

Naphthalin	+ 2.60,
Methyl-naphthalin,	α - + 2.63, β - + 3.03;
Chlor-naphthalin	α - + 2.48, β - + 2.74;
Naphthol-äthyläther	α - + 2.89, β - + 3.34;
Naphthoesäure-äthylester	α - + 3.12, β - + 3.67.

Mithin ergibt sich ausnahmslos eine größere Zunahme bei den β -Verbindungen in Übereinstimmung mit der theoretischen Forderung.

245. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem, V.: Der Benzolring in Substitutionsprodukten.

(Eingegangen am 22. Juli 1921.)

Jede Substitution des Benzols hat eine gewisse Änderung des aromatischen Charakters zur Folge, deren Größe von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängt. Als extreme Beispiele sei an Dialkyl-*o*-toluidin oder Dialkyl-*o*-anisidin erinnert, von denen ich nachwies, daß sie sich chemisch fast wie aliphatische Amine verhalten¹⁾. Zahlenmäßig zeigen sich bei Substitutionsprodukten anomale Abweichungen der Molekular-Refraktionen, der Absorptions-Spektren und des Energie-Gehalts.

Sobald man sich von der Vorstellung des starren Benzolrings befreit hat, erscheinen solche Variationen als selbstverständliche Folgen von Hemmungen, und man wird zu der Annahme geführt, daß eine enge Beziehung zwischen jenen drei Größen vorhanden sein muß.

Tatsächlich ergibt sich, daß die Volumzunahmen von einer verhältnismäßigen Verlangsamung der Schwingungszahlen und einer hierzu parallelen Abnahme des Energie-Gehalts begleitet sind.

a) Molekular-Volumina.

Ein direktes Maß hierfür geben die den Volumen proportionalen Molekular-Refraktionen. Für Benzol fand v. Auwers²⁾ $M_a = 25.93$. Daß diese Zahl annähernd mit der Summe der Atom-Refraktionen (nach Eisenlohr) von 6 doppeltgebundenen C-Atomen + 6 H-Atomen $6 \cdot (3.256 + 1.092) = 26.108$ übereinstimmt, ist nach der früher gegebenen Ableitung³⁾ der Benzolformel verständlich. Völlige Identität

¹⁾ B. 25, 1610 [1892]; 26, 307 [1893]. Auch Diäthyl- α -naphthylamin gehört in diese Gruppe von Basen.

²⁾ A. 419, 104 [1919]. Dieser Arbeit sind auch die übrigen Refraktionen entnommen.

³⁾ B. 52, 935 [1919].

der offenen und der geschlossenen Kette war nicht zu erwarten. Da nach den Zahlen von Eisenlohr der additive Faktor M_α für CH_2 4.598 ist, so müßte man für Toluol $25.93 + 4.598 = 30.53$ finden. Der Versuch ergibt jedoch 30.81. Dieses relative Plus von 0.28 (die Exaltation) erhöht sich bei Verlängerung der Seitenkette, bei Äthyl-benzol auf 0.33, bei Propyl-benzol auf 0.40. Von besonderer Bedeutung ist die verschiedene Größe der Zahlen bei isomeren Poly-Substitutionsprodukten in der Reihenfolge *ortho bis para*. Man findet z. B. bei den Xylole $o = 0.39$; $m = 0.51$; $p = 0.58$ und völlig analoge noch größere Differenzen bei anderen Homologen¹⁾. Die Refraktion des Phenols sollte sich auf 27.45 (Benzol 25.93 + dem Refraktionswert M_α des Hydroxyl-Sauerstoffs 1.522) berechnen, gefunden wurde jedoch 27.72. Das Plus von 0.27 vergrößert sich bei den isomeren Kresolen auf: $o = 0.56$; $m = 0.66$; $p = 0.71$. Zahlreiche weitere derartige Beispiele finden sich in den v. Auwersschen Arbeiten. Erwähnt sei noch, daß M_α von Dimethyl-anilin = 40.4, von Dimethyl-*o*-toluidin 44.35, mithin gegenüber dem erwarteten Zuwachs ein Minus von 0.75, während Dimethyl-*p*-toluidin ($M_\alpha = 45.72$) ein Plus von 0.62 zeigt.

Diesen Tatsachen gegenüber muß der Gedanke, eine Additivität der aromatischen Körper mit besonderen Refraktions-Einheiten zu konstruieren, von vornherein als aussichtslos erscheinen. Dies gilt auch von dem Versuch v. Steigers²⁾, durch ein Additions-Schema der Refraktionen die Graphit-Natur des Benzols zu beweisen. Die empirischen Zahlen beweisen vielmehr, daß schon die einfache CH_2 -Gruppe je nach ihrem Standort und ihrer Beziehung zu anderen Substituenten gewissen Gesetzmäßigkeiten folgend sehr verschiedene Exaltationen ergibt und alle anderen Substituenten analog wirken.

¹⁾ v. Auwers, A. 422, 169 [1921].

²⁾ B. 54, 1371 [1921]. Die Schlußfolgerung v. Steigers, daß auch das Äthyl- und seine Derivate C-Atome mit der einen kleinen Graphit-Valenz besitze, läßt unerklärt, woher dann die Eigentümlichkeiten der konjugierten Doppelbindungen herrühren sollen. Konsequent wäre es dann, den Acetylen-C-Atomen je zwei solcher kleinen Valenzen zuzuschreiben. Auf meine Einwände gegen die Graphit-Theorie des Benzols sei nochmals hingewiesen (B. 53, 1358 [1920]). Zu S. 1390 der v. Steigerschen Publikation sei bemerkt, daß der Satz von der (annähernden) Gleichheit der C-Bindungen im Diamant und aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht von Fajans herrührt, sondern zuerst von mir (B. 52, 1503 [1919]) bewiesen und mit den Worten ausgesprochen wurde: »daß beim Verdampfen des festen C überwiegend chemische Bindungskräfte und höchstens in geringem Betrage Kohäsionskräfte zu überwinden sind«. Fajans hat diesen grundlegenden Satz später übernommen und unter Anwendung desselben für die Festig-

b) Die Absorptions-Spektren.

Alle Verbindungen, in denen mehrfache Bindungen vorhanden sind, liefern charakteristische Absorptions-Spektren, aus denen auf Bewegungsvorgänge entsprechender Frequenz zu schließen ist. Das Benzol zeigt 7 Absorptions-Banden, von denen das Band mit der Schwingungszahl $1/\lambda = 3850$ maximale Intensität besitzt. Vergleicht man die Absorptions-Spektren der Substitutionsprodukte des Benzols, am besten in der bekannten graphischen Form, wie sie von Baly und Collie¹⁾ sowie von Purvis²⁾ wiedergegeben sind, so zeigt sich, daß die Banden durch Eintritt von Substituenten in der Richtung längerer Wellen verschoben werden. Sehr deutlich erkennt man dies auch aus der Kurventafel, die sich bei Ley³⁾ findet. Nachstehend einige Schwingungszahlen der maximalen Banden.

Benzol	3850	Phenol	3700	Anilin	3510
Toluol	3750	Anisol	3600	<i>m</i> -Toluidin	3420
<i>m</i> -Xylol	3720	<i>m</i> -Kresol	3550	<i>p</i> -Toluidin	3400
<i>p</i> -Xylol	3700	Benzaldehyd	3500	<i>m</i> -Xylidin	3400.

Die Verlangsamung der Schwingungen läßt sich durch die von den belastenden Substituenten ausgehende Hemmung erklären. Als charakteristischer derartiger Effekt kann auch der Unterschied der Absorptions-Spektren von Phenol 3700 und Phenolnatrium 3450 gelten. Analog liegen die Zahlenunterschiede bei allen anderen Phenolen⁴⁾. Auch bei den aromatischen Aminen tritt mit steigender Substitution eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen ein⁵⁾.

Der Zusammenhang mit der Änderung der Molekular-Refraktionen ist deutlich. Auch bei dem anomalen Dimethyl-*o*-toluidin und Dimethyl-*o*-ansidin entspricht der Anomalie der Molekular-Refraktion ein entsprechendes absorptiometrisches Verhalten⁶⁾.

Durch stärkere Hemmung des Benzolrings gelangt man schließlich in das dem Auge wahrnehmbare Schwingungsgebiet. Hier können

keit einer C-C-Bindung den Wert 287 Cal. berechnet, der den von mir abgeleiteten Wert 177.6 (± 11.9) Cal. um mehr als 100 Cal. übertrifft. Neuere Messungen (Kohn, Ztschr. f. Phys. 3, 143 [1920]) haben jedoch ergeben, daß der von mir berechnete Wert innerhalb der angegebenen Fehlergrenze zutrifft. Alle die von Fajans und v. Steiger abgeleiteten Bindungszahlen, insbesondere auch die für Doppelbindungen und für Benzol, sind mithin unrichtig.

¹⁾ Soc. 87, 1332 [1905]; vgl. a. Soc. 87, 1360 [1905].

²⁾ Soc. 97, 644 und 1546 [1910].

³⁾ Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, 1911, S. 126.

⁴⁾ Soc. 87, 1351—1355 [1905] und Ley, Ph. Ch. 94, 407 (C. 1920, III 310).

⁵⁾ Ley und Pfeiffer, B. 54, 364 [1921]. ⁶⁾ Ley und Pfeiffer, l. c., 369.

wir noch weit schärfer als durch Messung der Bandenspektren die Verschiebungen nach langsamen Schwingungen bei relativ unbedeutenden Substitutionen erkennen. Es sei z. B. an die Skala der Azofarbstoffe aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Anisidin, Naphthylamin usw. oder aus Phenol, Kresol, Naphthol erinnert. Mit Hilfe dieser Theorie ergibt sich eine in sich widerspruchslöse Begründung der Farbwirkung organischer Körper mit allen ihren zarten Variationen und großen Farbsprüngen.

Wenn auch hier auf eingehendere Darlegung verzichtet werden muß, so möchte ich noch zur Illustration des Gesagten an die neuste Arbeit von Hantzsch und Hein über Absorption und Konstitution der Triphenylmethan- und Azofarbstoffe¹⁾ anknüpfen, in der die annähernd gleiche Farbe der Lösungen des salzsauren Dimethylamino-azobenzols und des Fuchsins eine besondere Rolle spielt. Dies ist nicht so überraschend, wie Hantzsch und Hein meinen²⁾. Diese empirische Gleichheit beweist nur, daß *p*-Belastung durch $\text{HCl.N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{N}=\text{N}$ auf die Benzolkerne in dem einen Falle eine ähnliche schwingungshemmende Wirkung ausübt wie die *p*-Belastung durch NH_2 Gruppen, Cl und das zentrale C im anderen Falle. Farben sind Schwingungsergebnisse und können sich daher trotz wesentlich verschiedener chemischer Strukturen gleichartig, trotz konstitutionell nebensächlicher Abweichungen sehr verschieden ergeben. Die Kontroverse zwischen A. Hantzsch und F. Kehrman kann demnach noch lange unentschieden gefochten werden.

c) Der Energie-Gehalt.

Vergleicht man die Verbrennungswärme des Benzols mit der des Toluols, so ergibt sich ein Unterschied von 153.3 Cal.³⁾, während die verschiedenen Beobachter für die Zunahme von CH_2 in aliphatischen Körpern 156 Cal. feststellten. Es ist mithin ein Minus von 2.7 Cal. vorhanden. Dieses Minus vergrößert sich bei *m*-Xylol auf 5.4 Cal., bei *p*-Xylol auf 5.6 Cal. Noch erheblicher sind die Unterschiede, wenn man Phenol mit den isomeren Kresolen oder Anilin mit den Toluidinen vergleicht. Bei den Kresolen beträgt die Zunahme der Verbrennungswärme für CH_2 nach Stohmann bei *o*- = 147.8, *m*- = 146.7, *p*- = 147.8 Cal., bei den Toluidinen nach Petit bei *o*- = 146.5, *m*- = 147.0, *p*- = 144.8 Cal. Dies sind sehr stark und sehr verschieden von 156 abweichende Zahlen, und es

¹⁾ B. 52, 509 [1919].

²⁾ l. c., 528.

³⁾ Roth und v. Auwers, A. 407, 145 [1915]; Richards und Davis, Am. Soc. 42, 1617 (C. 1920, III 832).

kann keine Rede davon sein, etwa allgemein für CH_2 einen aromatischen Verbrennungswert zu ermitteln.

Nicht die Substitution durch CH_3 allein aber vermindert die Verbrennungswärme. Im Vergleich mit den entsprechenden Verbrennungswärmen¹⁾ aliphatischer Körper zeigt sich bei Phenol ein Unterschied von -5.1 Cal., bei Anisol von -3.7 Cal., Anilin -8.3 Cal., Acetophenon -9 Cal., Benzonitril -14.7 Cal. usf.

Es ist daraus zu schließen, daß der Benzolkern in den substituierten Derivaten nicht mehr den ursprünglichen Energie-Gehalt besitzt. Man wird dabei an jenes Plus an Energie von 32.7 Cal.²⁾ denken, das ich als kinetische Energie aufgefaßt habe. Diese Größe würde dann herabgemindert, z. B. bei Toluol auf 30 Cal., bei *m*-Xylol auf 27.3 , bei *o*-Kresol auf 23.9 usf. Diese Energieabnahme steht in deutlichem Parallelismus mit der Verschiebung der Absorptionsbänder nach der Richtung langsamere Schwingungen hin.

Ein kausaler Zusammenhang zwischen den Veränderungen der Größen *a*, *b* und *c* bei Substitutionen scheint unzweifelhaft. Läßt sich auch eine mathematische Beziehung zurzeit nicht aufstellen, so dürfte doch das systematische Studium der Wirkung des Eintritts einfacher Substituenten geeignet sein, die Feinstruktur des Benzols aufzuklären.

¹⁾ B. 53, 1519 [1920].

²⁾ B. 52, 1505 [1919].

Berichtigungen.

Jahrg. 54, Heft 7, S. 1558 71 mm v. o. lies: » 136° « statt: » 126° «.

» » » » » 1687 Anm. 1 lies: » 18° « statt: » 180° «.

» » » 8, » 1712 24 mm v. o. lies: » $n_D^{10.0} = 1.2675$ «
statt: » 1.2715 «.