

Methylengruppe . . . . .	CH <sub>2</sub>	20.56	Äthylenbindung . . . . .		-6.17
Kohlenstoff . . . . .	C	25.55	Kohlenstoffringbin-		
Wasserstoff . . . . .	H	-2.50	dung im		
Sauerstoff in			Dreiring . . . . .	3-R	-5.5
Alkoholen . . . . .	O <sup>•</sup>	26.54	Vierring . . . . .	4-R	-4.9
Äthern . . . . .	O <sup>◊</sup>	22.97	Fünfring . . . . .	5-R	-4.2
Aldehyden . . . . .	O <sup>◊</sup> <sub>A</sub>	17.40	Sechsring . . . . .	6-R	-3.3
Ketonen . . . . .	O <sup>◊</sup> <sub>K</sub>	16.98	Siebenring . . . . .	7-R	-2.2
Säuren <sup>1)</sup> . . . . .	O <sup>◊</sup> <sub>S</sub>	14.50	Achtring . . . . .	8-R	-1.1
Estern <sup>2)</sup> . . . . .	O <sup>◊</sup> <sub>E</sub>	15.50	Aromatischen Kern <sup>3)</sup> .	BzK	-21.2
Carbonyl <sup>1)</sup> . . . . .	O <sup>◊</sup> <sub>S</sub> O <sup>•</sup>	41.04			
Carboxalkyl <sup>2)</sup> . . . . .	O <sup>◊</sup> <sub>E</sub> O <sup>◊</sup>	38.47			

Königsberg (Pr.), Chem. Universitätslaboratorium, den 25. Juli 1920.

**208. A. L. v. Steiger: Das Prinzip von der konstanten Summe der Bildungsenergien und ihrer Verteilung auf die Bindungen in aromatischen Stoffen.**

[Aus d. Physik.-chem. Abt. d. Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 10. August 1920.)

In einer Abhandlung über die aromatischen Bindungen<sup>4)</sup> ist nachgewiesen worden, daß die aromatischen Ringkohlenstoffatome die von P. Debye und P. Scherrer<sup>5)</sup> vermutete Valenzverteilung der Kohlenstoffatome im Graphit besitzen. Dabei wurden aus der Annahme der energetischen Gleichwertigkeit aller C-C- und C-H-Bindungen in den dampfförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die nur aus Sechsringen oder kondensierten Sechsringen aufgebaut sind, Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen dieser Kohlenwasserstoffe abgeleitet, die mit größter Genauigkeit durch die experimentellen Verbrennungsdaten Stohmanns für das Benzol, Diphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und *symm.* Triphenyl-benzol erfüllt werden.

Es wurde schon damals darauf hingewiesen, daß diese Resultate insofern als überraschend zu bezeichnen sind, als die Substitutions-

<sup>1)</sup> Abgesehen von der Ameisensäure.

<sup>2)</sup> Mit Ausschluß der Methylester und Ameisensäureester.

<sup>3)</sup> Einschließlich der ungesättigten Bindung im Kern.

<sup>4)</sup> A. L. v. Steiger, B. 53, 666 [1920].

<sup>5)</sup> Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].

erfahrungen der aromatischen Chemie auf bedeutende Unterschiede in den Valenz- und Bindungsverhältnissen an den verschiedenen Stellen der aromatischen Kohlenwasserstoffe hindeuten<sup>1)</sup>. So läßt sich z. B. das Naphthalin in  $\alpha$ -Stellung direkt nitrieren, während das  $\beta$ -ständige H-Atom nur auf einem Umweg durch die Nitrogruppe ersetzbar ist. Weiterhin sei angeführt, daß die 9.10-C-Atome des Anthracens fast die gleichen Valenzeigenschaften besitzen wie zwei C-Atome, die durch eine »olefinische Doppelbindung« miteinander verbunden sind. Auch die verschiedene Reaktionsfähigkeit gleichartiger Substituenten in den verschiedenen Körpern oder an verschiedenen Stellen eines bestimmten Kohlenwasserstoffs weist auf unterschiedliche Valenzverhältnisse der mit den Substituenten verbundenen C-Atome hin. Aus dem Beobachtungsmaterial der organischen Chemie erscheint also ein Zweifel an der absoluten energetischen Gleichheit aller C-H- und damit wohl auch aller C-C-Bindungen als berechtigt, wenn auch die prinzipielle Gleichartigkeit der letzteren als Analoga der Graphit-Hauptverbindungen im Gegensatz zu den aliphatischen C-C-Bindungen vom Typ der Diamant-Kohlenstoffbindungen<sup>2)</sup> feststeht. Die Tatsache, daß trotz der faktischen Verschiedenheit der einzelnen Bindungen eine rechnerische Zerlegung der Verbrennungswärmen unter Benutzung konstanter Werte  $y$  und  $x$  für die aromatische C-C- und C-H-Bindung möglich war, ist nur dann zu verstehen, wenn Beziehungen zwischen den Bildungsenergien der einzelnen Bindungen vorhanden sind, durch die sich die Unterschiede in den Energiewerten für die Rechnung gegenseitig kompensieren.

Im Folgenden wird ein Verteilungsprinzip der Bildungsenergien der Atombindungen in gasförmigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen formuliert, das für die betrachteten Fälle als eine physikalisch exaktere, energetische Fassung der Vorstellungen angesehen werden darf, die seit Werner über die Verteilung der symbolischen »konstanten Affinität« des C-Atoms auf seine einzelnen Bindungen gebräuchlich sind<sup>3)</sup>. Die Fig. 1 stellt einen Ausschnitt aus irgend einem aromatischen Sechsringsystem dar. Ein aromatisches C-Atom, das ja<sup>4)</sup> drei abgesättigte Hauptvalenzen und wohl eine vierte nur intermolekular absättigbare, also »freie« Valenz niederer

<sup>1)</sup> Nur beim Benzol darf man aus seinem Verhalten auf gleiche Bindung aller C- und H-Atome schließen.

<sup>2)</sup> s. K. Fajans, B. 53, 643 [1920].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. Flürscheim, s. S. 1771, und F. Henrich, Theorien der organischen Chemie [1918], S. 348.

<sup>4)</sup> vergl. v. Steiger, l. c.

Größenordnung besitzt, wird als energetisch rein dreiwertig betrachtet. Der allgemeinst denkbare Fall der aus der Erfahrung sich ergebenden Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen ist dann verwirklicht, wenn im unten betrachteten Bruchstück eines Sechsringsystems alle C-H- und C-C-Bindungen voneinander verschieden sind; er sei in Fig. 1 angenommen. Die die einzelnen C-Atome verbindenden Striche stellen die Bindungen dar, deren Energiewerte durch die angeführten Buchstaben bezeichnet seien. Dann können dafür, daß sich trotz der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse die experimentellen Verbrennungswärmen durch die konstanten Werte  $x$  und  $y$  für die C-H- und die C-C-Bindung nach J. Thomsen summieren lassen, folgende Beziehungen zwischen den tatsächlichen Bindungsenergien und  $x$  und  $y$  als einfachste, wenn auch nicht als einzig denkbare Erklärung betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2} &= \frac{c}{2} + \frac{d}{2} + \frac{i}{2} = \frac{3}{2} y \\ \frac{d}{2} + \frac{e}{2} + r &= \frac{e}{2} + \frac{f}{2} + s = \frac{f}{2} + \frac{g}{2} + t = \frac{g}{2} + \frac{h}{2} + u \\ &= \frac{h}{2} + \frac{i}{2} + v = y + x. \end{aligned}$$

Bei der Aufspaltung eines dampfförmigen Ringkohlenwasserstoffmoleküls in seine gasförmigen Atome ist dann pro ( $\searrow$ C-H)-Gruppe, die mit zwei aromatischen Ringkohlenstoffatomen verbunden ist und pro aromatisches C-Atom, das mit drei aromatischen Ringkohlenstoffatomen verbunden ist, je ein konstanter Betrag an Spaltungswärme

$$k_1 = y + x$$

und

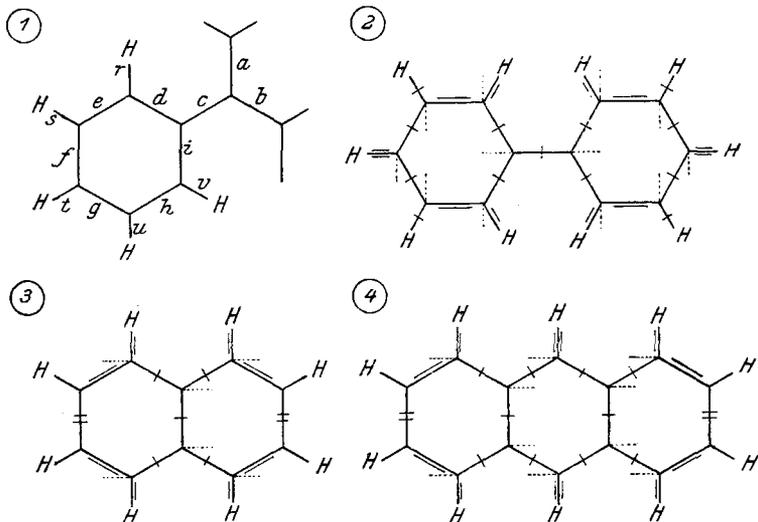
$$k_2 = \frac{3}{2} y$$

aufzuwenden, der sich aber in den einzelnen Fällen aus verschiedenen Summanden zusammensetzt. Wie sich aus den obigen Beziehungen ohne weiteres ergibt, hat somit  $y$  die Definition als Mittelwert der Bildungswärme von 3 C-C-Bindungen, die ein aromatisches Ringkohlenstoffatom mit drei anderen aromatischen Ringkohlenstoffatomen eingeht, während  $x$  zunächst die rein rechnerische Definition:  $x = k_1 - y$  hätte. Trotzdem dürfte  $x$  den Energiewert der C-H-Bindung der Größenordnung nach richtig angeben, da die tatsächlichen Werte der verschiedenen aromatischen C-C-Bindungen, wenn sie auch Schwankungen unterliegen, wohl alle von derselben Größenordnung sind.

Der Charakter dieser Beziehungen als eines Verteilungsprinzips der Bildungsenergien tritt bei folgender Betrachtung in Erscheinung. Denkt man sich in Fig. 1 eine Verstärkung der Bindung  $c$ , die z. B. durch irgend eine Substitution an dem im Schema nicht enthaltenen Teil des Moleküls hervorgerufen sein möge, so

müssen ( $d + i$ ) zusammen um so viel kleiner werden, als  $c$  an Wert zugenommen hat — und zwar soll im Folgenden angenommen werden, daß  $d$  und  $i$  im gleichen Sinne verändert werden, d. h. im vorliegenden Fall beide abnehmen und nicht etwa, wie von vornherein nicht unmöglich ist, der Wert von  $d$  zu- und der Wert von  $i$  besonders stark abnimmt. Die Veränderung der Energiewerte der Bindungen  $d$  und  $i$  wird ihrerseits eine Veränderung aller anderen C-C- und C-H-Bindungen des Sechsrings nach sich ziehen, deren Sinn sich im Falle der Fig. 1 eindeutig aus den eben gemachten Annahmen ergibt, wenn man berücksichtigt, daß die Beträge der Verstärkung oder Abschwächung einzelner Bindungen mit der Entfernung vom Störungspunkt im Molekül abnehmen, da sich die primär hervorgerufene Änderung der Bildungsenergie  $c$  auf immer mehr Bindungen verteilt. Aus der Veränderung einer einzigen Bindung in einem aromatischen Sechsringsystem folgt also eine zwangsläufige Verschiebung in den Bindungsverhältnissen aller Atome des Moleküls und eine andersartige Verteilung der Bildungsenergien auf die einzelnen Bindungen, über die aus obigen Beziehungen Aussagen relativen Charakters gemacht werden können.

Fig. 1—4.



Dieses hier für gasförmige aromatische Kohlenwasserstoffe formulierte Prinzip von der konstanten Summe der Bildungsenergien und ihrer Verteilung auf die einzelnen Bindungen findet für den Fall des nur durch C-Valenzen abgesättigten C-Atoms eine Bestätigung in

dem Resultat einer vergleichenden Untersuchung, die K. Fajans<sup>1)</sup> über die Bindungsverhältnisse und die Verbrennungswärmen des Diamanten, des Graphits und der amorphen Kohle angestellt hat; es ergab sich als bemerkenswertes Resultat, daß die Gesamtbildungsenergie der Bindungen pro C-Atomatom in den untersuchten Kohlenstoffarten bis auf weniger als zwei Prozent die gleiche ist, unabhängig von der Art und Anzahl der Bindungen und somit von der Verteilung der Energie auf die einzelnen Bindungen.

Es ist nun naheliegend, analoge Gesetzmäßigkeiten auch für den energetisch vierwertigen Kohlenstoff in seinen Verbindungen mit Wasserstoff, also in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, anzunehmen; dafür spricht die Tatsache, daß sich die Verbrennungswärmen der aliphatischen ebenso wie der oben betrachteten aromatischen Kohlenwasserstoffe durch zwei konstante Werte für die aliphatische C-C- und C-H-Bindung nach Thomsen summieren lassen, trotzdem auch aus den Substitutionserfahrungen der aliphatischen Chemie in den Bindungsverhältnissen der H-Atome in den verschiedenen Körpern und Stellungen gewisse, wenn auch im Vergleich mit der Sachlage in der aromatischen Chemie wohl nur geringe Verschiedenheiten zu fordern sind.

Ganz besonderes Interesse verdient in diesem Zusammenhang die schon seit langer Zeit bekannte Tatsache, daß sich als Verbrennungswert für die ( $\triangleright$ CH<sub>2</sub>)-Gruppe stets nahezu derselbe, nur in den engen Grenzen 154 kcal bis 158 kcal schwankende Wert ergibt, gleichgültig ob man ihn als Differenz der Verbrennungswärmen zweier nächster Homologen der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe oder der Olefine, der Homologen des Acetylens oder auch zweier Benzol-Homologen ermittelt. Bisher<sup>2)</sup> wurde bei der Zerlegung der Verbrennungswärmen der Wert der C-H-Bindung in allen Körpern als konstant betrachtet. Aus dem konstanten Verbrennungswert für die Gruppe ( $\triangleright$ CH<sub>2</sub>) mußte man somit folgern, daß auch der Wert der einfachen C-C-Bindung des CH<sub>3</sub>-Restes praktisch immer gleich und unabhängig davon ist, ob dieser Rest an energetisch vierwertige C-Atome, z. B. Alkyle, an energetisch dreiwertige C-Atome, z. B. Aryle, oder im Falle der Bindung an Diolefinreste an energetisch zweiwertige C-Atome gebunden ist. Diese Schlußfolgerung mußte seit Aufgabe der rein formalen Betrachtungsweise der Bindungsverhältnisse und besonders seit dem Vorliegen der Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der arylsubstituierten Äthane, die den starken

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Physik 1, 117 [1920].

<sup>2)</sup> s. z. B. W. Swientoslawsky, Ph. Ch. 65, 513 [1909], 67, 78 [1909], 72, 49 [1910].

Unterschied im Einfluß der Alkyl- und Arylreste auf die Energie (Festigkeit) der C-C-Bindung im substituierten Äthan aufwiesen, befremdend wirken. Das Verteilungsprinzip beseitigt diesen Widerspruch: denn die stets annähernd konstante Summe der Bildungsenergien der Bindungen des  $\text{CH}_2$ -Restes kann sich natürlich in verschiedener Weise auf die einzelnen Bindungen verteilen. Auf einen Einzelfall soll hier etwas näher eingegangen werden.

Die C-C-Bindung zwischen zwei aromatischen C-Atomen als Analogon der Graphit-Hauptbindung besitzt einen bedeutend größeren Wert der Bildungsenergie, als die der Diamant-Bindung entsprechende Bindung zwischen zwei aliphatischen C-Atomen; man ist deshalb veranlaßt, für die Bindung zwischen einem energetisch dreiwertigen, aromatischen C-Atom und einem vierwertigen aliphatischen C-Atom einen Wert anzunehmen, der zwischen *aliph.* und *aromat.* steht. Eine solche Bindung koppelt z. B. im Toluol die Seitenkette an den Benzolring. Da die Seitenkette durch eine stärkere Bindung als *aliph.* an dem aromatischen Ring befestigt ist, müssen wegen des normalen Zuwachses der Verbrennungswärme durch ( $>\text{CH}_2$ ) die H-Atome der Seitenketten in den Benzol-Homologen schwächer gebunden und daher ungesättigter sein als im Äthan. Möglicherweise steht mit diesem Schluß die bekannte Erfahrungstatsache im Zusammenhang, daß z. B. die H-Atome der Seitenkette des Toluols zu gewissen Reaktionen besonders leicht zu bringen sind.

Das auf Grund der obigen Interpretation der Verbrennungsdaten gewonnene Verteilungsprinzip der Bildungsenergien steht mit den von B. Flürscheim<sup>1)</sup> in Aulehnung an die Wernersche Theorie der Affinität entwickelten Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in den aromatischen Kohlenwasserstoffen in gutem Einklang.

Berücksichtigt man den Graphit-Kohlenstoff-Typus des aromatischen Kohlenstoffs und damit die bei der obigen Betrachtung vernachlässigte Existenz einer vierten freien Valenz des aromatischen C-Atoms, so ergeben sich die im Folgenden aufgeführten präzisierten Formeln der bekannten Flürscheimschen Theorie. An den C-Atomen, deren Valenzen in Richtung der C-H-Bindung und der einen Ringbindung durch den verstärkten Affinitätsanspruch des einen Nachbar-C-Atoms geschwächt sind, ist auch eine geschwächte vierte Valenz anzunehmen, wenn die oben gemachte Annahme von der Gleichsinnigkeit der Veränderungen auch für die vierte Valenz zutrifft. Ebenso wird den Stellen verstärkter Valenz in Richtung der C-H-Bindung eine verstärkte vierte Valenz entsprechen. In den Figuren 2—4 stellen die Striche die Bindungen dar, ein ihnen paralleler Strich bedeutet eine Verstärkung, ein Querstrich eine Schwächung der Bindung relativ zu den Bindungen im Benzol. Die freien vierten Valenzen, die durch punktierte Linien in den Formeln angegeben sind, weisen in der Zeichnung im Falle ihrer Verstärkung vom aro-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 66, 321 [1902], 71, 497 [1905]; B. 39, 2015 [1906].

matischen Ring nach außen, im Falle der Abschwächung sind sie nach dem Innern der Sechsringe gezeichnet.

Die Valenz- und Bindungsverhältnisse in 2, 3, 6, 7-Stellung des Naphthalins und Anthracens bleiben wie bei Flürscheim undefiniert, da sich z. B. beim Naphthalin die Einflüsse des 9- und 6-Ringatoms auf Grund des Verteilungsprinzips nicht gegeneinander aufwiegen lassen.

Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter und Hrn. Prof. Dr. K. H. Meyer, sowie besonders Hrn. Prof. Dr. K. Fajans wärmstens für die Förderung danken, die sie meiner Untersuchung zuteil werden ließen.

### 209. W. Dieckmann: Über die isomeren Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester.

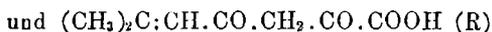
[Mitt. aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August 1920.)

Die isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester gelten seit ihrer ersten Beschreibung durch Claisen<sup>1)</sup> vor etwa 25 Jahren als besonders charakteristische Vertreter der Keto-Enol-Isomerie, denen die Strukturformeln:



$\alpha$ -Säure resp.  $\alpha$ -Ester



$\beta$ -Säure resp.  $\beta$ -Ester

zukommen. Als anscheinend zweifellose Keto-Enol-Isomere haben sie bei fast allen vergleichenden Untersuchungen über Keto-Enol-Isomerie als Versuchsmaterial gedient<sup>2)</sup>.

Die Auffassung der  $\alpha$ -Verbindungen als Enolformen steht außer Zweifel, die Auffassung der  $\beta$ -Verbindungen als Ketoformen dagegen erweist sich als unhaltbar. Das zeigt sich darin, daß die Isomeren in Gleichgewichtslage und Umlagerungsgeschwindigkeit vollkommen abweichen von den für Keto-Enol-Isomere der Formel  $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{R}'$  und  $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{R}'$  allgemein gültigen Gesetzen.

Bezüglich der Gleichgewichtslage bei Keto-Enol-Isomeren der Formel  $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{R}'$  resp.  $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}:\text{COH}.\text{R}'$  hat sich die

<sup>1)</sup> A. 291, 39, 111 [1896].

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. Dimroth, B. 40, 2408 [1907]; K. H. Meyer, A. 380, 219 [1911]; Michael und Hibbert, B. 40, 3488 [1907]; 41, 1080, 1089 [1908]; Michael und Murphy, A. 363, 104 [1908].