

Jodmethylat, $C_{20}H_{28}N_2 \cdot JCH_3$. Kocht man gleiche Mengen Dicomphenisopyrazin und Jodmethyl einige Stunden in Benzollösung, so scheidet sich das Jodmethylat als gelber Niederschlag aus.

Die Verbindung löst sich in heissem Wasser farblos auf, offenbar unter Bildung eines Hydrates, und krystallisirt daraus in schönen gelben Nadeln, die sich über 260° unter Rückbildung des Isopyrazins zersetzen, sich aber bei vorsichtigem Erwärmen unverändert sublimiren lassen.

Das Jodmethylat ist in kaltem Wasser schwer, in Benzol und Aether nicht löslich; beim Erwärmen mit Kalilauge spaltet es allmählich die Base ab.

0.2284 g Sbst.: 0.1213 g Ag.

$C_{21}H_{31}N_2J$. Ber. J 28.99. Gef. J 28.7.

606. Hugo Kauffmann: Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October 1902.)

1. Meine bisher veröffentlichten Versuche über das Verhalten von Benzolderivaten¹⁾ und Carbonylverbindungen²⁾ gegen Tesla-Ströme lassen in theoretischer Hinsicht einen durchaus unerwarteten, sehr werthvollen Ausblick auf die Constitution des Benzols zu, den ich in dieser Mittheilung darlegen und der Kritik der verehrlichen Fachgenossen unterbreiten möchte. Es wird die Rede sein nur von ein-kernigen Benzolderivaten; mehrkernige, insbesondere Naphtalin, behalte ich mir für später vor.

Wir halten an unserer früheren Annahme fest, dass das Ringsystem des Benzols in verschiedenen Zuständen auftritt. Das violette Aufleuchten von Dämpfen unter dem Einfluss von Tesla-Strömen einerseits, sowie die Anomalie der magnetischen Molekularrotation andererseits, welche Letztere auch über nicht leucht-fähige Stoffe Anschluss zu geben vermag, sind Maassstäbe dieser Zustände. Das, was ich als X-Zustand bezeichnet hatte, umschliesst in Wirklichkeit ebensoviele Einzelzustände als es leucht-fähige Stoffe giebt.

2. Ordnet man alle leucht-fähigen Stoffe nach abnehmenden Werthen ihres Leuchtvermögens, so erhält man eine Reihe, in der sich die Zustände continuirlich aufeinanderfolgen. Diese Stoffe müssen nothwendig

¹⁾ Diese Berichte 33, 1725 [1900] und 34, 682 [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 473 [1902].

alle die gleiche Constitution haben, denn nach der Valenzlehre kann die Constitution sich nur sprungweise und nicht continuirlich, wie wir es, den verschiedenen Zuständen entsprechend, erwarten dürften, ändern.

Die Ermittlung der Constitutionsformel für die leuchtfähigen Stoffe gelingt mit Hilfe des Phloroglucins, für das von v. Baeyer die Kekulé'sche Formel festgestellt worden ist¹⁾. Da das Phloroglucin selbst nicht unzersetzt destillirbar ist, untersuchte ich dessen Trimethyläther, gestützt auf die Erfahrung, dass sich die Aether und freien Phenole gegen Tesla-Ströme sehr ähnlich, beinahe gleich verhalten²⁾. Den Phloroglucintrimethyläther gewann ich durch Destillation von Leukotin³⁾ mit Kali. Ich fand, dass dieser Aether schwach violett leuchtet. Daraus folgt, dass alle leuchtfähigen Stoffe die Kekulé'sche Formel haben sollten.

3. Hält man an den Untersuchungen von v. Baeyer fest, so hat man anzunehmen, dass der Benzolring zweierlei Constitutionen aufweisen kann: Die obenerwähnte Kekulé'sche und die Claus'sche Formel⁴⁾. Die Letztere wies v. Baeyer für die Phtalsäure nach. Um mir Klarheit über diese Substanz zu verschaffen, unterwarf ich Ester dieser Säure (Methylester sowohl als Aethylester) der Einwirkung von Tesla-Strömen. Es ergab sich nicht nur ein völliges Ausbleiben von Leuchterscheinungen, sondern auch noch eine sehr erschwerte Funkenentladung, was dafür spricht, dass dieser Stoff sehr weit vom X-Zustand entfernt ist. Ebenso, wie diese Ester, zeigt auch das Anhydrid keine Leuchtfähigkeit.

Nach den Versuchen von W. H. Perkin sen. berechnet sich die magneto-optische Anomalie des Phtalsäureäthylesters zu -0.279 Einheiten. Da nun für die Phtalsäure⁵⁾ und damit auch für die Phtalsäureester die Claus'sche Formel anzunehmen ist, so wäre zu schliessen, dass allen Stoffen, die eine ebenso grosse oder grössere negative magneto-optische Anomalie haben und sich daher in ähnlichem Zustand befinden, diese Constitutionsformel zuzuschreiben wäre. Solche

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 188 [1892].

²⁾ Die beinahe erreichte Gleichheit der Zustände von Phloroglucin und seinem Trimethyläther geht auch aus den Absorptionsspectren hervor. Vgl. W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, Proceedings Chem. Soc. 18, 171.

³⁾ Eine grössere Menge Leukotin erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit von Hrn. Hofrath O. Hesse, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danke.

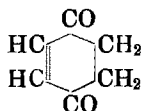
⁴⁾ Im Sinne von v. Baeyer, Ann. d. Chem. 269, 177.

⁵⁾ Durch Esterbildung wächst die Anomalie aromatischer Säuren nach Perkin's Zahlen um ungefähr 0.24, sodass sich die Anomalie der freien Phtalsäure zu ungefähr -0.76 berechnet.

Stoffe sind z. B. die Nitrokörper, etwa Nitrobenzol, das die Anomalie — 2.152 hat.

4. Ordnen wir die Stoffe nach fallenden Werthen ihrer Anomalien an, so ergibt sich eine lückenlose Reihe, in der die Glieder ohne Sprung aufeinanderfolgen. An der Spitze stehen die leuchtfähigen Stoffe, z. B. alkylirte Aniline, und am Ende solche, die auch nicht die geringste Spur von Leuchtvermögen zeigen, wie z. B. Phtalsäureester und Nitrokörper. Da nun alle diese Stoffe in einer continuirlichen Reihe aufeinanderfolgen, so müssen sie alle dieselbe Constitution haben, (da in der ganzen Reihe kein Sprung vorhanden ist, so ist kein Grund für eine Veränderung der Constitution gegeben) also z. B. Phtalsäureester dieselbe wie Phloroglucintrimethyläther. Letztere Substanz sollte aber als leuchtfähiger Stoff die Kekulé'sche, Phtalsäureester, wie oben gesagt, die Claus'sche, also beide verschiedene Formeln haben. Dies ist nun ein offenkundiger Widerspruch.

5. Ein weiterer Widerspruch erhebt sich, wenn man berücksichtigt, dass Enoläther und Enole nicht leuchten¹⁾. Ich habe bereits früher auf die Wichtigkeit dieser Thatsache für die Benzoltheorie noch besonders hingewiesen, darum, weil sie beweist, dass leuchtfähige Phenole nicht die Kekulé'sche Formel haben können. Das Hydrochinon z. B. ist nach der Kekulé'schen Formel aufzufassen als Enol eines Diketons von nachstehender Formel:



Als Enol darf es aber keine Leuchtfähigkeit besitzen; da es trotzdem leuchtet, so ist die Enolformel, d. h. die Kekulé'sche Formel, ausgeschlossen. Derselbe Beweis lässt sich für alle zweiwerthigen Phenole und deren Aether, die leuchtfähig sind, erbringen. Auch der Phloroglucintrimethyläther, der angesehen wird als der Enoläther des Triketohexamethylens, kann, da er leuchtet, nicht die Kekulé'sche Formel haben. Durch diese Schlussfolgerung gerathen wir in Widerspruch mit den Untersuchungen von v. Baeyer.

6. Die festgestellten Widersprüche weisen mit Sicherheit darauf hin, dass ein und dasselbe Benzolderivat sich mehreren Constitutionsformeln entsprechend verhält. In Frage würden vorerst nur drei Constitutionen kommen: Die Kekulé'sche, die Claus'sche und die Dewar'sche. Von anderen, Metabindungen enthaltenden Formeln will ich, weil für deren Einführung noch keine Thatsache spricht, absehen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 478 1902].

Bedient man sich einer symbolischen Zeichensprache¹⁾, so kann man, wie mir scheint, eine ziemlich einfache, möglichst hypothesenfreie Darstellung der Thatsachen erhalten.

Wir bezeichnen den Zustand in symbolischer Weise mit Z, die Dewar'sche Formel mit D, die Kékulé'sche mit K und die Clausche Diagonalformel (im Sinne von Baeyer) mit B. Dann stellen wir zwischen Z, D, K, B die symbolische Gleichung:

$$Z = xD + yK + zB$$

her. Zur Deutung dieser Gleichung denken wir uns wie in der Mechanik eine Resultante und ihre 3 Componenten. (Am besten stellt man sich D, K und B als Einheitsvectorsen und Z als resultirenden Vector vor.)

Dieser Auffassung zufolge setzt sich jeder Zustand aus 3 Componenten, D, K und B, deren Grösse durch x, y und z gemessen wird, zusammen. Die D, K und B repräsentiren jedes für sich einen Zustand. Diese Gleichung kann in verschiedenem Sinne ausgelegt werden, denn als allgemeinsten Ausdruck schliesst sie alle Hypothesen in sich ein, auf die ich jetzt nicht eingehe, da mir vorderhand eine allgemein gültige Einkleidung der Thatsachen am wichtigsten erscheint.

Um den Zustand eines Benzolderivats anzugeben, muss man die Grössen x, y und z auf experimentellem Wege ermitteln. Mit den bis jetzt vorhandenen Hilfsmitteln sind sie nur in groben Umrissen bestimmbar. Ich schicke voraus, dass zwischen x, y und z eine willkürliche Beziehung zu Grunde gelegt werden muss. Aller Voraussicht nach, insbesondere zu graphischen Darstellungen geeignet, erscheint die Beziehung:

$$x + y + z = 1,$$

die ich überall voraussetzen werde²⁾.

7. Zunächst soll der Zustand der leuchtfähigen Stoffe, also der X-Zustand, ermittelt werden. Aus dem schon erwähnten Satze: Enoläther und Enole leuchten nicht, schliessen wir wieder wie oben, dass das Leuchten des Hydrochinons nicht durch die Kékulé'sche Formel bedingt sein kann. Mathematisch ausgedrückt heisst das:

$$y = 0, \quad Z = xD + zB.$$

Es kann also der Leuchtzustand nur herrühren von der Dewar'schen und der Diagonal-Formel.

¹⁾ In der Physik führt sich die symbolische Rechenweise immer mehr ein. Ich glaube, dass auch die Chemie sich ihrer bedienen kann. Die hier benutzte Darstellung ist eine Anlehnung an die Methode der Quaternionen.

²⁾ Diese Beziehung erlaubt für eine grosse Anzahl von Stoffen eine graphische Darstellung in der Ebene. Hätten wir die Beziehung: Skalar $Z^2 = -1$ gewählt, so ergäbe sich die Möglichkeit der Darstellung auf einer Kugeloberfläche.

Ein noch tieferer Einblick und eine engere Wahl werden uns ermöglicht durch die Phtalsäure und ihre Ester, für welche, wenn man sich auf Baeyer stützt, der Ring mit den 3 Diagonalbindungen anzunehmen ist. Da diese Stoffe sich nicht in leuchtfähigem Zustande befinden, wissen wir, dass dieser Zustand nicht durch die Diagonalformel bedingt wird. Dadurch folgt für die leuchtfähigen Stoffe ausserdem noch:

$$z = 0,$$

wodurch sich ergibt, dass

$$Z = xD,$$

oder, wenn wir an der Beziehung:

$$x + y + z = 1$$

festhalten, so ist:

$$x = 1 \text{ und } Z = D,$$

d. h. im vollkommensten X-Zustand hat der Benzolring die Dewar'sche Formel.

Mit abnehmendem Leuchtvermögen wird dann diese Formel immer mehr zurückgedrängt, und es schieben sich gleichzeitig die anderen mehr und mehr hervor. Dadurch wird auch das scheinbar Widersprechende im Verhalten des Phloroglucins aufgeklärt. Mit Baeyer ist festzuhalten, dass es die Kékulé'sche Formel besitzt; in unserem Sinne bedeutet dies, dass y vorherrscht; es tritt jedoch auch x hervor und ist schuld an dem allerdings nur schwachen Leuchtvermögen seines Aethers. Viele andere Phenole, die ungefähr mit derselben Intensität wie der Phloroglucintrimethyläther leuchten und sich somit in ähnlichen Zuständen befinden (Pyrogallol¹⁾, Resorcin, Brenzcatechin u. s. w.) haben gleichfalls grosse Werthe für y .

8. Zur besseren Uebersicht des Gesagten heben wir 3 Grenzfälle heraus:

a) $x = 1, y = 0, z = 0$. Dies findet sich bei den leuchtfähigen Stoffen; am nächsten kommen dieser Grenze Dimethyl-*p*-phenylen-diamin, dessen Leuchtvermögen, sowie dessen magneto-optische Anomalie (rund 11) die grössten Werthe aufweisen. Dann folgen die alkylirten Aniline: Diäthylanilin, Dimethylanilin und Dimethyl-*p*-toluidin, deren Anomalien zwischen rund 9 und 7 schwanken. Bei den Anilinen selbst tritt x schon etwas mehr zurück, da wir für die Anomalien derselben Werthe, die um 4 herumliegen, erhalten.

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich nachgewiesen, dass die Ringe der leuchtfähigen Stoffe sehr leicht geneigt sind, in den Chinonring überzugehen. Dies wird nun durch den Nachweis der Dewar'schen Formel in diesen Stoffen ohne Weiteres verständlich; denn diese

¹⁾ Auch aus dem Absorptionsspectrum folgt der sehr ähnliche Zustand; W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Proceedings Chem. Soc. 18, 171.

²⁾ Diese Berichte 33, 1727 [1900].

Formel ist, wie keine andere, allein im Stande, den leichtesten Uebergang in den Chinonring zu ermöglichen, da zu diesem Zwecke nur die Parabindung gelöst werden muss und durchaus keine Umlagerung nöthig ist.

Längst vor Aufstellung dieser Theorie und also gänzlich unabhängig von derselben habe ich bei meinen Tesla-Versuchen diesen Zusammenhang zwischen Leuchtvermögen und Neigung zum Uebergang in chinoiden Stoffe gefunden. Diese Beobachtung erscheint mir als vorzügliche Bestätigung und als eine wichtige, bezw. eine der Hauptstützen der entwickelten Theorie. Ferner fand ich schon längst, dass sich das Ringsystem der leuchtfähigen Stoffe in einem eigenthümlichen gelockerten Zustande befindet, was nun darauf hinweist, dass in dem Grenzfall $x = 1, y = 0, z = 0$ das Gefüge des Benzolrings ein nicht gerade sehr festes ist, dass Reagentien verschiedenster Art leicht einwirken, und besonders, dass er unschwer der Substitution zugänglich ist.

b) $x = 0, y = 1, z = 0$. Nahe bei diesem Grenzfall befinden sich das Phloroglucin und ähnliche Phenole. Näher kommt ihm das gewöhnliche Phenol, das ungefähr die gleiche Anomalie wie eben genannte Stoffe aufweist, aber nicht leuchtet.

Aus dem gleichen Grunde gehören ausserdem hierher jedenfalls alle diejenigen Stoffe, deren Anomalie sich um 1 und 0 herum bewegt. Es sind dies z. B. Kohlenwasserstoffe wie Benzol und seine Homologen.

c) $x = 0, y = 0, z = 1$. Hierher gehören Phtalsäure, ihre Ester und ihre Isomeren, ferner alle anderen Stoffe mit ebenso grosser oder grösserer, negativer magneto-optischer Anomalie. Dies sind besonders die Nitrokörper. Alle hierher gehörigen Stoffe haben vorherrschend die Formel mit 3 Diagonallbindungen. Durch die Abwesenheit von Doppelbindungen wird verursacht, dass das Verhalten dieser Stoffe sich dem von gesättigten aliphatischen Verbindungen nähert, sodass eine Substitution sehr erschwert wird. Auch wird dadurch die grössere Beweglichkeit vieler Substituenten bedingt.

9. Die entwickelte Theorie deckt sich nicht vollständig mit den gegenwärtig herrschenden Anschauungen über die Valenzlehre, da diese Lehre die Verschmelzung mehrerer Constitutionen in ein und demselben Molekül nicht vorsieht. Indessen glaube ich leicht beweisen zu können, dass diese Theorie keinen Verstoß gegen die Grundzüge der Valenzlehre in sich birgt.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass die Thiele'sche Benzolformel ein Specialfall der entwickelten Theorie ist.

Stuttgart, den 2. October 1902.

Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.