

Noch eine andere Vorstellung ist mir in der Buchner'schen Publication aufgefallen. Da dieser Forscher wahrnahm, dass Hefe, welche eine gewisse Zeit gelagert hatte, einen vollständig wirkungslosen Presssaft lieferte, während sich aus derselben Hefe, wenn sie frisch verarbeitet wurde, ein normal wirksamer Presssaft gewinnen liess, schliesst Buchner, »dass lagernde Presshefe keine Zymase neu bildet, dass vielmehr im Gegentheil die ursprünglich vorhandene baldigst zerstört wird, wohl durch den Einfluss peptischer Enzyme«.

Diese Annahme, dass von zwei in ein und derselben Zelle entstehenden Enzymen das eine Enzym das andere in eben derselben Zelle vernichten soll, scheint mir aus allgemein physiologischen Gründen unhaltbar.

**521. N. Menschutkin: Ueber den Einfluss der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring.**

(Eingegangen am 8. December.)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung habe ich eine Methode beschrieben, durch Bestimmung der den chemischen Verbindungen der aliphatischen Reihe zukommenden Umsetzungsgeschwindigkeit die in ihnen enthaltenen Kohlenstoffketten, nach der Zahl und Stellung der Seitenketten, zu charakterisiren. Vorliegende Abhandlung enthält die Anwendung derselben Methode zur Untersuchung des Benzolringes. Um den Einfluss der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring systematisch zu studiren, fangen wir mit den Biderivaten des Benzols an<sup>1)</sup>.

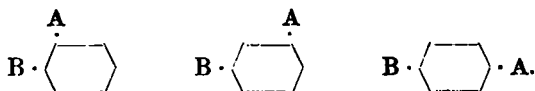
Biderivate des Benzols. Bei der Untersuchung der offenen Ketten haben wir die relative Stellung der Seitenketten in denselben gegen die fixirte Lage der ungleichartig zusammengesetzten Endglieder der Kette bestimmt. Die Glieder der geschlossenen Kette des Benzolringes sind alle gleichartig, und die Ungleichartigkeit in der Kette, somit auch die Stellungsbestimmung, wird nur durch die Einführung der ersten Seitenkette möglich. Gegenüber diesem, mit  $C_1$  in dem Benzolschema bezeichneten Kohlenstoffatom, welches die Seitenkette trägt, sind wir im Stande, die relative Stellung anderer Seitenketten

<sup>1)</sup> Für die Einzelheiten der Untersuchung verweise ich auf die ausführliche Abhandlung im Journal der Russischen Physico-chemischen Gesellschaft, Band 29, Seite 616.

anzugeben. Wenn wir die Kohlenstoffatome im Benzolring wie folgt bezeichnen,



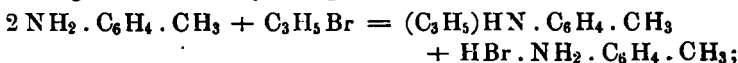
so können wir, da unser Versuchsmaterial für die Biderivate des Benzols immer an solchen mit zwei verschiedenen Ketten gesammelt ist, die drei möglichen isomeren Biderivate in der Weise schreiben, dass die Kette B, in welcher die Umsetzung erfolgt, immer bei C<sub>1</sub> fixirt wird, sodass die zweite Seitenkette A in den Isomeren die Stellungen bei C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> einnimmt:



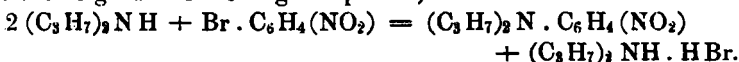
Bei solcher Formulirung entspricht die Veränderung in der Grösse der Geschwindigkeitskonstante der Stellungsänderung nur einer der Seitenketten bei der Bildung der entsprechenden isomeren Biderivate.

Um die Gesetze der Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei den Biderivaten des Benzols zu erforschen, liegen die Geschwindigkeitsbestimmungen für vier sehr verschiedenartige Reactionen vor. Diese Bestimmungen führen zu zwei Typen der Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit, mit je zwei Reactionen für jeden Typus.

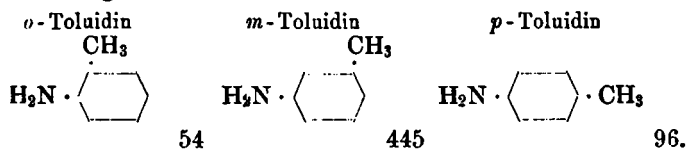
Erster Typus der Vertheilung der Geschwindigkeit. Zu diesem ersten Typus gehören folgende Reactionen: 1. die Einwirkung des Bromallyls auf die 3 Toluidine, welche hauptsächlich nach folgender Gleichung erfolgt:



2. die Einwirkung des Dipropylamins auf die drei Bromnitrobenzole, welche folgender Gleichung entspricht<sup>1)</sup>:



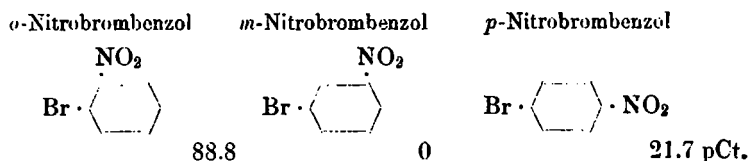
Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden bei der Umsetzung der Toluidine gemessen:



<sup>1)</sup> Diese Serie ist einer grösseren Arbeit über die Einwirkung der Amine auf die Bromnitrobenzole von N. Nagornoff entnommen, die baldigst veröffentlicht wird.

Das *o*-Toluidin zeigt ein Minimum der Geschwindigkeit; bei dem *m*-Toluidin treffen wir ein hohes Maximum; bei dem *p*-Toluidin ist die Constante viel kleiner, als die des *m*-Toluidins und verhältnissmässig nicht um Vieles grösser, als die des *o*-Toluidins.

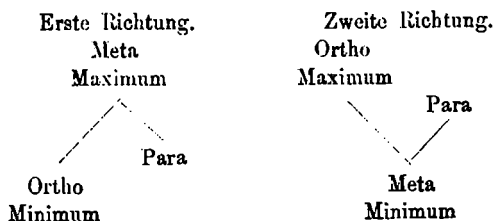
Der erste Typus der Geschwindigkeitsvertheilung ist durch die hervorragende Metastellung charakterisirt, welche aber nicht nur ein Maximum, sondern auch ein Minimum aufweisen kann, wie es die von H. Nagornoff studirte Reaction zeigt. Die geringe Geschwindigkeit der Einwirkung des Dipropylamins auf die Bromnitrobenzole hat zur Folge, dass man die Reaction ohne Lösungsmittel führen muss: die angeführten Procente entsprechen einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten im Nitrobenzoldampf.



Von den drei Nitrobrombenzolen geht *o*-Nitrobrombenzol fast vollständig in die Umsetzung ein — dieser Stellung entspricht das Maximum der Geschwindigkeit. *m*-Nitrobrombenzol giebt nicht die geringste Reaction — das Minimum ist also total. Die Parastellung ist auch hier der Orthostellung analog, indessen ist die Geschwindigkeit um Vieles kleiner, als in der Orthostellung.

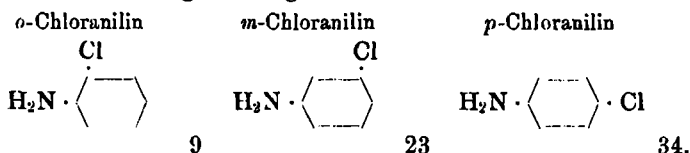
Der erste Typus der Geschwindigkeitsvertheilung, welcher durch die Eigenthümlichkeit der Metastellung charakterisirt wird, erscheint in zwei Richtungen: fällt das Maximum der Geschwindigkeit auf die Metastellung, so finden wir ein Minimum in der Orthostellung; umgekehrt, wenn das Minimum auf die Metastellung kommt, so ist das Maximum in der Orthostellung. Die Parastellung giebt in beiden Fällen mittlere Geschwindigkeiten. In der folgenden Zeichnung ist der erste Typus durch eine Combination zweier gerader Linien wiedergegeben.

Der erste Typus der Geschwindigkeitsvertheilung.



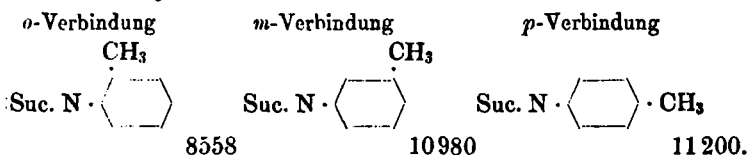
Der zweite Typus der Geschwindigkeitsvertheilung wurde angetroffen bei der Umsetzung der Chloraniline mit Bromallyl und bei der durch die HH. Miolatti und Lotti<sup>1)</sup> studirten Zersetzung der Tolylsuccinimide durch Aetznatron bei 25° in Toluidin und Bernsteinsäure.

Die Chloraniline gaben folgende Constanten:



In der Orthostellung haben wir wiederum ein Minimum, sodann wird die Constante immer grösser und erreicht das Maximum in der Parastellung.

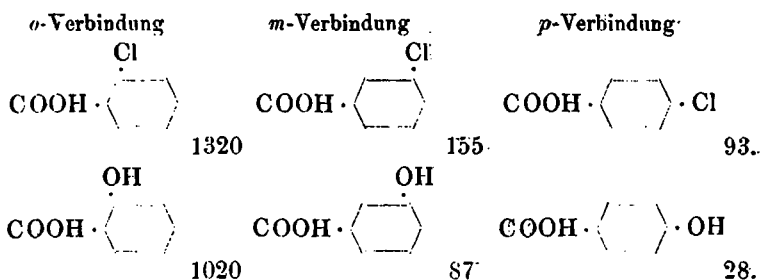
Folgende Zeilen erhalten die von Miolatti und Lotti ermittelten Geschwindigkeitsconstanten: in den Formeln entspricht das Zeichen Suc. dem Succinyl  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ .



Auch bei dieser Reaction sehen wir, dass das Minimum der Geschwindigkeit bei der Orthoverbindung sich befindet, sodann wird die Constante grösser und erreicht ihr Maximum bei der Paraverbindung. Eine solche Vertheilung der Geschwindigkeit ist dem zweiten Typus, und zwar dessen erster Richtung eigen.

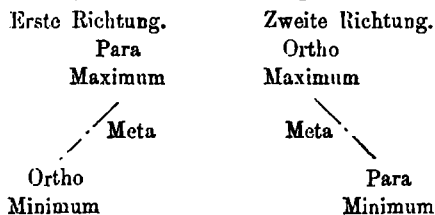
Da wir in dem ersten Typus der Vertheilung zwei Richtungen vorfinden, sollte man auch bei dem zweiten Typus nicht nur der Analogie nach, sondern auch wegen der nicht unbedingten Unterscheidung der Ortho- von der Para-Stellung bei den symmetrischen Biderivaten des Benzols, sowie endlich als letzten möglichen Fall der Geschwindigkeitsvertheilung, auch die Möglichkeit noch einer zweiten Richtung im zweiten Typus der Vertheilung annehmen. Diese zweite Richtung wird das Maximum der Geschwindigkeit in der Orthostellung haben, sodann fällt die Geschwindigkeit, um in der Parastellung das Minimum zu erreichen. Bei den Umsetzungen der Benzolbiderivate habe ich eine solche Vertheilung der Geschwindigkeit nicht angetroffen, aber man findet sie in den Dissociationsconstanten der aromatischen Säuren, durch W. Ostwald gemessen. Als Beispiele führen wir die Dissociationsconstanten der Chlor- und der Oxy-Benzoesäuren.

<sup>1)</sup> R. Academia dei Lincei.



Der zweite Typus der Geschwindigkeitsvertheilung in den Biderivaten des Benzols in seinen beiden Richtungen charakterisirt sich dadurch, dass die Geschwindigkeitsconstanten für alle drei Stellungen auf einer geraden Linie liegen.

#### Zweiter Typus der Geschwindigkeitsvertheilung.

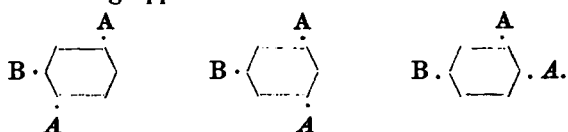


Die ermittelten zwei Typen der Geschwindigkeitsvertheilung schliessen alle möglichen Fälle für die Biderivate des Benzols ein. Wie im Folgenden gezeigt wird, treffen wir dieselben Typen bei den Benzolderivaten mit mehr Seitenketten.

Triderivate des Benzols. Bevor wir zur Betrachtung der gemessenen Geschwindigkeiten bei den Triderivaten des Benzols schreiten, müssen wir die theoretische Frage lösen: wie werden wir die drei Seitenketten dieser Verbindungen schreiben, damit auch in diesem Fall die Aenderung in der Grösse der Geschwindigkeitsconstante der Verschiebung nur einer Seitenkette entspricht? Wir erreichen dieses durch die Fixirung zweier von den drei Seitenketten der dreifach substituirtten Benzole.

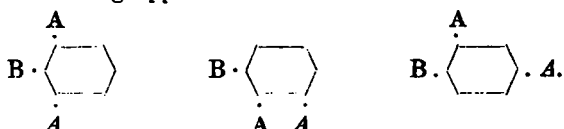
Triderivate des Benzols mit zwei Seitenketten *A* und einer dritten *B* (wie in den zur Untersuchung gelangten Verbindungen) treten in 6 isomeren Modificationen auf. Wird die Kette *B* bei dem Kohlenstoffatom  $C_1$  des Benzolringes und eine der Ketten *A* in der Metastellung fixirt, so bekommen wir durch die Verschiebung der anderen Kette *A* (in den Formeln mit Cursivschrift gedruckt) aus  $C_2$  nach  $C_3$  und  $C_4$  (resp.  $C_6$ ,  $C_5$  und  $C_4$ ) die I. Gruppe der isomeren Triderivate des Benzols, welche, da eine Kette in der Metastellung fixirt ist, man die Metagruppe nennen könnte.

## Metagruppe der Triderivate des Benzols.



Die übrig bleibenden Isomeren bilden die Orthogruppe, da in ihnen eine der Ketten A in der Orthostellung fixirt ist.

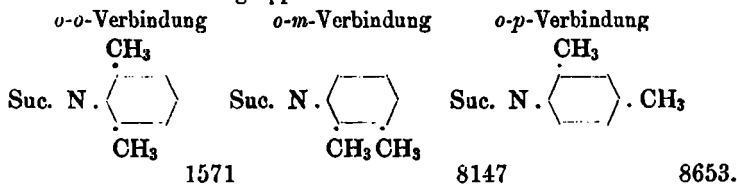
## Orthogruppe der Triderivate des Benzols.



Wir sehen, dass in beiden Gruppen jedesmal nur die eine Kette A ihren Platz wechselt, sodass die Aenderung in der Grösse der Geschwindigkeitsconstante der Verschiebung immer nur einer Kette entspricht. Die Analogie in der Bildung der isomeren Triderivate mit den Biderivaten ist augenscheinlich, nur dass hier der Process der Bildung der Isomeren durch Verschiebung einer Seitenkette zweimal erfolgt<sup>1)</sup>. Die Analogie muss sich bei den Tridervaten des Benzols auf dieselben Regelmässigkeiten in der Geschwindigkeitsvertheilung erstrecken. Wir wollen jetzt prüfen, ob dieser theoretische Schluss durch die Experimentaluntersuchung bestätigt wird.

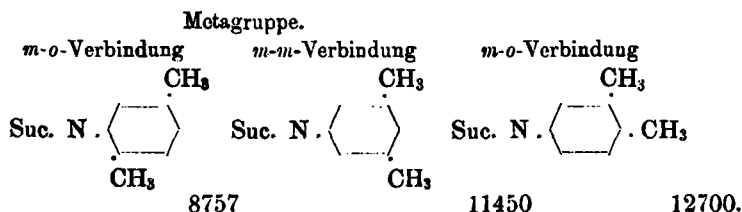
Wegen der Schwierigkeit, alle sechs isomeren Triderivate zu haben, sind nur die folgenden zwei Reactionen untersucht: 1. Einwirkung des Allylbromürs auf die sechs Xylidine; 2. die Zersetzung der sechs Xylylsuccinimide durch Aetznatron, untersucht von Miolatti und Lotti. Mit den letzteren werden wir anfangen, indem wir die sechs Isomeren in Ortho- und Meta-Gruppen vertheilen.

## Orthogruppe.



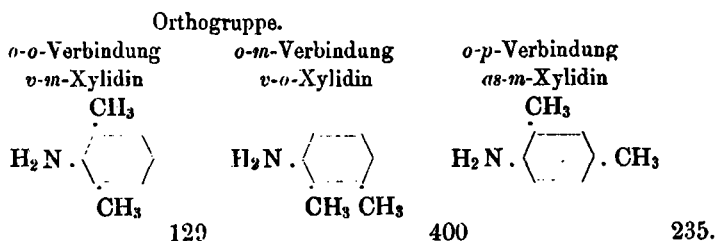
<sup>1)</sup> Enthält das Triderivat drei verschiedene Seitenketten, so kann der Process der Verschiebung einer Seitenkette 4-mal erfolgen: die Isomeren geben 4 Reihen zu je 3 Gliedern, zwei zur Orthogruppe und zwei zur Metagruppe gehörig. Da in der ersten die Diorthostellung, in der zweiten die Dimetastellung doppelt vorkommt, so ist die Zahl der isomeren Triderivate = 10. Diese Betrachtungen gedenke ich zur Erforschung der physikalischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zu verwenden, wie ich unlängst für die aliphatischen gethan habe.

Die erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten geben uns eine Wiederholung derselben Regelmässigkeit, die wir bei den Tolylsuccinimiden antrafen. Es ist die erste Richtung des zweiten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung bei den Biderivaten: die Diorthoverbindung giebt uns ein Minimum der Geschwindigkeit, die Constante wird sodann grösser und erreicht ihr Maximum bei der Paraverbindung. Dieselbe Vertheilung der Geschwindigkeit giebt uns die Metagruppe der isomeren Xylylsuccinimide.



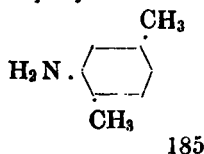
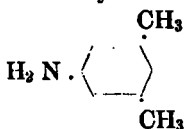
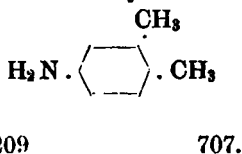
Die Geschwindigkeitsvertheilung ist aber bei diesen Triderivaten dieselbe wie bei den ihnen analogen Biderivaten mit dem unausbleiblichen Unterschiede, dass wir hier bei den zwei Reihen der Isomeren den Typus der Geschwindigkeitsvertheilung zweimal wiederholt sehen.

Die Untersuchung der Einwirkung des Bromallyls auf die Xylidine vervollständigt das Bild der Geschwindigkeitsvertheilung bei den Triderivaten des Benzols. Wir geben wiederum die Experimentalergebnisse nach den beiden Gruppen der Isomeren.



Diese Geschwindigkeitsconstanten stellen eine treue Wiederholung des ersten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung der Biderivate des Benzols dar, welchen wir bei der Einwirkung des Bromallyls auf die Toluidine angetroffen haben. Für die erste Richtung dieses Typus haben wir das Minimum in der Orthostellung und das Maximum in der Metastellung, wie es die Constanten der isomeren Xylidine der Orthogruppe zeigen.

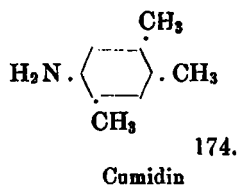
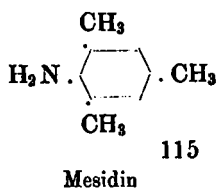
## Metagruppe.

*m-o*-Verbindung  
*p*-Xylidin*m-m*-Verbindung  
*s-m*-Xylidin*m-p*-Verbindung  
*as-o*-Xylidin

In dieser Gruppe ist die Vertheilung der Geschwindigkeit dieselbe wie bei den Versuchen von Miolatti.

Die Untersuchung der Triderivate des Benzols hat uns ergeben, dass wir bei ihnen, wie theoretisch zu erwarten war, die beiden Typen der Geschwindigkeitsvertheilung antreffen, welche wir für die Biderivate aufgestellt haben.

Tetraderivate des Benzols. Es waren nur zwei hierhergehörige Verbindungen, Mesidin und Cumidin, auf ihre Umsetzung mit Bromallyl untersucht. Die kleine Zahl der untersuchten Verbindungen lässt eine theoretische Betrachtung der isomeren Tetraderivate nicht zu, und wir geben sofort die mit diesen Verbindungen erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten.

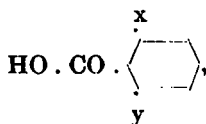


In diesen beiden Verbindungen sind drei Seitenketten als fixirt zu betrachten, und nur die eine beim Mesidin in Orthostellung befindliche Kette rückt beim Cumidin in die Metastellung; dieser Verschiebung entspricht die Geschwindigkeitsänderung. Wie bereits des öfteren in früheren Fällen vorgekommen, zeigt sich die Constante für die Verbindung mit der Kette in Orthostellung kleiner als diejenige des Cumidins, in welchem die vierte Seitenkette die Metastellung einnimmt.

Wir schliessen diese Experimentaluntersuchung mit dem Hinweis, dass in allen oben angeführten Benzolderivaten, sowohl Di-, als Tri- und Tetra-Verbindungen, die Vertheilung der Geschwindigkeit im Benzolring denselben Regeln folgt, die bei den Biderivaten des Benzols zunächst aufgeklärt waren. Eine solche Allgemeinheit der Geschwindigkeitsvertheilung macht den Wunsch rege, nachzuforschen, ob diese Regeln auch bei anderen Reactionen der aromatischen Verbindungen eine Anwendung haben.



Eine Fülle von Messungen an den Triderivaten des Benzols war von V. Meyer in seinen allbekanntesten Untersuchungen über die Bildung der Ester aromatischer Säuren gesammelt. Diese Untersuchung führte zum Schluss, dass in den Diorthosäuren,



je nach dem Gewicht der Atome der Elemente oder der Gruppen, welche in Diorthostellung zum Carboxyl stehen, die Bildung der Ester verlangsamt oder aber vollkommen aufgehoben wird. In diesen Triderivaten des Benzols treffen wir ein Geschwindigkeitsminimum in der Diorthostellung an. Aus dieser einzigen Date ist es aber unmöglich, irgend einen Schluss auf die Vertheilung der Geschwindigkeit im Benzolring bei den untersuchten Reactionen zu ziehen, da ein Minimum in der Diorthostellung für beide Typen der Geschwindigkeitsvertheilung eintreten kann. Noch weniger kann diese Reaction zur Lösung des Benzolproblems dienen, denn eine einzige Reaction kann nicht alle Richtungen der Geschwindigkeitsvertheilung wiedergeben und wird nicht alle Eigenthümlichkeiten des Benzolrings klarlegen. Da wir aber von der Besprechung der Versuche von V. Meyer Abstand nehmen müssen, wollen wir auf einige nicht quantitativ untersuchte Reactionen der aromatischen Verbindungen, die möglichst einfach sind, einen Blick werfen.

Die Bildung der Biderivate des Benzols vollzieht sich, wie bekannt, nach den Regeln von Körner und Griess. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitiren von Monohalogenbenzolen und Toluol, werden fast nur Para- und Orthoderivate gebildet. Alle diese Reactionen entsprechen somit der zweiten Richtung des ersten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung, wobei man in der Metastellung (wie bei den oben angeführten Versuchen von Nagornoff) ein totales Minimum beobachtet und die Metaverbindung nicht entsteht. Beim Nitiren des Benzols entsteht andererseits hauptsächlich Metadinitrobenzol: diese Reaction geht nach der ersten Richtung des ersten Typus mit stark ausgeprägtem Maximum in der Metastellung vor sich. Es will scheinen, dass Chlor im Monochlorbenzol, bei dem Kohlenstoffatom  $C_1$  des Benzolrings sich befindend, den Eintritt eines zweiten Chloratoms bei  $C_4$  und  $C_2$  bedingt, sowie die Nitrogruppe bei  $C_1$  die andere Nitrogruppe nach  $C_3$  zwingt. Wie man sieht, sind die Typen der Geschwindigkeitsvertheilung nicht nur zur Aufklärung mancher Reactionen der aromatischen Verbindungen anwendbar, sondern geben auch eine vorläufige Erklärung der bislang geheimnissvollen dirigirenden Wirkung,

welche Elemente oder Atomgruppen auf den weiteren Gang der Substitution im Benzolring ausüben.

In Anbetracht der genügend allgemeinen Anwendbarkeit der gefundenen Typen der Geschwindigkeitsvertheilung im Benzolring, ist es wünschenswerth, dieselben aus der Structur des Benzolmoleküls abzuleiten und somit ihnen eine theoretische Grundlage zu geben. Ziehen wir in Betracht die beiden jetzt angewandten Structurformeln des Benzols, d. i. die diagonale Formel, sowie die Formel von Kékulé,



so erkennen wir, dass keine von diesen Formeln, einzeln genommen, die gefundenen Typen der Geschwindigkeitsvertheilung zu erklären vermag. Die Diagonalformel des Benzols entspricht dem ersten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung mit hervortretender Meta-stellung: in dieser Stellung hängt die Seitenkette an C<sub>3</sub>, welches mit C<sub>1</sub> nicht verbunden ist, wohingegen die Seitenketten an den Atomen C<sub>2</sub> und C<sub>4</sub> an die direct mit C<sub>1</sub> verbundenen Kohlenstoffatome verkettet sind. Die Diagonalformel kann aber nicht den zweiten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung erklären. Die Kékulé'sche Formel bietet uns das Gegentheil dar: sie kann nicht zur Ableitung des ersten Typus dienen, erklärt aber den zweiten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung, bei welchem die Geschwindigkeit von der Ortho-, durch die Meta-, zur Para-Stellung ab- oder zu-nimmt und die Maxima und Minima den nächsten oder entferntesten Stellungen der Ortho- und Para-Ketten entsprechen, was die Formel durch die vollkommen gleiche Bindung aller Kohlenstoffatome des Ringes erklärt. Die vorliegende Untersuchung, wie die früheren Untersuchungen A. Baeyer's, führen zum Schluss, dass die Eigenschaften der Benzolderivate mit genügender Vollständigkeit nur durch beide Benzolformeln erklärt werden können. Wenn wir indessen, wie es mehrfach geschieht, die Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül nicht berücksichtigen und nur die vollkommene Symmetrie des Benzolmoleküls betrachten, so folgt hieraus die Gleichartigkeit der verschiedenen relativen Stellungen und die Möglichkeit, bei geeigneten Umsetzungen Maxima und Minima der Geschwindigkeit in jeder Stellung zu zeigen. Ferner, da für eine geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen nur drei relativ verschiedene Stellungen vorhanden sind, so folgt unmittelbar die Nothwendigkeit zweier Typen der Geschwindigkeitsvertheilung im Benzolmolekül.