$ verhält sich, wie in der ausführlichen Abhandlung nachgewiesen ist, ähnlich wie die übrigen Constanten.

Fassen wir die in den Zahlenverhältnissen der Tafel I zur Erscheinung kommenden Beziehungen zusammen, so ergibt sich also bei der stufenweisen Hydrirung des Benzols bis zum Hexan ebenso wie bei der darauf folgenden stufenweisen Wasserstoffabspaltung bis zu Dipropargyl an zwei Stellen, und nur an diesen, eine plötzliche Discontinuität im Verhalten sämtlicher physikalischer Kriterien: das eine Mal beim Uebergang vom Hexahydrobenzol zum Hexan, wo die Zerreiſsung des Ringes stattfindet, das andere Mal beim Uebergang von Diallyl in Dipropargyl, wo sich die Umwandlung aller Aethylen- in Acetylenbindungen vollzieht. Die Abspaltung von Wasserstoff, welche eine schrittweise Ueberführung von einfachen in sogenannte doppelte Kohlenstoffbindungen zur Folge hat, ergibt nirgends, weder bei den cyclischen, noch bei den kettenförmigen Gebilden eine ungleichmässige, eine anomale Aenderung der physikalischen Constanten — und dies findet auch beim Uebergang von Dihydrobenzol in Benzol nicht statt. In allen diesen Fällen findet vielmehr eine, wenn auch keineswegs proportionale Aenderung — was ja bei einer Reihe von Körpern nicht gleicher Constitution auch garnicht möglich ist — so doch immer eine allmähliche und continuirliche Differenzirung der physikalischen Kriterien statt. Eine Umwälzung in der Molecular-structur bei der Umwandlung von Dihydrobenzol in Benzol giebt sich in keiner Weise zu erkennen.

Hält man sich strenge an die Thatsachen, so bleibt hiernach nur der eine Schluss übrig, dass bei der Umwandlung von Dihydrobenzol in Benzol sich der Art nach dieselbe Aenderung der Constitution fortsetzt, wie sie sich auch continuirlich bei dem Uebergang des Hexahydrobenzols in die Tetra- und Dihydroverbindung, oder bei der Umwandlung von Hexan in Hexylen und weiter in Diallyl vollzieht. Da sich nun Tetra- und Dihydrobenzol in ihrem gesammten chemischen Verhalten — und auch im physikalischen — vom Hexylen und Diallyl durch nichts unterscheiden, so liegt keinerlei Grund vor, eine Abweichung in der Absättigung der disponiblen Kohlenstoffvalenzen bei den beiden Reihen anzunehmen. Vielmehr spricht alles dafür, dass im Tetrahydrobenzol wie im Hexylen eine, und im Dihydrobenzol wie im Diallyl zwei äthylenische Bindungen vorhanden sind, wie es auch der Entdecker der partiell hydrirten Benzolverbindungen, v. Baeyer, angenommen hat. Die Continuität im ganzen physikalischen Verhalten bei der stufenweisen Abspaltung von Wasserstoff vom Hexan bis zum Diallyl einerseits, vom Hexahydrobenzol bis zum Benzol andererseits, führt demnach nothwendig auch zu einer Continuität der Constitutionsänderung in beiden Reihen. Das Benzol muss hiernach ebenfalls Aethylenbindungen enthalten, und zwar drei solcher, wenn das Dihydrobenzol zwei und das Tetrahydrobenzol eine enthält.

Die Annahme, dass drei diagonale effective, oder drei centrale potentielle Bindungen im Benzol dieselbe physikalische Wirkung hervorbringen könnten wie drei Aethylenbindungen, wäre ganz willkürlich und der thatsächlichen Discontinuität bei notorischen sprungweisen Constitutionsänderungen direct widersprechend.

Die erhaltenen Resultate lassen sich nun auch noch auf ganz anderem, und zwar auf dem früher allein gangbaren Wege controliren, nämlich durch Vergleichung der beobachteten Molecularrefractionen mit den aus den angenommenen Constitutionsformeln berechneten Summen der atomistischen Refraction. Da die durch sogenannte mehrfache Bindungen bewirkten Incremente bekannt sind, da ferner ebenfalls experimentell festgestellt ist, dass die Ringschliessung durch einfache Atomverkettung spectrometrisch indifferent ist, die Molecularrefraction weder merklich erhöht noch erniedrigt, so kann in jedem Falle nachgewiesen werden, ob und wie viele mehrfache und ringschliessende Bindungen in einem Körper vorkommen.

Es ergibt sich auf diese Weise aus der folgenden Tafel II, dass, wie im Benzol drei, im Dihydrobenzol zwei, im Tetrahydrobenzol

Tafel II.

		M_α			M_{Na}		
		beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.
Hexan	C_6H_{14}	29.70	29.63	+ 0.07	29.84	29.72	+ 0.12
Hexylen	$C_6H_{12} \equiv$	29.45	29.26	+ 0.19	29.61	29.33	+ 0.28
Hexahydrobenzol .	C_6H_{12}	27.56	27.43	+ 0.13	27.66	27.62	+ 0.04
Diallyl	$C_6H_{10} \equiv_2$	28.77	28.89	- 0.12	28.96	28.93	+ 0.03
Tetrahydrobenzol .	$C_6H_{10} \equiv$	26.87	27.06	- 0.19	27.01	27.22	- 0.21
Dihydrobenzol . .	$C_6H_8 \equiv_2$	26.33	26.69	- 0.36	26.51	26.83	- 0.32
Benzol	$C_6H_6 \equiv_3$	25.93	26.32	- 0.39	26.13	26.43	- 0.30
Dipropargyl . . .	$C_6H_6 \equiv_2$	25.57	25.35	+ 0.22	25.74	25.51	+ 0.23

eine und im Hexahydrobenzol keine Aethylenbindungen enthalten sind, und dass in allen diesen Körpern eine, und zwar nur eine Ringschliessung vorkommt, die optisch indifferent ist. Ferner zeigt sich, dass die sättigungsisomeren Körper Hexahydrobenzol und Hexylen, C_6H_{12} , Tetrahydrobenzol und Diallyl, C_6H_{10} , Benzol und Dipropargyl, C_6H_6 , alle Mal verschiedene Refraction bewirken, wie es die Theorie verlangt, und dass die jedesmaligen Differenzen den theoretischen annähernd entsprechen.

Beide Prüfungsverfahren: erstens die Vergleichung der unmittelbaren Experimentalwerthe der verschiedenen physikalischen Constanten in der auf- und absteigenden Hydrirungsreihe von Glied zu Glied, und zweitens die Zusammenstellung der beobachteten Molecularrefraction und -dispersion mit der aus der Zusammensetzung berechneten in jedem einzelnen Falle, führen demnach zu demselben Ergebniss:

dass von allen für das Benzol aufgestellten Strukturformeln die Kekulé'sche die einzig anwendbare ist. Dass diese ganz verschiedenen Prüfungsmethoden das nämliche Resultat liefern, ist offenbar von grosser Bedeutung. Denn man wird, wo nur die eine derselben benutzt werden kann, auch das beschränktere Verfahren als hinreichend und das Ergebniss als zuverlässig betrachten dürfen.

Bei der Phtalsäure, von welcher v. Baeyer annimmt, dass sie den desmotropen Benzolkern, mit drei Diagonalbindungen, enthält, war vor der Hand nur einer der beiden Wege gangbar, nämlich die Vergleichung der beobachteten spectrometrischen Constanten mit den aus der Zusammensetzung berechneten Werthen. Hierbei ergab sich, dass der flüssige Aethylester der Phtalsäure sich dem Benzol in seinem gesammten spectrometrischen Verhalten anschliesst und drei Aethylenbindungen, nicht Diagonalbindungen enthält:

	M_{α}	M_{Na}
gefunden	58.20	58.61.
berechnet für die Kekulé'sche Formel $C_{12}H_{14}O_2 < O''_2 \mid \overline{\overline{3}}$	57.30	57.79.
berechnet für die Claus'sche Formel $C_{12}H_{14}O_2 < O''_2$	51.79	52.67.

Zu derselben Schlussfolgerung betreffs der Constitution des Benzolkerns führen auch meine früheren Bestimmungen bei dem Phtalylchlorid¹⁾, ferner bei der Benzoësäure und überhaupt bei allen bisher optisch untersuchten Benzolderivaten²⁾.

Benzol und Phtalsäure sind daher sicher nicht Repräsentanten desmotroper Ringsysteme, sondern sie leiten sich von dem gleichen Kern ab, und zwar von demselben, welchen v. Baeyer in der Hydroxylform des Phloroglucins annimmt. Die Ansicht, »dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt«, wird durch das spectrometrische Verhalten nach allen bisherigen Erfahrungen auf das Bündigste widerlegt.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, haben diese neuen volumetrischen und spectrometrischen Untersuchungen zu Ergebnissen geführt, welche mit den Schlussfolgerungen, zu welchen v. Baeyer aus chemischen und Stohmann aus thermischen Thatsachen gelangten, in vollkommenstem Gegensatz stehen. Hätte ich mich damit begnügen wollen, lediglich meine Befunde zu constatiren und die vorliegenden Widersprüche der Zukunft zur Lösung überlassen, so hätte ich mir meine Aufgabe allerdings wesentlich vereinfachen können. Allein die Frage nach der Constitution des Benzols wäre dann gegenwärtig nicht allein um keinen Schritt vorwärts gekommen, sondern sie würde

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 235, 1 (1886).

²⁾ Derselbe, l. c. 200, 139 (1880), Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 307 (1887)

sogar aufs neue, und in geradezu bedenklicher Weise verwirrt worden sein. Ich habe es daher für meine Pflicht gehalten, den obwaltenden Widersprüchen nachzuspüren, und zu untersuchen, ob dieselben in den Thatsachen wirklich begründet sind, oder nur in der Interpretation derselben bestehen.

v. Baeyer hat für seine oben erwähnten Anschauungen eine ganze Reihe von Argumenten, physikalischer und chemischer Natur, angeführt, die in meiner ausführlichen Abhandlung Schritt für Schritt discutirt worden sind. Wir beschränken uns hier darauf, nur eins, aber das wichtigste dieser Argumente herauszugreifen und in aller Kürze zu besprechen.

v. Baeyer hat gefunden, dass die $\Delta^{2.6}$ -Dihydrophthalsäure bei der Oxydation Benzoësäure + CO_2 , die isomeren Hydrophthalsäuren theils dieselben Producte, theils aber Phtalsäure liefern, während die der $\Delta^{2.6}$ -Dihydro-Phtalsäure analoge $\Delta^{1.4}$ -Dihydro-Terephtalsäure nicht Benzoësäure, sondern Terephtalsäure giebt, dagegen eine isomere Dihydro-Terephtalsäure ($\Delta^{2.5}$) wieder Benzoësäure liefert. Die Kekulé'sche Benzolformel eignet sich nach v. Baeyer nicht zur Erklärung dieser Oxydationsvorgänge und die Claus'sche Formel sei die einzige, welche die Bildung von Benzoësäure bei vorsichtiger Oxydation der $\Delta^{2.6}$ -Dihydrophthalsäure erklärt¹⁾.

Bei der Schätzung der Beweiskraft dieser Erscheinungen für oder gegen eine Constitutionsauffassung in Betreff des Benzolkerns hat aber v. Baeyer einen Umstand gänzlich ausser Betracht gelassen, und, wie mir scheinen möchte, einen sehr wesentlichen. Das sind nämlich die verschiedenen Stabilitätsverhältnisse der in Frage kommenden Verbindungen. Unter Berücksichtigung derselben kommt man zu ganz anderen Schlussfolgerungen.

Ordnet man nämlich die vier stellungsisomeren Dihydrophthalsäuren, *ohne sich irgendwie um deren Constitution zu kümmern*, lediglich nach dem Grade ihrer Stabilität, indem man mit A die labilste, mit B die daraus durch Umlagerung erhältlichere stabilere und so fort, mit D also die stabilste Dihydrophthalsäure bezeichnet, und stellt man in gleicher Weise die ortsisomeren Dihydroterephtalsäuren in eine lediglich nach der Stabilität geordnete Reihe zusammen, die betreffenden Körper mit A', B' u. s. w. bezeichnend, so hat man also die Stufenleiter

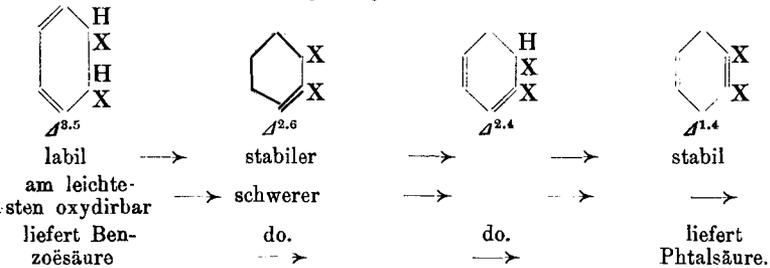
A	B	C	D	Dihydrophthalsäuren
labil	→ stabiler	→	→ stabil	
A'	B'	C'	D'	Dihydroterephtalsäuren..

¹⁾ Ad. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 269, 183 (1892).

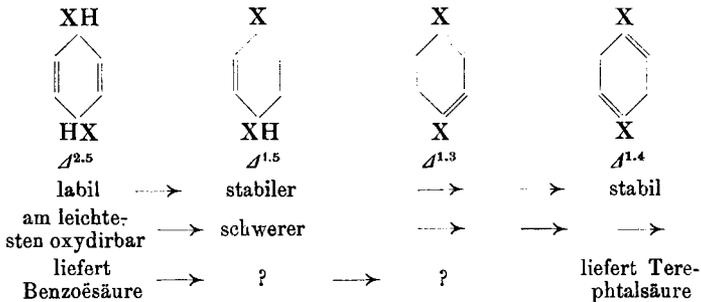
Würde sich nun ergeben, dass bei der Oxydation diejenigen Glieder beider Reihen, welche die stabilsten sind, also D und D', die entsprechenden Dicarbonsäuren liefern, während die labileren unter Kohlensäureabspaltung Benzoësäure geben, und zwar am leichtesten die labilsten, A und A', so liegt es auf der Hand, dass in solchem Falle die verschiedene Stabilität der betreffenden Dihydrosäuren das verschiedene Verhalten bei der Oxydation bedingen würde und nicht in erster Linie die Constitution des entstehenden Benzolkerns, ebenso wenig wie die Constitution der Dihydrosäuren selbst, welche in der Phtalsäurereihe ja sicher eine andere ist als in der Terephtalsäurereihe.

In der That verhalten sich nun die Sachen ganz so wie wir angenommen haben, was sich aus folgender Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse v. Baeyer's unmittelbar ergibt.

Dihydrophtalsäuren.



Dihydroterephtalsäuren.



Ob die $\Delta^{1.5}$ - und die $\Delta^{1.3}$ -Dihydrophtalsäure bei der Oxydation ebenfalls Benzoësäure zu liefern, vermögen ist unbekannt, für die erstere zum mindesten ist es aber wahrscheinlich, da sie, wie die labilere $\Delta^{2.5}$ -Säure Silbernitrat reducirt¹⁾.

Die beiden labilsten Dihydrosäuren, in der Phtalsäure- wie in der Terephtalsäurereihe, werden schon von Kupferacetat oxydirt, während dies Reagens gegen alle übrigen Dihydrosäuren wirkungslos ist²⁾.

1) v. Baeyer, Ann. d. Chem. 251, 267 (1889). 2) a. a. O. 269, 151 (1892).

Die Constitution und der Grad der Labilität ist, wie eine Betrachtung der obigen Structurschemata zeigt, in beiden Reihen durchaus nicht correlativ. Dagegen zeigt sich in beiden, dass die labilsten Verbindungen auch die oxydabelsten sind und am leichtesten unter Kohlensäureabspaltung Benzoësäure liefern, die stabilsten aber am schwersten, und zwar zu den Dicarbonsäuren oxydirt werden.

Der verschiedene Grad der Stabilität der Gesamtmolekel in den verschiedenen Dihydrosäuren genügt also in der That vollkommen zur Erklärung des Oxydationsvorganges. Die labilsten Gehilde werden eben selbstverständlich bei jeder Art chemischen Eingriffs am stärksten erschüttert und werfen daher auch am leichtesten Kohlensäure ab. Insbesondere ist aber die Kenntniss der Constitution der Oxydationsproducte: Benzoësäure, Phtalsäure, Terephtalsäure und die Kenntniss der Constitution des ihnen zu Grunde liegenden Benzolkerns zur Deutung dieses Oxydationsvorganges ganz entbehrlich und derselbe aus diesem Grunde für das genannte Constitutionsproblem von keiner entscheidenden Bedeutung.

Ebenso wenig entscheidend sind die übrigen von v. Baeyer zu Gunsten der Claus'schen Formel für die Phtalsäure angeführten Thatsachen. Dieselben lassen sich vielmehr alle mindestens ebenso gut mit der Kekulé'schen Auffassung, namentlich mit der sogenannten Oscillationsformel, vereinbaren, was in meiner ausführlichen Abhandlung eingehend begründet worden ist.

Eine so reiche Fülle von höchst anregenden und für die Entwicklung unserer Wissenschaft ungemein fruchtbaren Entdeckungen die meisterhaften Untersuchungen v. Baeyer's über die Abkömmlinge des Benzols auch gebracht haben, in Bezug auf die Frage nach dem eigenartigen Wesen, nach der Structur des Benzolkerns haben sie eine bestimmte Antwort nicht gegeben. Dagegen haben sie erst das Material geschaffen, um das Problem von Neuem auf physikalischem Wege zu bearbeiten und tiefer in dasselbe einzudringen, als es bisher möglich war.

Wenden wir uns nun zu den Ergebnissen der thermochemischen Untersuchungen.

Dass Benzol, Phtalsäure — und auch Terephtalsäure — nicht tautomere, sondern Ringsysteme ein und derselben Art enthalten, wie es sich auch aus den spectrometrischen Untersuchungen ergibt, wird durch die thermochemischen Befunde unzweifelhaft bestätigt. Denn nach den Beobachtungen von Stohmann ist der thermische Effect der successiven Hydrirung des Benzols, der Phtalsäure und auch der Terephtalsäure ein vollkommen gleicher, was nur möglich ist bei einer gleichen Constitution des Benzolkerns in allen drei Fällen.

Stohmann hat nun die merkwürdige und wichtige Entdeckung gemacht, dass beim Uebergang von den Hexahydro- zu den Tetrahydro- und Dihydroverbindungen der Terephthal- und der Phtalsäure und des Benzols selbst, eine gleichartige und continuirliche Aenderung der Wärmewerthe stattfindet, während bei der Bildung des intacten Benzolkerns aus dem Dihydroproduct in allen Fällen eine sprunghafte und discontinuirliche Aenderung der Wärmewerthe erfolgt. So fand er für das Benzol selbst und seine Hydroproducte folgende Beziehungen:

		Mol. Verbr.-Wärme Druck const.	Differenz
Benzol	$C_6 H_6$	779.8 Cal.	} 68.2 Cal. 44.0 » 41.2 » 58.0 »
Dihydrobenzol	$C_6 H_8$	848.0 »	
Tetrahydrobenzol	$C_6 H_{10}$	892.0 »	
Hexahydrobenzol	$C_6 H_{12}$	933.2 »	
Hexan	$C_6 H_{14}$	991.2 »	

Wir haben hier also die sehr auffallende und gewiss im hohen Grade interessante Erscheinung vor uns, dass der stufenweisen Umwandlung der Hexahydroverbindungen in Benzolverbindungen eine stufenweise und vom Beginn bis zum Ende continuirliche Aenderung im specifischen Gewicht, im Molecularvolum, in den Brechungsindices, im specifischen und molecularen Refractions- und Dispersionsvermögen entspricht, während in der Verbrennungswärme beim Uebergang von den Dihydroverbindungen zu denjenigen des intacten Benzolkerns eine Discontinuität, ein Sprung erfolgt.

Stohmann schliesst aus diesem thermischen Verhalten, dass drei Doppelbindungen im Benzolkern nicht vorhanden sein könnten, dass sich vielmehr beim Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen eine sprunghafte Aenderung, eine Umwälzung in der Constitution der Körper vollziehe, in Uebereinstimmung mit den Anschauungen von Baeyer's, welcher hierbei eine Umwandlung von Aethylenbindungen in Diagonalbindungen annimmt.

Beschränkt man sich indessen in der Discussion der thermochemischen Verhältnisse bei der Hydrirung geschlossener Ringe nicht, wie es bisher immer geschehen ist, auf die Betrachtung der bei diesem Vorgange auftretenden *durchschnittlichen* Unterschiede der Wärmewerthe, sondern zieht man auch die kleineren und anscheinend unwesentlichen Abweichungen in den Einzelwerthen bei den isomeren Terephthalsäureabkömmlingen, die von Stohmann genau durchgemessen worden sind, in Erwägung, indem man diese Untersuchung gleichzeitig auch auf die Gesamtheit der gegenwärtigen thermochemischen Erfahrungen auf anderen Gebieten, bei den olefinischen und aliphatischen Körpern, ausdehnt, so kommt man zu Ergebnissen, welche den Schlussfolgerungen Stohmann's durchaus nicht entsprechen, ja diesen

geradezu entgegengesetzt sind. Es wird dann auch ersichtlich, woher der anscheinende Widerspruch in dem volumetrischen und spectrometrischen gegenüber dem thermochemischen Verhalten der Benzolverbindungen bei der Hydrirung rührt und der Widerspruch verschwindet, die Störung wird zur Bestätigung des allgemeinen Zusammenhangs der Erscheinungen.

Das spectrometrische Verhalten der Körper, und wie es scheint auch das volumetrische, ist zunächst und *vorzugweise* von der Art der vorhandenen Bindungen — einfache oder sogenannte mehrfache und wie viele jeder Art — abhängig. Die nähere Beschaffenheit dieser Bindungen, ihre Festigkeit, ihre relative Stellung zu bestimmten Atomgruppen, kommt erfahrungsgemäss erst in zweiter Linie zur Geltung und ist in der Regel von untergeordnetem Einfluss.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse in thermochemischer Beziehung. Festigkeit der Bindungen, Spannungen und andere constitutive Einflüsse sind hier von grosser, ja oft von ausschlaggebender Bedeutung¹⁾. Die Bindungsweise des Sauerstoffs in den Alkylenoxyden,



, und in den Aethern, C. O. C, optisch nicht zu unterscheiden,

ist thermodynamisch gänzlich verschieden. Dasselbe gilt in Bezug auf die Kohlenstoffverkettung. Hier zeigt sich zunächst, ebenfalls im Gegensatz zu den spectrometrischen Erfahrungen, dass die einfache Kohlenstoffbindung thermisch durchaus nichts Constantes darstellt, dass sie im hohen Grade von der Stabilität der Körper, von sogenannten Spannungszuständen abhängt, zum Beispiel im Trimethylen ein ganz anderes Wärmeäquivalent besitzt als in den Hexamethylenverbindungen und auch ein anderes als in den Tetra- und Pentamethylenverbindungen. Einfache Kohlenstoffverkettungen können sich unter Umständen thermisch von einander mehr unterscheiden, als einfache von äthylenischen. In chemischer Beziehung findet bekanntlich Aehnliches statt, wie es die nämlichen, oben angeführten Beispiele illustriren. Ebenso sind Fälle bekannt, wo einfache und äthylenische Bindungen sich thermodynamisch fast ganz gleich verhalten.

Aber auch äthylenische Bindungen können thermisch unter einander sehr stark abweichen, ja hier ist die Differenzirung sehr allgemein und die Grenzen der Schwankungen sind noch weiter. Diese Thatsache ist, zum Theil wenigstens, lange bekannt und durch Stohmann's ausgezeichnete Arbeiten vielfach nachgewiesen, allein man hat sie wenig beachtet und Nutzenwendungen für constitutive Probleme niemals daraus gezogen. Und doch liegt gerade in diesem Umstande

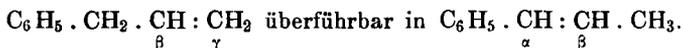
¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte, 24, 650 u. 657 (1891), 25, 1952 und 2638 (1892).

die Erklärung für das oft so verschiedenartige chemische Verhalten und den Grad der Stabilität und Additionsfähigkeit der verschiedenen, äthylenische Gruppen enthaltenden Körper.

Da nun die einfachen und die äthylenischen Bindungen zu einander thermisch in keinerlei fester Beziehung stehen, so ist es ganz unmöglich, vorauszusagen, welche Verhältnisse thermisch eintreten würden, wenn aromatische Dihydroverbindungen, in denen zwei äthylenische Bindungen vorhanden sind, sich in Benzolkörper, in denen drei diagonale oder drei centrisch-potentielle Bindungen enthalten wären, umwandeln. Es ist also gegenwärtig nicht zu ermitteln, ob alsdann dem stufenweisen Uebergang von Hexahydro- zu Benzolkörpern eine continuirliche oder eine discontinuirliche Differenzierung der Wärmewerthe entsprechen würde, und ob ein etwaiger Sprung dieser Werthe bei dem Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen nach oben oder nach unten stattzufinden hätte. Der thatsächlich beobachtete Sprung liefert also keinerlei Anhalt zur Annahme einer solchen Umwälzung in der Constitution und keine Stütze für die centrische oder für die Diagonalfornel des Benzolkerns.

Dagegen sind wir aber wohl im Stande zu prüfen, welche thermischen Erscheinungen nothwendig eintreten *müssen*, falls der Benzolkern, Kekulé's Hypothese entsprechend, drei Aethylenbindungen enthält.

Es hat sich nämlich, insbesondere aus Stohmann's grundlegenden Untersuchungen, gezeigt, dass beim Uebergang von labilen in stabile Formen — von reactionsfähigeren in weniger reactionsfähige — die Wärmeenergie regelmässig abnimmt. Dies findet z. B. bei der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure, von Oelsäure in Elaüdin-säure, von Alloximsäure in Zimmtsäure statt, ferner bei der Verschiebung der Aethylenbindung aus der labilen Stellung $\beta\gamma$ zu einem negativen Radical in die stabile Stellung $\alpha\beta$:



Bei den letzterwähnten Phenylpropylenverbindungen hat sich sogar an einer ganzen Reihe von Derivaten nachweisen lassen, dass die Stabilisirung der Aethylenbindung eine hemerkenswerth constante Abnahme der Wärmeenergie zur Folge hat, von im Durchschnitt 10 Cal.

Aehnlich sind die Umwandlungen von labilen in stabilere Formen, welche v. Baeyer bei den hydrirten Phtalsäuren und Terephtalsäure-abkömmlingen entdeckt hat. Die Ursache der mehr oder weniger ausgesprochenen Labilität oder Reactionsfähigkeit der Isomeren ist hier, ganz so wie bei den Phenylpropylenkörpern, lediglich in der wechselnden Labilität der Aethylenbindungen zu suchen, welche variirt, je nach dem Ort, den dieselben einnehmen. Von den im Vorstehenden

formulirten, vier stellungsisomeren Dihydroterephthalsäuren (vergl. Tabelle auf Seite 1072) ist die erste, $\Delta^{2.5}$, die labilste, die letzte, $\Delta^{1.4}$, die stabilste. Die drei ersteren Säuren lassen sich umlagern zu der $\Delta^{1.4}$ -Verbindung, ausserdem geht $\Delta^{2.5}$ leicht in $\Delta^{1.5}$ über. Dagegen ist eine Umlagerung in umgekehrter Reihenfolge, von $\Delta^{1.4}$ nach $\Delta^{2.5}$ nicht ausführbar. Der Grad der Labilität hängt hier von zwei Umständen ab, erstens von der Nähe des negativen Radicals X (Carboxyl) zur Aethylenbindung, zweitens von der Symmetrie der Molekel, da $\Delta^{1.4}$ weit beständiger ist als $\Delta^{1.3}$, obwohl beide Aethylenbindungen in beiden Körpern sich in der $\alpha\beta$ -Stellung befinden.

Diese Einflüsse der Verschiebung der Aethylenbindungen lassen sich nun Dank der umfassenden und bewunderungswürdig feinen experimentellen Arbeit Stohmann's glücklicher Weise auch für die Dihydroterephthalsäuren bis ins Einzelne thermodynamisch verfolgen. Es wurde nämlich gefunden :

	I Mol.- Verbr.-Wärme Cal.	II Mol.- Verbr.-Wärme Cal.	Diff. I—II. Cal.
$\Delta^{2.5}$ -Dihydrosäure	845.4	Terephthal- säure	74.5
$\Delta^{1.5}$ »	842.7	770.9	71.8
$\Delta^{1.4}$ »	836.1	—	65.2
		Δ^1 -Tetra- hydrosäure	Diff. II—I.
$\Delta^{2.5}$ -Dihydrosäure	845.4	882.8	37.4
$\Delta^{1.5}$ »	842.7		40.1
$\Delta^{1.4}$ »	836.1		46.7
		Hexahydrosäure	Diff. II—I.
Δ^1 -Tetrahydrosäure	882.8	929.0	46.2

Man sieht nun aus Columne I dieser Tabelle auf den ersten Blick, dass in derselben Stufenleiter wie die Labilität auch die Wärmeenergie der Dihydrosäuren abnimmt, also ein vollkommenes Analogon der thermodynamischen Beziehungen der $\beta\gamma$ - zu den $\alpha\beta$ -Propylenverbindungen, der Maleinsäure zur Fumarsäure etc. Man sieht ferner, dass die beiden Ursachen, welche auf den Grad der Labilität einwirken: Annäherung der Aethylenbindungen an die negativen Gruppen einerseits, symmetrische Gestaltung der Molekel andererseits, in demselben Sinne auf den Energieinhalt von Einfluss sind ¹⁾.

Zwischen der Wärmeenergie der labilsten und derjenigen der stabilsten Dihydrosäure finden wir einen Unterschied, der durch die

¹⁾ Die Verbr.-Wärme der $\Delta^{1.3}$ -Säure, nicht gemessen, liegt nämlich aller Wahrscheinlichkeit nach zwischen derjenigen von $\Delta^{1.5}$ - und $\Delta^{1.4}$ -Säure und lässt sich mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur ∓ 1 pro Mille auf 839.4 Cal. schätzen. Vergl. S. 276 der ausführlichen Abhandlung.

Differenz $845.4 - 836.1 = 9.3$ Cal. ausgedrückt wird. Bei dem Uebergang von $\Delta^{2.5}$ -Dihydrosäure in Δ^1 -Tetrahydrosäure beträgt die Energieaufnahme nur 37.4 Cal., nicht mehr als bei der Hydrirung der Anfangsglieder der Olefinreihe und fast genau ebenso viel wie bei der Hydrirung der Fumarsäure zur Bernsteinsäure. Diese Wärmeaufnahme wächst bei der Umwandlung von $\Delta^{1.5}$ -Dihydrosäure in die Tetrahydrosäure auf 40.1 Cal. und sie wächst noch weiter bis zu 46.7 Cal., wenn die stabilste der Dihydrosäuren, $\Delta^{1.4}$, hydrirt wird. Die bei der Hydrirung von stabiler $\Delta^{1.4}$ -Dihydrohysäure zu stabiler Δ^1 -Tetrahydrosäure erfolgende Aufnahme von Wärmeenergie, 46.7 Cal., ist fast genau ebenso gross als der Energiezuwachs bei der weiteren Hydrirung der Δ^1 -Tetrahydrosäure zu Hexahydrosäure, 46.2 Cal.

Wenn man den Vorgang der Hydrirung aromatischer Körper nicht nur an den Durchschnittswerthen, welche verschiedene Isomere ergeben, misst, sondern bis ins Einzelne verfolgt, so zeigt sich also zunächst, dass ebenso wie in anderen Klassen, auch bei hydrirten Benzolderivaten der Energiewerth oder die Festigkeit der Aethylenbindungen nicht constant ist. Aus rein chemischen Erfahrungen weiss man nun längst, dass die Festigkeit der *einfachen* Bindungen eine wechselnde ist, z. B., wie schon vorher erwähnt, in den Tri- und Tetramethylenverbindungen eine ganz andere ist als in den Hexamethylenverbindungen. Dass aber in Bezug auf die Festigkeit der *äthylischen* Bindungen ganz das Nämliche gilt, dass auch diese durchaus inconstant ist, von Reihe zu Reihe, ja von Glied zu Glied wechselt, kann jetzt ebenfalls als sicher festgestellt bezeichnet werden. Das thermochemische Verhalten liefert hierfür die unumstösslichen, zahlenmässigen Beweise und eröffnet so einen unerwarteten Einblick in das so eigenartige Wesen des Benzols, des Pyridins, Thiophens und anderer ungesättigter Ringsysteme.

Wir haben gesehen, dass, wenn ein Körper aus was immer für Gründen sich aus einem labilen in ein stabileres Gebilde umwandelt, er an Wärmeenergie verliert. Nun ist es eine unbestrittene Thatsache, dass der intacte Benzolkern ein viel beständigeres Gebilde darstellt als irgend eines, auch das beständigste seiner Dihydroabkömmlinge. Während z. B. die stabilste der Dihydroterephthalsäuren, die $\Delta^{1.4}$ -Säure, sich noch mit grösster Leichtigkeit mit Brom und Bromwasserstoff vereinigt und von Permanganat oxydirt wird, ist dies bei den Benzolverbindungen gar nicht, oder wie in dem Falle der Addition von Brom, lange nicht in dem Grade der Fall. Unzweifelhaft ist also der Benzolkern auch gegenüber der stabilsten Dihydroverbindung in viel höherem Maasse beständig als diese gegenüber ihrem labilsten Isomeren. Die nothwendige thermodynamische Consequenz ist aber dann, dass beim Uebergang der Dihydroverbindungen, auch der stabilsten, in Benzolgebilde, wenn dieselben, wie

ihre Hydroproducte, Aethylenbindungen enthalten, eine sprunghafte Abnahme an Wärmeenergie erfolgen muss, viel beträchtlicher als die Umlagerung der labilsten in die stabilste Dihydroform zur Folge hat.

Nun haben wir gefunden, dass die Umwandlung von Hexa- in Tetra- und von Tetra- in Dihydroverbindungen einen Energieverlust von durchschnittlich 45 Cal. bewirkt, die Ueberführung in Benzolverbindungen aber einen solchen von 68 Cal. im Durchschnitt. Die Umlagerung der $A^{2.5}$ in $A^{1.4}$ -Dihydroterephthalsäure hat aber schon eine Energieverminderung von 9.3 Cal. zur Folge und es kann uns demnach in keiner Weise verwundern, dass die Ueberführung von Dihydrobenzolverbindungen in Benzolkörper einen sprunghaften Energieverlust von ca. $68-45 = 23$ Cal. bewirkt.

Um so weniger wird uns diese Ziffer auffallend hoch erscheinen, wenn wir bedenken, dass schon die Verschiebung einer einzigen Aethylenbindung aus der $\beta\gamma$ - in die $\alpha\beta$ -Stellung zu einer Phenylgruppe (Allyl- und Propenylbenzolderivate) einen Energieaufwand von ca. 10 Cal. erfordert. Denn wenn im Benzol Aethylenbindungen überhaupt vorkommen, so sind deren gewiss am wahrscheinlichsten drei vorhanden. Und wenn schon Verschiebungen und Consolidirungen von einer Aethylenbindung Energieverluste von bis ca. 10 Cal. zur Folge haben können, so ist es nicht überraschend, dass die Stabilisirung der drei Aethylenbindungen des Benzols beiläufig 23 Cal. erfordert.

Die sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergang von Dihydrobenzolverbindungen in Benzolgebilde ist also nicht im Geringsten in Widerspruch zur Kekulé'schen Constitutionsformel des Benzolringes. Sie steht vielmehr in bester Uebereinstimmung mit der Gesamtheit der thermodynamischen Erfahrungen und insbesondere mit der unumstösslich sicher festgestellten Erscheinung des Energieverlustes bei der Consolidirung labiler Aethylenbindungen.

Eine continuirliche Differenzirung der Wärmewerthe beim stufenweisen Uebergang von den hexahydrirten bis zu den Benzolverbindungen wäre, falls Kekulé's Structurformel die richtige ist, einfach eine Unmöglichkeit. Vielmehr ist in diesem Falle nicht allein eine sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen eine absolute Nothwendigkeit, sondern sowohl die Richtung des thatsächlich beobachteten Sprunges (nach oben) als auch annähernd die Höhe desselben entspricht dem, was der Analogie nach zu erwarten war.

Es kann nun schliesslich kaum einem Zweifel unterworfen sein, dass die primäre und Grundursache der Stabilisation der Aethylenbindungen — und des correlativen Energieverlustes bei dem »Benzolwerden« — in der Symmetrie des Baues des Benzolkerns zu suchen

ist, wie man dies ja auch schon früher vermuthet hat. Allein erst die thermodynamische Untersuchung hat hierfür das zahlenmässige Beweismaterial beibringen können.

Die von Kekulé aus rein chemischen Argumenten dem Benzol beigelegte Strukturformel ist, wie wir gesehen haben, die einzige, welche mit dem volumetrischen und optischen Thatbestand vereinbar ist. Warum aber die im Benzol und seinen Substitutionsderivaten hiernach anzunehmenden Aethylenbindungen so viel weniger reactionsfähig und so viel beständiger sind, als die in den hydrirten Abkömmlingen und in den Körpern der Olefinreihe enthaltenen, darüber hat uns erst das thermochemische Verhalten Aufschluss gegeben. Wir wissen jetzt, dass bei der Entstehung der »benzolischen« Aethylenbindungen eine bedeutend grössere Wärmemenge austritt, als bei der Bildung der hydrobenzolischen und der olefinischen, und die bei der Anwesenheit von drei Aethylenbindungen früher auffallend und sogar unbegreiflich erschienene Trägheit und Beständigkeit der Benzolverbindungen wird nun mit einem Schlage klar.

Es ist also gerade das thermochemische Verhalten der aromatischen Körper, welches eine wesentliche Stütze für die constitutive Auffassung Kekulé's liefert, insofern es die scheinbare Anomalie in den chemischen Eigenschaften dieser Körper beseitigt, indem es ihre Ursachen enthüllt. Das thermische Resultat der Hydrirung der Benzolverbindungen steht somit auch nicht im geringsten in Widerspruch mit den Ergebnissen der volumetrischen und spectrometrischen Forschung. Im Gegentheil bestätigen sich die aus allen drei Untersuchungsmethoden abzuleitenden Schlussfolgerungen nicht nur vollkommen, sie ergänzen sich sogar in höchst willkommener Weise und werfen so ein neues Licht auf das eigenartige Wesen des Benzolkerns.

Die Beziehungen der Atome zu einander im Benzolkern und die Eigenart dieses merkwürdigen Gebildes werden indessen auch durch die Kekulé'sche Strukturformel nicht in idealer und erschöpfender Weise ausgedrückt, wie sich schon aus den zahlreichen Versuchen etwas anderes, vermeintlich besseres an die Stelle zu setzen, ergibt. Die beiden Hauptargumente gegen die Hypothese Kekulé's sind bekanntlich erstens die vermeintliche Unwahrscheinlichkeit oder gar Unmöglichkeit der Gegenwart von äthylenischen Bindungen, zweitens die Nichtexistenz von zwei Orthobisubstitutionsproducten. Das erste Argument ist im vorstehenden als hinfällig erwiesen, zur Beseitigung des zweiten hat Kekulé, wie bekannt, seine Oscillationsformel aufgestellt.

Eine für die Darstellung in der Ebene ersonnene Strukturformel kann eben bei einer so complicirten Molekel, wie sie uns im Benzol

entgegentritt, offenbar kein vollkommener Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse sein und wenn schon Kekulé selbst zu dem Auskunftsmittel der Combination zweier Oscillationsphasen zu einem Gesamtbilde greifen musste, so erkannte er damit ausdrücklich die principielle Unzulänglichkeit der ebenen Strukturformeln für das Benzol an und verwies auf die Nothwendigkeit einer räumlichen Anschauung. Die Richtigkeit dieses Gedankens wird um so evident, je mehr sich unsere thatsächlichen Kenntnisse vertiefen.

Eine räumliche Vorstellung über das Gefüge des Benzols von, wie mir scheint, glücklichster Conception verdanken wir nun den originellen Forschungen eines jungen, der Wissenschaft leider viel zu früh entrissenen Denkers, nämlich den Arbeiten H. Sachse's¹⁾. Die sechs Kohlenstoffatome befinden sich, wie eine Betrachtung des Sachse'schen Modells²⁾ ergibt, nicht in einer Ringebene, sondern in zwei zu einander parallelen Ebenen, ebenso die Wasserstoffatome, zu je drei in einer Ebene. Ein Gebilde dieser Art, dessen Möglichkeit nicht nur, dessen Wahrscheinlichkeit sogar von Sachse mathematisch begründet worden ist, zeigt höchst bemerkenswerthe Eigenschaften. Es ist allseitig vollkommen symmetrisch, die stufenweise Hydrirung bis zum Hexamethylen bewirkt eine gleichmässige und continuirliche Verschiebung der Tetraëder, was mit der Continuität im volumetrischen und optischen Verhalten übereinstimmt. Während aber im Dihydro- und Tetrahydrobenzol normale, äthylenisch (durch Kantenbindungen) vereinigte Kohlenstoffatompaaire sich mit den übrigen Kohlenstoffatomen in gewöhnlicher einfacher Verkettung befinden (durch Eckenberührung), sind im Benzol selbst nur Kantenbindungen vorhanden. Diese Bindungsweise ist nur dem Benzol und den nicht-hydrirten, mehrkernigen, sechsgliedrigen Ringen (z. B. Naphtalin) eigenthümlich. Obwohl also bei dem Uebergang von Dihydrobenzol zu Benzol keine andere Bindungsverschiebung eintritt als bei der Umwandlung von Tetra- in Di- und von Hexa- in Tetrahydrobenzol, so ist doch im ersteren Falle die resultirende Molekel durch eine besondere Configuration charakterisirt, welche dieselbe von allen Hydroderivaten unterscheidet. Dieser Umstand ist wohl geeignet, den gesonderten thermodynamischen Effect der Umwandlung von Dihydro- in Benzolverbindungen zu deuten. Denn räumliche Configurationsänderungen, welche keine Aenderung der Bindungsverhältnisse (Sättigung) bewirken, sind eben, obwohl in der Regel spectrometrisch von untergeordnetem Effect und auch volumetrisch weit weniger wirksam

¹⁾ Diese Berichte 21, 2530 (1888); 23, 1363 (1890); Zeitschr. f. physikal. Chem. 10, 203 (1892); 11, 185 (1893).

²⁾ Die nachstehenden Ausführungen wolle man an der Hand des Modells, welches zum Verständniss unbedingt nothwendig ist, verfolgen.

als Sättigungsänderungen, auf andere physikalische Eigenschaften und insbesondere auf die Verbrennungswärme, in der Regel von beträchtlichem Einfluss. Beispiel: Maleinsäure, Fumarsäure. So erklärt sich auch die Discontinuität der Siedepunkte zwischen Dihydrobenzol und Benzol, welche v. Bayer ¹⁾ neuerdings constatirt hat.

Sachse nimmt an, dass periodische Bewegungen einzelner Kohlenstoffatome in seinem Benzolsystem nicht stattfänden, das System sich vielmehr nur als starres Ganze bewege. Diese Annahme halte ich nicht für strenge zutreffend. Denn wir dürfen uns doch wohl nicht vorstellen, was freilich sowohl die Structurformeln als die Modelle vortäuschen, dass die Atome wie durch feste Bänder zusammen hängen. Die chemischen Valenzkräfte dürften vielmehr wohl von der Art der Gravitation sein, was die Bewegungslosigkeit einzelner Atome im Molecularsystem ausschliesst.

Denkt man sich vielmehr im Sachse'schen Modell alle sechs Kohlenstoffatome periodische Oscillationen um eine Gleichgewichtslage ausführen, so haben wir in dem Sachse'schen System ein räumliches Gebilde vor uns, dessen Projection in die Ebene die Kekulé'sche Oscillationsformel darstellt. Wenn die durch das Modell ausgedrückte Configuration die wahre ist, so stellt also die Kekulé'sche Structurformel die thatsächlichen Verhältnisse, wie übrigens auch schon Sachse erkannte, so vollkommen dar, als es mit Hülfe eines in die Ebene gelegten Structurbildes überhaupt möglich ist und diese Formel Kekulé's ist damit allen anderen Structurformeln vorzuziehen.

Auch die interessanten Erscheinungen, welche von Bamberger bei der Hydrirung polycyclischer Gebilde festgestellt worden sind, finden in jenem Modell ihre Rechnung. Das Naphtalin z. B. leitet sich von demselben ungezwungen ab, und man ersieht deutlicher wie aus der Graebe-Erlenmeyer'schen Formel, dass die verkuppelten Ringe durch die Erschwerung der Oscillation der gemeinsamen Kohlenstoffatome von dem isolirten Benzolring unterschieden sind, sowie dass durch die Hydrirung des einen Ringes der andere zum echten Benzolring wird.

Wozu unsere ebenen Structurformeln vor allem ganz unfähig sind, das ist zur Darstellung der verschiedenen Energie ein und derselben Bindungsart in den verschiedenen Körpern, und gerade diese variablen Energien bedingen die Eigenart gewisser Substanzen. Aus der Kekulé'schen Benzolformel an sich war daher eben so wenig wie aus irgend einer anderen vorauszusehen, dass bei der successiven Hydrirung gewisse physikalische Zustandsäusserungen eine continuirliche Aenderung erleiden, andere aber eine discontinuirliche. In der vorliegenden Abhandlung ist nicht allein diese Thatsache nachgewiesen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 115 (1893).

sondern auch eine Erklärung derselben angestrebt worden. Wenn die sprunghafte Aenderung der Wärmewerth-Differenzen und anderer physikalischer Kriterien beim Uebergang von Dihydrobenzol- in Benzolverbindungen mit der Kekulé'schen Structurformel im Widerspruch schien, so liegt dies daran, dass diese Formel eine Gleichheit der in ihr enthaltenen mit den olefinischen Aethylenbindungen vertauscht, während eben die Energieverhältnisse in beiden Fällen nicht gleich sind. Wollte man die Energieverhältnisse durch Structurformeln ausdrücken, so müsste man für die äthylenische wie auch für die einfache Kohlenstoffbindung u. s. w. bei jedem Körper ein anderes Zeichen einführen, oder wenigstens bei jeder Reihe zusammengehöriger Körper, was wohl kaum durchführbar sein würde.

Die räumlichen Modelle sind in dieser Hinsicht den Structurformeln entschieden überlegen und das Sachse'sche Benzolmodell insbesondere veranschaulicht das eigenartige chemische und physikalische Verhalten der aromatischen Körper in sehr eleganter Weise. Aber auch die Modelle sind keine vollkommenen, idealen Ausdrücke der thatsächlichen Verhältnisse. Denn wir legen in diese Modelle schon durch ihre Starrheit etwas hinein, was in der Natur nicht vorhanden ist, und was vorhanden, wird gewiss nur unvollständig wiedergegeben.

Immerhin darf man wohl sagen, dass die Summe aller bis jetzt vorliegenden chemischen und physikalischen Erfahrungen in Bezug auf die Benzolverbindungen durch das Sachse'sche Modell vollständiger ausgedrückt wird als durch irgend eine andere Vorstellung. Von allen Structurformeln aber ist die Kekulé'sche noch immer die der Gesamtheit der Thatsachen am besten entsprechende.

Damit ist zugleich die an die Spitze dieser Abhandlung gestellte Frage: Ist der intacte Benzolkern ein desmotropes Gebilde? beantwortet, und zwar verneinend beantwortet. Eine solche Desmotropie liegt, soweit die bisherigen Thatsachen reichen, bestimmt nicht vor.

Heidelberg, im März 1894.