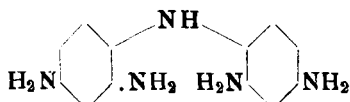


diphenylamin von Gnehm, welchem ohne Zweifel die Constitution:



zukommt, das Diamidophenazin, gerade wie aus Triamidodiphenylamin I, hier aber unter Austritt einer Amidogruppe, während beim Oxydiamidodiphenylamin II das Hydroxyl ausgeschieden wird.

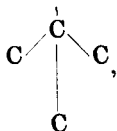
Basel, November 1895.

579. J. W. Brühl: Ueber das Benzolproblem.

(Eingegangen am 27. November.)

Dass die Versuche zur Erschliessung der Constitution des Benzols mittels chemischen Eingriffs in den Kern wenig Aussicht auf Erfolg haben, dürfte wohl jetzt aus den monumentalen Arbeiten v. Baeyer's mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgern sein. Aus diesem Grunde haben sich die Herren V. Meyer und G. Heyl¹⁾ die interessante Aufgabe gestellt, die Structur des Benzolkerns auf chemischem Wege zu prüfen, ohne diesen Kern zu verändern. Da ich mich mit dem Benzolproblem wiederholt beschäftigt habe, so möchte es mir wohl gestattet werden, zu den Ergebnissen der genannten Autoren Einiges zu bemerken.

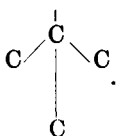
V. Meyer und G. Heyl haben nachgewiesen, dass Triphenylacrylsäure sich mit Alkohol und Salzsäure leicht esterificiren lasse, Triphenyllessigsäure dagegen schwer. Sie folgern hieraus, dass die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$, welche in der ersteren Säure enthalten ist, der Esterificirung keinen Widerstand leiste, wohl aber die Gruppierung



die in der anderen Säure vorkommt. Hieraus schliessen sie dann weiter, dass in den bekanntlich schwer esterificirbaren biorthosubstituirten Benzolcarbonsäuren (und daher auch im Benzolkern überhaupt)

¹⁾ Diese Berichte 28, 2776.

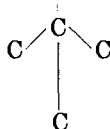
die Gruppierung $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \end{array}$ nicht vorkomme, sondern die Anordnung



Mit anderen Worten, sie halten ihre Befunde für ein Argument gegen die Kekulé'sche und für die Diagonalformel des Benzols¹⁾. Diese Verallgemeinerung dürfte doch wohl nicht ganz unbedenklich sein, und zwar aus folgenden Gründen.

Der Vergleich jener beiden Säuren mit den aromatischen scheint mir schon deshalb nicht einwandfrei, weil jenen beiden die charakteristischen Hauptmerkmale aller Benzolverbindungen vollständig abgehen, nämlich die cyclische und die symmetrische Structur, während doch das eigenartige Verhalten aller Benzolverbindungen unzweifelhaft im Wesentlichen gerade auf diesen beiden Factoren beruht.

Ferner ist der in erwähnter Uebertragung implicite enthaltene Analogieschluss, dass die Aethylenbindung in der Triphenylacrylsäure mit den Aethylenbindungen des Benzols, oder die nach unten gerichtete Bindung in der Gruppe

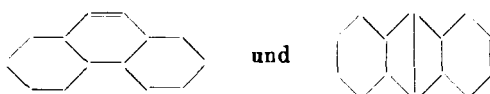


den Diagonalbindungen ohne Weiteres zu vergleichen sei, nicht wohl zulässig. Denn darüber herrscht heute kein Zweifel mehr, dass die eventuellen Aethylenbindungen des Benzols ganz erheblich verschieden sind von den Aethylenbindungen in der Acrylsäure oder in anderen olefinischen Körpern, und ebenso die eventuellen Diagonalbindungen erheblich verschieden von gewöhnlichen einfachen, paraffinischen Bin-

¹⁾ Dem fügen sie hinzu (S. 2790): »Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass dies auf so ganz anderer experimenteller Basis erlangte Ergebniss in Uebereinstimmung steht mit den Resultaten, welche A. von Baeyer in seinen monumentalen Untersuchungen über die Constitution des Benzols erhalten hat«. — Hiergegen ist zu erinnern, dass v. Baeyer's letzte Resultate von ihm selbst dahin zusammengefasst worden sind: »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«. Das Phloroglucin bezeichnete er als einen Abkömmling des Kekulé'schen Benzols mit drei doppelten Bindungen, die Phtalsäure dagegen und die Benzoësäure als Derivate eines drei Parabindungen enthaltenden Sechsrings (Ann. d. Chem. 269, 188 [1892]).

dungen. Nicht nur spricht dafür das ganze chemische Verhalten, sondern namentlich auch das thermodynamische, wie ich dies in meiner letzten Arbeit über das Benzol¹⁾ eingehend nachgewiesen habe.

Ich erinnere hier nur an das Phenanthren und Anthracen, von denen v. Baeyer²⁾ bemerkt: »Die Ortho- und die Parabindung im Phenanthren und im Anthracen besitzen Eigenschaften, die sich nahezu gleich und den sprengbaren Bindungen im Benzol sehr ähnlich sind.« Diese Gleichheit erstreckt sich nicht nur auf das chemische Verhalten, sondern auch auf das thermodynamische, während das spectrometrische und wahrscheinlich auch das volumetrische Verhalten verschieden sind, wie dies a. a. O. von mir gezeigt und auch erklärt worden ist³⁾. Gleichgiltig, welche der beiden hier in Frage kommenden Auffassungen in Bezug auf die Constitution des Benzols zutrifft, die Kekulé'sche oder die Diagonalformel, kommen den genannten Körpern die Symbole



zu und es ergibt sich, dass weder die Aethylenbindung des Phenanthrens mit der olefinischen, noch die Parabindung des Anthracens mit der paraffinischen identisch, d. h. in Bezug auf Stabilität und Reactionsfähigkeit, äquivalent ist.

Dass die Triphenylacrylsäure mit einer aromatischen Carbonsäure nicht wohl vergleichbar ist, wird auch daraus hervorgehen, dass die erstere wahrscheinlich Halogenwasserstoff addiren und unzweifelhaft Permanganat entfärben wird⁴⁾. Dass die aromatischen Körper weder das eine noch andere thun, beweist aber ebenso wenig wie das Esterificirungsergebnis, dass sie keine Aethylenbindungen enthalten, sondern höchstens, dass diese in den Benzolverbindungen stabiler, weniger reaktionsfähig sind. Das ist bereits von Baeyer betont worden, welcher wörtlich sagt⁵⁾: »Man kann aus der Beständigkeit des Benzols gegen Permanganat nicht den Schluss ziehen, dass darin keine doppelten Bindungen vorkommen.« Zu diesem Satze gelangte er durch die Beobachtung:

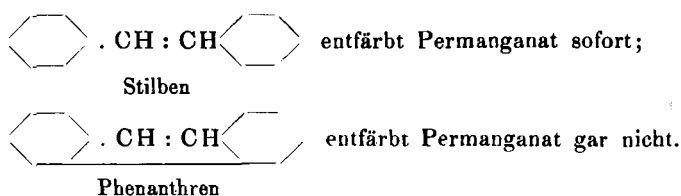
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 201 (1894).

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 189 (1892).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 49, 212 und 266.

⁴⁾ Die Additionsfähigkeit gegenüber Halogenwasserstoff ist nicht bestimmt vorauszusagen, da bekanntlich manche olefinischen und olecyclischen Körper Halogenwasserstoff oder Halogen nicht oder nicht in der ihren Aethylenbindungen entsprechenden Anzahl addiren.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 251, 287 (1889).



Er fügt hinzu, »dass die Beständigkeit des Phenanthrens nicht der Ringschliessung allein, sondern zugleich auch *einem anderen uns unbekanntem Umstande* zuzuschreiben ist, der ebenso gut die drei doppelten Bindungen in der Kekulé'schen Benzolformel gegen Permanganat widerstandsfähig machen kann, wie er dies bei der einen im Phenanthren thut«.

Diesen »unbekannten Umstand« — von fundamentaler Bedeutung für das Benzolproblem — habe ich in meiner citirten Abhandlung klargestellt¹⁾ und er darf nicht ausser Acht gelassen werden:

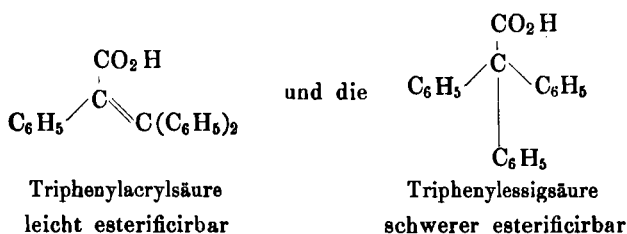
Bei Umwandlung von Dibenzyl in Stilben verliert nämlich die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ durch Uebergang in $\text{CH} : \text{CH}$ 45.6 Cal., bei der Umwandlung von Dibenzyl in Phenanthren ist aber der entsprechende Energieverlust derselben $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe viel grösser, nämlich 58.9 Cal. Daher ist die Aethylenbindung des Stilbens eine labilere und energiereichere, diejenige des Phenanthrens eine stabilere und weniger reaktionsfähige. Ganz Aehnliches ergab sich bei dem »Benzolwerden« der hydrirten monocyclischen Körper. Ebenso wenig wie ein Grund vorliegt im mittleren Phenanthrenring die Aethylenbindung zu leugnen, ist es also bei dem einfachen Benzolring der Fall.

Es war früher eine zwar allgemein verbreitete, aber deshalb nicht minder irrite Meinung, dass die geringe Reaktionsfähigkeit des Benzolkerns mit der Anwesenheit von Aethylenbindungen unvereinbar sei. Die Stabilität und Reaktionsfähigkeit der Aethylenbindungen ist eben in den verschiedenen Körperklassen eine sehr verschiedene, auch innerhalb der Reihen olefinischer und olecyclischer Verbindungen findet eine auffallende Variabilität statt, und das Nämliche ist in Bezug auf die parallel gehende Wärmeenergie unumstösslich nachgewiesen. Der grosse Abfall in der Wärmeenergie, welcher mit dem »Benzolwerden« ausnahmslos verbunden ist, erklärt also in einfacher und vollkommen zureichender Weise die geringe Reaktionsfähigkeit der benzolischen Aethylenbindungen.

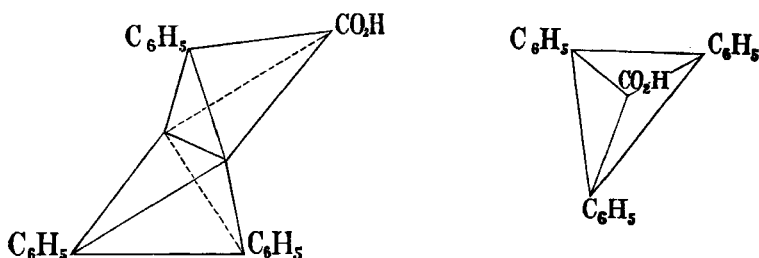
Wenn ich daher, das Vorstehende zusammenfassend, mich zu einigem Zweifel berechtigt glaube, dass die Eingangs erwähnten

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 49, 284.

Esterificierungsversuche V. Meyer's und G. Heyl's zur Begründung irgend einer Strukturformel des Benzols geeignet sind, so soll damit selbstverständlich keineswegs das Interesse an dem experimentellen Resultate dieser Arbeit vermindert werden. Im Gegentheil, ich halte die Thatsache, dass die Triphenylacrylsäure sich leicht (zu 96 pCt.), die Triphenylessigsäure aber auffallend schwerer (zu 20 pCt.) esterificiren lässt, für sehr werthvoll. Und dies um so mehr, als diese merkwürdige Thatsache mir geeignet scheint, die von V. Meyer ersonnene glückliche Hypothese über die Ursache der Erschwerung des Esterificirens biorthosubstituierter aromatischer Carbonsäuren in erfreulicher Weise zu bestätigen. Denn der Grund, weshalb die



ist, wird sofort ersichtlich, wenn man diese Gebilde sterisch betrachtet:



Im letzteren sind nämlich die drei Phenylgruppen um die Carboxylgruppe dicht gedrängt und erschweren daher den Eintritt des Alkyls mehr als in dem anderen Körper, in welchem sie weit auseinander stehen.¹⁾

¹⁾ Es ist bei dieser Auffassung natürlich irrelevant, ob die sterische Hinderung den Phenylresten als solchen, oder dem tertiären Kohlenstoffatom des Radicals $-\text{C} \equiv (\text{CH})_3$, oder endlich dem Atomcomplex $(\text{CH})_3$ zukommt. Ich betone dies, weil Hr. V. Meyer S. 2792—2793 sich nachzuweisen bemüht, dass es nicht den drei Phenylgruppen an sich, welche in der Triphenylessigsäure mit dem Carboxyl an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, zuzu schreiben sei, wenn diese Säure sich schwer esterificiren lasse.

Aehnlich verhält sich ja auch Fumarsäure und Maleinsäure. Fumarsäure lässt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff glatt esterificiren, Maleinsäure aber nicht, sondern diese lagert sich dabei eher in Fumarsäure um, als dass sie sich esterificiren lässt¹⁾.

Heidelberg, im November 1895.

580. Franz Lustig: Ueber einige Amidoderivate des *p*-Xylols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Ich habe einige Amidoderivate des *p*-Xylols dargestellt, in der Absicht, sie in Abkömmlinge des Chinazolins zu verwandeln. Dieses Ziel wurde nicht erreicht; ich begnüge mich daher, die von mir gewonnenen Körper im Folgenden zu beschreiben.

p-Xylylphtalimid.

Für die Darstellung dieser Xylylverbindung habe ich die von Gabriel²⁾ angegebene Methode der Umsetzung des *p*-Xylylbromids mit Phtalimidkalium benutzt, beim Bromiren des Xylols bin ich den Vorschriften von Schramm³⁾ gefolgt, der im directen Sonnenlicht Brom in kaltes *p*-Xyloleintropfen liess. Ich erhielt hierbei durchschnittlich 50 pCt. Monobromid und gegen 10 pCt. Dibromid, $C_2H_4(CH_2Br)_2$ auf das angewandte Xylole berechnet. Da mir beide Bromverbindungen als Ausgangsmaterial dienen sollten, ihre Trennung durch Fractioniren oder Umkrystallisiren jedoch nicht ohne beträchtliche Verluste zu bewerkstelligen ist, so wurde das Gemisch beider in die entsprechenden Phtalimidverbindungen übergeführt, weil diese sich leichter trennen liessen. Am geeignetsten erwies sich hierbei folgendes Verfahren:

¹⁾ In Bezug auf das von Hrn. V. Meyer (S. 2775) zur Prioritätsdebatte zwischen Hrn. Wegscheider und mir Bemerkte, nehme ich Gelegenheit, hier das Folgende nochmals festzustellen: Der Parallelismus zwischen Esterificirungs- und Verseifungsfähigkeit bei den aliphatischen Säuren ist keineswegs von Conrad und Brückner (Zeitschr. physikal. Chem. 7, 290 [1891]) entdeckt worden, sondern war schon aus den von Menshutkin 1880—1883 und von Reicher 1885 durchgeführten Untersuchungen bekannt, wie ich dies ja auch ausdrücklich hervorgehoben habe (diese Berichte 25, 1812 [1892]). Conrad und Brückner haben dieser Kenntniss etwas wesentlich Neues nicht hinzugefügt. Dass aber bei der Esterificirung einer cyclischen asymmetrischen Bicarbonsäure mit Chlorwasserstoff und Alkohol dasjenige Carboxyl zuerst esterificirt wird, welches bei der Verseifung des neutralen Esters zuerst verseift wird — diese neue Erscheinung ist von mir (1892) aufgefunden worden.

²⁾ Diese Berichte 20, 2221.

³⁾ Diese Berichte 18, 1227.