

Nur auf eine einzige Behauptung muß ich, aber lediglich wieder aus Gründen der Priorität, zu sprechen kommen. Im letzten Jahrgang dieser »Berichte« auf S. 2623 spricht A. Hantzsch die Meinung aus, ich hätte seine Carbonsäure-Formel: $R.C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$ in meinem Sinne umgedeutet. Dagegen protestiere ich mit aller Entschiedenheit. Wer sich für den tatsächlichen historischen Verlauf interessiert, schlage meine Valenzlehre auf, die doch schon im Jahre 1911 erschien, und wird auf S. 361 bereits alles Wesentliche gesagt finden. Die Carbonsäure-Formel von A. Hantzsch ist aber erst 6 Jahre später, B. 50, 1422 [1917], veröffentlicht worden.

Über die »Leistungsfähigkeit« der von mir dargelegten Prinzipien werde ich noch ausführlich zu reden haben.

Stuttgart, den 14. April 1922.

224. A. L. v. Steiger:

Zur Graphit-Auffassung des aromatischen Kohlenstoffs.

[Aus d. Physik.-chem. Abtlg. d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 18. April 1922.)

1. In seiner Kritik meines Beitrages¹⁾ »Zur Summationsmethodik der Molekularrefractionen, besonders bei aromatischen Kohlenwasserstoffen« hat K. v. Auwers²⁾ an die mit Recht erfolgte Beanstandung des von mir verwandten Wertes für die Molekularrefraction des Naphthalins (s. den folgenden Abschnitt 2) Überlegungen prinzipieller Natur angeknüpft, die einer Ablehnung der Graphit-Auffassung des aromatischen Kohlenstoffs gleichkommen. Bevor (im Abschnitt 2 und 3) auf die einzelnen Einwände von v. Auwers eingegangen wird, scheint es mir daher notwendig zu sein, den Inhalt dieser Auffassung, sowie die Bedeutung der refraktometrischen Methode für sie zu präzisieren.

Wie man heute sicher weiß, tritt der Kohlenstoff elementar nur in zwei Modifikationen auf: als Diamant- und als Graphit-Kohlenstoff. Die C-Atome der beiden Formen sind natürlich als elektronen-vierwertig zu bezeichnen, da nach den modernen Anschauungen über den Atombau der äußersten, chemisch und optisch wirksamen Elektronenschale des C-Atoms vier Valenzelektronen zukommen³⁾. Die röntgeno-

¹⁾ B. 54, 1381 [1921]. ²⁾ B. 54, 3188 [1921].

³⁾ Vergl. z. B. N. Bohr, Ztschr. f. Phys. 9, 1 [1922].

graphische Aufklärung der Diamant-¹⁾ und Graphit-Gitterstruktur²⁾ erlaubte einen Einblick in die Valenzbetätigung der vierwertigen C-Atome: unter der kaum zweifelhaften Voraussetzung, daß die Hauptkraftwirkungen des Kohlenstoffatoms sich nur auf die unmittelbar benachbarten Atome³⁾ erstrecken und daß sie mit wachsendem Atomabstand stark abnehmen, folgt aus den geometrischen Verhältnissen der Gitter, daß nur beim Diamant von einer gleich starken Absättigung der vier Valenzen die Rede sein kann. Im Graphit dagegen besitzt das C-Atom nur drei starke Hauptvalenzen, während die vierte Diamantvalenz zu einer Nebervalenz von wesentlich niedriger Größenordnung geworden ist. Das Graphit-Kohlenstoffatom darf also in energetischer Hinsicht als praktisch dreiwertig angesehen werden. Indem nun Debye und Scherrer auf Grund ihrer Feststellung geometrischer Analogien einerseits den Diamant-Kohlenstoff als das Prototyp der aliphatischen Chemie⁴⁾, andererseits den Graphit-Kohlenstoff als das der aromatischen Chemie aufstellten, schufen sie im Prinzip die Möglichkeit, die typischen Unterschiede zwischen der aliphatischen und der aromatischen Gruppe von Körpern auf solche Eigenschaften ihrer C-Atome zurückzuführen, die sich schon in den Atomeigenschaften der beiden allein bekannten Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs äußern.

Der Versuch, die Debye-Scherrersche Auffassung des Benzols einer thermochemischen Prüfung zu unterziehen, erschien schon aus dem Grunde verlockend, weil das Grundergebnis der experimentellen chemischen Benzolforschung, zu einem mit der Graphit-Auffassung durchaus übereinstimmenden Bilde der Valenzbetätigung des Benzol-C-Atoms führt; macht man sich von der der aliphatischen Chemie entnommenen Voraussetzung des Tetraedermodells für das Benzol-Kohlenstoffatom frei, so findet die feststehende vollkommene Symmetrie des Benzolmoleküls ihren einfachsten Ausdruck in der Annahme, daß im Benzol jedes C-Atom durch je zwei gleich starke — von Thiele als »konjugierte Doppelbindungen« bezeichnete — (C—C)-Bindungen mit den Nachbar-C-Atomen und durch eine weitere Bindung mit einem H-Atom verknüpft ist. Es geht also das C-Atom ebenso wie im Graphit auch im Benzol nur drei starke Bindungen ein. Diese formale Übereinstimmung ergibt sich durchaus unabhängig von der Graphit-Theorie. Für die energetische Rechnung durfte demnach das aromatische C-Atom

¹⁾ W. H. u. W. L. Bragg, Z. a. Ch. 90, 227 [1915].

²⁾ P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].

³⁾ Über Wirkungen zwischen entfernteren Atomen vergl. K. Fajans, Ph. Ch. 99, 395 [1922].

⁴⁾ vergl. hierzu K. Fajans, B. 53, 643 [1920].

als energetisch dreiwertig dem energetisch vierwertigen aliphatischen C-Atom gegenübergestellt werden; diese Vorstellung fand bei der Zerlegung der Verbrennungswärmen in Einzeleffekte nach der Thomssenschen Methode in der — zugleich einfachsten — rechnerischen Voraussetzung ihren Ausdruck, daß die aromatischen (C—C)-Bindungen einerseits und die (C—H)-Bindungen andererseits zwar je unter sich als gleich, aber von den aliphatischen (C—C)- und (C—H)-Bindungen als verschieden betrachtet werden können. Die Stohmannschen thermochemischen Daten für die Verbrennungswärmen (Dampf, konstantes Volumen) des Benzols, Naphthalins, Diphenyls, Anthracens und Phenanthrens führten nun vor allem zum Nachweis einer sehr gut erfüllten Additivität: sie bildet »das aromatische Gegenstück zur Konstanz der CH_2 - Inkremente für die Verbrennungswärmen der verschiedensten aliphatischen Substanzen«¹⁾ und hat zunächst nur die Bedeutung eines Nachweises für die rein rechnerische Zulässigkeit der oben gemachten Voraussetzung, worauf seitens J. B. Wibauts²⁾ mit Recht hingewiesen wurde. Erst in der Tatsache, daß diese in der vollständigen Symmetrie des Benzolrings begründete, mit den Vorstellungen der Graphit-Theorie harmonisierende und dabei besonders einfache rechnerische Voraussetzung zu einem Werte der aromatischen (C—C)-Bindung führt, der mit dem der Graphit-Hauptbindung sehr angenähert übereinstimmt, ist eine wesentliche Stütze der Debye-Scherrerschen Graphit-Auffassung zu erblicken.

Die streng erfüllte Additivität der Verbrennungswärmen bei den oben genannten dampfförmigen aromatischen Stammkohlenwasserstoffen läßt auf einen gleichen Grad energetischer Sättigung ihrer Moleküle schließen. Damit war ihr tatsächlich unterschiedliches chemisches Verhalten, das den Rückschluß auf eine Ungleichwertigkeit der einzelnen Bindungen des aromatischen Moleküls — mit Ausnahme der Bindungen im Benzolmolekül — gestattet, nicht ohne weiteres zu vereinbaren, worauf auch v. Auwers noch nachträglich hinweist; auf Grund des Verteilungsprinzips der Bindungsenergie³⁾ konnte aber der scheinbare Widerspruch zwischen dem Ergebnis energetischer Rechnung und chemischer Forschung zwanglos behoben werden.

Weiterhin wurde versucht, die refraktometrischen Daten, denen eine besondere Bedeutung für die Beantwortung von Konstitutionsfragen zugeschrieben wird, vom Standpunkte der neuen Vorstellungen aus zu betrachten. Es handelte sich hier zunächst um die Prü-

¹⁾ s. R. Pummerer, Naturwiss. Forschungsberichte, Bd. III.: Organ. Chemie, Verlag Th. Steinkopf, Dresden 1921, S. 30.

²⁾ R. 41, 96 [1922].

³⁾ A. v. Steiger, B. 53, 1766 [1920].

lung, ob bei der Summation der Molekularrefractionen rein aromatischer Kohlenwasserstoffe die Vorstellungen vom Graphit-Kohlenstoff sich zum mindesten als ebenso leistungsfähig erweisen, wie die Kekulé'schen Symbole, welche der Brühlschen Summation zugrunde liegen. Eine gewisse Zusammengehörigkeit des Graphits und der aromatischen Sechsringsysteme auf optischem Gebiete konnte man ja schon darin erblicken, daß sowohl dem Graphit (Ruß) — dem organischen Farbkörper par excellence — wie auch dem aromatischen Sechsring, z. B. in vielen Farbstoffen, die Eigenschaft der Lichtabsorption im sichtbaren Bereiche zukommt, während sie dem Diamanten und den rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgeht.

Gewichtige Gründe — auf die v. Auwers in seiner Kritik nicht eingeht — führten zu einer Zerlegung der Molekularrefractionen nach Bindungskonstanten, wobei wiederum — in Analogie mit der Rechnung bei den Verbrennungswärmen — zunächst nur die rechnerische Annahme gemacht zu werden brauchte, daß die aromatischen (C—C)- und (C—H)-Bindungen je unter sich als gleich, aber von den aliphatischen als verschieden zu betrachten sind. Für die damals benutzten Molekularrefractionen des Benzols, Diphenyls und Naphthalins wurde so eine Additivität nachgewiesen, die der mittels der Brühlschen Summationsmethode erreichten überlegen war. Wie der nächste Abschnitt zeigen wird, bleibt diese Überlegenheit auch nach Ersatz der seitens v. Auwers' beanstandeten Naphthalin-Werte durch einwandfreie bestehen, wenn auch die Abweichungen von der Additivität wesentlich größer sind als bei den damals angewandten Werten.

Für die refraktometrischen Daten der aromatischen Kohlenwasserstoffe war keineswegs von vornherein eine so exakt erfüllte Additivität aus Bindungskonstanten zu erwarten, wie sie bei den energetischen Werten vorzuliegen scheint; dieses folgt aus den Vorstellungen der Graphit-Auffassung selbst. Sie nimmt an den aromatischen Sechsringen freie vierte Valenzen niederer Größenordnung an, denen die vierten freien, oder exakter gesagt: locker gebundenen Valenzelektronen entsprechen. Diese freien, in den einzelnen Kohlenwasserstoffen wohl verschieden starken¹⁾ vierten Valenzen können sich energetisch²⁾, wenn überhaupt, so nur in untergeordneter Weise bemerkbar machen, während gerade den vierten lockeren Valenzelektronen bei der Brechung des Lichts eine besonders wichtige³⁾ — und zwar eine in den verschiedenen Kohlenwasserstoffen je nach der Schwäche ihrer Bindung unterschiedliche — Rolle zukommen dürfte. Die früheren Ausführungen⁴⁾ zu dieser Frage sind somit durch den Zusatz zu erweitern, daß die seitdem bei den behandelten Molekularrefractionen

¹⁾ vergl. hierzu die Symbole B. 53, 1769 [1920].

²⁾ B. 53, 676—677 [1920].

³⁾ vergl. hierzu Gervaise Le Blas, C. 1922, I (Nr. 7) S. 396.

⁴⁾ l. c., S. 1391.

festgestellten Abweichungen von der strengen Additivität im Rahmen der bisher entwickelten Vorstellungen vielleicht durch eine Ungleichheit der Refraktionswerte E für die einzelnen vierten Elektronen zu erklären sind.

2. Zunächst seien hier die Ergebnisse einiger Kontrollmessungen¹⁾ an sorgfältig gereinigten Präparaten für die D-Linie mitgeteilt²⁾).

Naphthalin: Das Ausgangsprodukt der Reinigung bildete das »Naphthalin puriss. alkohole dep. Merck«. Es wurde eine vorbereitende Behandlung nach Lunge³⁾ ausgeführt, der sich eine dreimalige Reinigung nach Stenhouse und Groves⁴⁾ (2-stündiges Erwärmen des Naphthalins bei 180° mit einem geringen Prozentsatz konz. H₂SO₄ und anschließende Wasserdampf-Destillation) anschloß. Darauf wurde das Naphthalin 2-mal über Natrium destilliert. Bei einer vierten Behandlung nach Stenhouse und Groves blieb die Schmelze fast farblos. Nach Trocknung über H₂SO₄ im evakuierten Exsiccator wurde das Naphthalin über Natrium-Metall im Vakuum destilliert; das Natrium blieb dabei vollständig blank, was vorher nicht der Fall war. Bei allen Destillationen wurde reichlicher Vor- und Nachlauf verworfen. Der Schmelzpunkt des gereinigten Naphthalins wurde an einer größeren Menge zu 80.04° (korr.) bestimmt⁵⁾.

$$d_4^{85.30} = 0.9757, n_D^{85.30} = 1.58996; \text{ daraus } M_D^{85.30} = 44.29.$$

Diphenyl: Das Ausgangsprodukt bestand in »purissimum«-Präparat von Merck. Es wurde 1 Stde. über Natrium-Metall geschmolzen, abgegossen und einer Vakuum-Destillation über Natrium-Metall unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufes unterzogen.

$$d_4^{77.14} = 0.9890, n_D^{77.14} = 1.58728_5; \text{ daraus } M_D^{77.14} = 52.38.$$

Anthracen: Ein reines, fluoreszierendes Präparat der Höchster Farbwerke verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Fritz Mayer in Frankfurt a. M. Es wurde einer Wasserdampf-Destillation, sowie einer Umkrystallisation aus 96-proz. Alkohol unterzogen und über H₂SO₄ getrocknet.

Die 7.976₅-proz. Lösung in obigem Naphthalin besaß folgende Konstanten:

$$d_4^{90.35} = 0.9773, n_D^{90.35} = 1.58932; \text{ daraus } M_D^{90.35} = 59.65.$$

Phenanthren: Das über das Pikrat⁶⁾ vorgereinigte »purissimum«-Präparat von Merck wurde kurz über Natrium-Metall geschmolzen; die gelblich gefärbte Schmelze wurde abgegossen und einer Vakuum- sowie drei Wasserdampf-Destillationen unterzogen. Vor- und Nachlauf wurden dabei verworfen. Zwischen die zwei folgenden Umkrystallisationen aus 96-proz. Alkohol wurde

¹⁾ Einzelheiten werden in meiner Dissertation (München 1922) mitgeteilt.

²⁾ Die Dichten wurden mittels eines Dilatometers nach R. Schiff (A. 223, 262 [1884]), die Brechungsindices am Prisma IIb des großen Pulfrichschen Refraktometers bestimmt.

³⁾ B. 14, 1756 [1881].

⁴⁾ B. 9, 683 [1876].

⁵⁾ Zum benutzten Verfahren vergl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 980.

⁶⁾ Siehe L. Vanino, Handb. d. präparat. Chem., Stuttgart 1914, S. 364.

noch eine weitere Wasserdampf-Destillation eingeschoben; das so erhaltene Phenanthren wurde über H_2SO_4 getrocknet. Die 8.539-proz. Lösung in obigem Naphthalin besaß folgende Konstanten:

$$d_4^{87.65} = 0.9800, n_D^{87.65} = 1.59427; \text{ daraus } M_D^{87.65} = 62.68.$$

Die 43.126-proz. Lösung in obigem Naphthalin besaß folgende Konstanten:

$$d_4^{83.42} = 1.0062, n_D^{83.42} = 1.61844; \text{ daraus } M_D^{83.42} = 62.64.$$

Der Naphthalin-Wert $M_D^{85.30} = 44.29$ stimmt mit dem von F. Krollpfeiffer¹⁾ bestimmten Wert $M_D^{99.6} = 44.32$ gut überein. Die früher von mir zur Rechnung benutzten Naphthalin-Werte sind somit seitens v. Auwers' mit Recht als zu niedrig abgelehnt worden. Ich hatte ursprünglich an den Abweichungen zwischen den erst nach Abschluß meiner früheren Mitteilung veröffentlichten Bestimmungen von v. Auwers und den von mir benutzten Werten keinen Anstoß genommen, da v. Auwers ein käufliches Präparat von dem bedenklich niederen Schmp. 79° ohne weitere Reinigung zu seinen Messungen verwandt hatte.

Die oben angegebenen Molekularrefraktionen sind ohne Umrechnung auf eine Vergleichstemperatur in die Spalte I der Tabelle I aufgenommen. Denn erstens läßt sich eine solche Umrechnung auf eine Vergleichstemperatur gar nicht genau durchführen und zweitens ist die Wahl der von v. Auwers²⁾ vorgeschlagenen, weit unter dem Schmelzpunkt des Diphenyls und Naphthalins liegenden Zimmertemperatur, solange der theoretische Sinn der Temperaturabhängigkeit der Molekularrefraktionen undurchsichtig ist, mindestens als willkürlich zu bezeichnen. Daß wegen dieser Unsicherheit der Umrechnung die Schärfe der Aussagen der refraktometrischen Methode vermindert wird, ist selbstverständlich, läßt sich aber bei dem heutigen Stand der Kenntnisse nicht vermeiden.

Tabelle I.
M_D-Werte der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

	Gefundene Werte	Aus (C—C) = 2.96 und (C—H) = 1.39 summierte Werte	nach Brühl berechnete Werte
Benzol	26.13	26.10	26.31
Diphenyl	52.38	52.38	50.41
Naphthalin	44.29	43.68	41.65
Phenanthren	62.7	} 61.26	56.98
Anthracen	59.7		

Schon der hohe experimentelle Naphthalin-Wert, worauf bereits v. Auwers hinwies, sowie die starke Verschiedenheit des Anthracen- und Phenanthren-Wertes, die wohl kaum allein auf die bekanntlich

¹⁾ B. 54, 3191 Fußnote [1921].

²⁾ A. 422, 192 [1921].

starke Unsicherheit der Bestimmungen aus Lösungen nach der Mischungsregel zurückzuführen ist, zeigen deutlich, daß eine strenge Additivität, wie sie bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen realisiert ist, nicht vorliegt.

Um den Grad der Abweichungen von der Additivität zum Vorschein zu bringen, sind in der Spalte 2 die Werte mittels der Konstanten $(C-C)_{ar} = 2.96$ und $(C-H)_{ar} = 1.39$ summiert worden, welche nur die gefundenen Werte (s. Spalte 2) des Benzols und Diphenyls befriedigend wiedergeben¹⁾; die berechneten Werte der drei anderen Kohlenwasserstoffe weisen aber stärkere Abweichungen von den gefundenen Molekularrefraktionen auf. Zum Vergleich enthält die Spalte 3 die nach Brühl summierten Werte. Es ergibt sich, daß die Summation mittels Bindungskonstanten die gefundenen Werte zwar auch nur in roher Annäherung, aber immerhin besser wiedergibt, als die Brühlsche Summationsmethode.

Zieht man die Ergebnisse der thermochemischen Rechnung heran, so läßt sich also feststellen, daß die Moleküle des Benzols, Diphenyls, Naphthalins, Anthracens und Phenanthrens energetisch den gleichen Grad von Sättigung aufweisen — was, wie nochmals betont sei, mit ihrem verschiedenen chemischen Sättigungsgrad auf Grund des Verteilungsprinzips zu vereinbaren ist —, optisch dagegen verschieden stark gesättigt sind. Dieses Fehlen einer Parallelität zwischen dem Grad energetischer und optischer Sättigung steht auf aromatischem Gebiet durchaus nicht vereinzelt da; die isomeren Xylole z. B. beweisen dies besonders überzeugend, weil sich bei ihnen Molekularrefraktion (s. Tab. 2) und Verbrennungswärme unabhängig von jeder Summationsmethode direkt vergleichen lassen; es ergibt sich, daß das optisch am wenigsten gesättigte *p*-Xylol mit der größten Molekularrefraktion die kleinste Verbrennungswärme (Konstante, Volumen, Dampf)²⁾, also die stärkste energetische Sättigung besitzt. Die Unzulässigkeit eines Parallelschlusses aus dem optischen auf den chemischen Sättigungsgrad ist auch bei relativ einfach gebauten

¹⁾ Dasselbe gilt von den l. c. in Tabelle 13 angegebenen Bindungskonstanten für die α -, β - und γ -Linie des Wasserstoffs.

	Verbrennungswärme bei konst. Volumen, flüssig	Verdampfungs- wärme	Verbrennungswärme bei konst. Volumen, Gas
<i>o</i> -Xylol . . .	1091.4	8.75	1100.1
<i>m</i> -Xylol . . .	1091.4	8.73	1100.1
<i>p</i> -Xylol . . .	1087.7	8.60	1096.3

Diese Werte (die Verbrennungswärmen von Th. W. Richards und R. H. Jesse sowie die Verdampfungswärmen von N. Nagornow und L. Rotinjanz) sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

Kohlenwasserstoffen bekannt: Obwohl das Benzol und das *cyclo-Octa-tetraen*¹⁾ beide als »optisch neutral konjugierte Systeme«²⁾ den praktischen gleichen Grad optischer Sättigung besitzen, weisen sie ein ganz verschiedenes chemisches Verhalten auf. Die Zahlen der Tabelle, verglichen mit den Resultaten der Analyse der Verbrennungswärmen, bringen daher ein neues Beispiel für die auch sonst bei aromatischen Kohlenwasserstoffen konstatierte isolierte Stellung des optischen Sättigungsbegriffes.

3. Mit Unrecht kritisiert v. Auwers die Berechnungsweise der aromatischen Bindungsrefraktionen; es ist selbstverständlich, daß nicht, wie v. Auwers meint, die Mittelwerte zu bilden, sondern entweder nach der Methode der kleinsten Quadrate oder, im vorliegenden einfachen Fall, durch Probieren diejenigen Werte zu ermitteln waren, durch die sich die damals benutzten Molekularrefraktionen am besten wiedergeben ließen; das sind die in Tabelle 13 aufgenommenen Werte³⁾; sie wurden nur auf zwei Dezimalen angegeben, um ihre Unsicherheit in der zweiten Stelle anzudeuten.

Auch mit den Naphthalin-Werten von v. Auwers folgen aus den Beziehungen der Tabelle 9 nur negative, also wahrscheinlich physikalisch unzulässige Werte für H_{ar} ; die von v. Auwers daraus gefolgerte Unrichtigkeit der Voraussetzungen, welche der Berechnung aromatischer Atomkonstanten zugrunde liegen, ist von mir bereits hervorgehoben; was die gleichfalls schon von mir betonte Abnahme der $(C-H)_{ar}$ -Werte für zunehmende Schwingungszahl des Lichtes anlangt, so erscheint ein näheres Eingehen auf diesen Punkt wenig aussichtsvoll zu sein, solange die tiefere, physikalische Bedeutung der Einzelrefraktionen so unklar bleibt, wie es heute noch der Fall ist.

v. Auwers stellt ohne näheren Beweis die Behauptung auf, daß »für die Berechnung der Molekularrefraktionen der Homologen des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe die v. Steigerschen aromatischen und aliphatischen Bindungsrefraktionen gänzlich ungeeignet sind, da mit der Anzahl der Seitenketten die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten immer mehr anwachsen«⁴⁾. Die nicht ganz voraussetzungslos zu behandelnde Summation der Benzol-Homologen war l. c. von mir gar nicht berührt worden, so daß sie hier nachträglich kurz behandelt werden muß.

¹⁾ R. Willstätter und E. Waser, B. 44, 3430 [1911].

²⁾ F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 108.

³⁾ Siehe l. c., S. 3189.

⁴⁾ Laut einer freundlichen Mitteilung des Hrn. Geh.-Rats v. Auwers hält er diese Behauptung nicht mehr aufrecht.

Tabelle 2. M_a -Werte der Benzol-Homologen.
 $(C-H)_{ar} = 1.40$ $(C-H)_{al} = 1.695$
 $(C-O)_{ar} = 2.92$ $(C-O)_{al} = 1.207$

Substanz	Summationsgleichung	Gefundene Werte	Werte aus Bind.-Konst.	Werte nach Brühl
Benzol	$6(C-O)_{ar} + 6(C-H)_{ar}$	25.92 - 25.94	25.92	26.09
Toluol	$6(C-O)_{ar} + 5(C-H)_{ar} + (-CH_3)_1^1$	30.80 - 30.84	30.81	30.69
Äthylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 5(C-H)_{ar} + (-C_2H_5)$	35.36 - 35.48	35.41	
<i>o</i> -Xylol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + 2(-CH_3)$	35.47 - 35.55		35.28
<i>m</i> -Xylol		35.63 - 35.65		
<i>p</i> -Xylol		35.64 - 35.77		
<i>n</i> -Propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 5(C-H)_{ar} + (-C_3H_7)$	40.04 - 40.12	40.01	
<i>i</i> -Propylbenzol		40.04 - 40.13		
<i>o</i> -Methyl-äthylbenzol	$8(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-CH_3)$	40.10	40.30	39.88
<i>m</i> -Methyl-äthylbenzol	$8(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-C_2H_5)$	40.27		
<i>p</i> -Methyl-äthylbenzol	$8(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-C_2H_5)$	40.28 - 40.39		
<i>vic</i> -Trimethylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 3(C-H)_{ar} + 3(-CH_3)$	40.09	40.60	
<i>asym</i> -Trimethylbenzol		40.23 - 40.34		
<i>sym</i> -Trimethylbenzol		40.33 - 40.45		
<i>o</i> -Methyl- <i>n</i> -propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-CH_3)$	44.80		
<i>m</i> -Methyl- <i>n</i> -propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-CH_3)$	45.04		
<i>p</i> -Methyl- <i>n</i> -propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-CH_3)$	45.16	44.90	44.48
<i>o</i> -Methyl- <i>i</i> -propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-C_3H_7)$	44.75		
<i>m</i> -Methyl- <i>i</i> -propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-C_3H_7)$	44.95		
<i>p</i> -Methyl- <i>i</i> -propylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 4(C-H)_{ar} + (-C_3H_7)$	44.88 - 45.01		
<i>vic</i> -Tetramethylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 2(C-H)_{ar} + 4(-CH_3)$	45.06	45.49	
1.2.5-Trimethyl-4-äthylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 2(C-H)_{ar} + 3(-CH_3)$	44.80		
1.2.5-Trimethyl-2-äthylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 2(C-H)_{ar} + 3(-CH_3)$	49.68	50.08	49.08
1.3.5-Trimethyl-2-äthylbenzol	$6(C-O)_{ar} + 2(C-H)_{ar} + 3(-CH_3)$	49.76		

1) $(-CH_3)$ z. B. bedeutet: $1(C-O)_{al} + 3(C-H)_{al}$.

Man kann die alkylsubstituierten Benzole für die Berechnung ihrer Molekularrefractionen in zwei Teile zerlegen: der eine — z. B. im Äthyl-benzol der C_6H_5 -Rest — wäre mit aromatischen Bindungskonstanten, der andere — der C_2H_5 -Rest — mit aliphatischen Konstanten zu summieren. Offen bleibt aber noch die Frage, ob für den Charakter der die beiden Reste verknüpfenden (C—C)-Bindung die aliphatische oder die aromatische Komponente des Moleküls ausschlaggebend ist, oder ob dieser Kettenbindung etwa rechnerisch eine Zwischenstellung zukommt. Macht man die — einstweilen nur durch ihre zufriedenstellenden Konsequenzen zu rechtfertigende — Annahme, daß die gesättigte aliphatische Gruppe die aliphatische Natur dieser Bindung bestimmt, so gelangt man zu den in Tabelle 2 in der Spalte 2 angegebenen Summationsgleichungen und zu den auf diese Weise mittels Bindungskonstanten summierten Werten der Spalte 4; ihnen sind in der Spalte 3 die gefundenen¹⁾, in der Spalte 5 die nach Brühl summierten Werte gegenübergestellt. Wenn man berücksichtigt, daß die aromatischen Bindungskonstanten schon in der zweiten Dezimale mit einer Unsicherheit behaftet sind, so dürfte die dem Sinn nach befriedigende Wiedergabe von strukturellen Feinheiten bei den niederen Benzol-Homologen, welche mittels der Brühlschen Methode nicht möglich ist, zugunsten dieser Summation mittels Bindungskonstanten unter den oben gemachten einfachen Voraussetzungen sprechen; z. B. werden die in der Tabelle 2 vom Äthyl-benzol ab bis zum *symm.* Trimethyl-benzol aufgeführten Kohlenwasserstoffe mittels Bindungskonstanten nach fünf verschiedenen Gleichungen summiert, während die Brühlsche Methode nur zwei Möglichkeiten zuläßt.

Die bei dem Summationsverfahren nach Bindungen bei den Methyl-Homologen ausschließlich festzustellenden Depressionen lassen sich von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten. Der aus Bindungskonstanten summierte Wert des Xylols stimmt mit dem gefundenen Wert des *p*-Xylols innerhalb seiner Fehlergrenzen überein: Aus den kleineren Werten für das *m*- und *o*-Xylol folgt eine — bei Annäherung der Alkyle aneinander zunehmende — Depression, also eine stärkere optische Absättigung. Konsequenter Weise ergibt sich diese Depression auch in solchen Fällen, bei denen eine gehäufte Näherung von Alkylen durch erhöhte Substitution hervorgerufen ist; sie macht sich beim *symm.* Trimethyl-benzol noch in relativ geringem Maße bemerkbar, um beim *vic.*-Tetramethyl-benzol einen Maximalwert zu erreichen.

Zum Schluß sei der Inhalt dieser Erwiderung auf die Kritik von v. Auwers dahin zusammengefaßt, daß das Ergebnis meines

¹⁾ Siche K. v. Auwers, A. 419, 104 [1919], 422, 200 [1921].

früheren Beitrages voll aufrecht erhalten bleibt: Aus der Diskussion der refraktometrischen Werte läßt sich gegen die aus der Graphit-Auffassung des aromatischen Kohlenstoffs gewonnenen Grundvorstellungen über den aromatischen Ring »kein Einwand erheben«¹⁾.

4. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung stellt J. P. Wibaut²⁾ an Hand von Beispielen fest, daß die von mir auf Grund der Annahme unter sich gleicher aromatischer (C—C)- und (C—H)-Bindungen gefolgerten additiven Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen aromatischer Kohlenwasserstoffe auch bei einer andersartigen Verteilung³⁾ der Bindungsenergien Geltung habe. Was die dabei von Wibaut ausführlich behandelten Summationsmöglichkeiten der Verbrennungswärmen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach den Symbolen von Kekulé und Ladenburg betrifft, so muß hierzu bemerkt werden, daß es sich bei diesen Summationen nicht darum handeln kann, die Verbrennungswärmen rein formal im Sinne der Symbole aus beliebigen Werten für die (C—H)-, (C—C)- oder (C=C)-Bindungen zu berechnen, sondern darum, ob sich die Verbrennungswärmen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit den aus den Verbrennungswärmen aliphatischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe für die (C—H)_{al}-, (C—H)_{al}- und (C=C)_{olefinisch}-Bindungen gefundenen Werten summieren lassen. Daß letztere Rechnung nicht befriedigend durchzuführen ist, dafür hat schon J. Thomsen⁴⁾ den einwandfreien Nachweis erbracht.

5. Eine Kritik A. v. Weinbergs⁵⁾ fußt im wesentlichen auf Angaben über die Dimensionen des Benzolringes, die P. Debye und P. Scherrer⁶⁾ auf Grund einer röntgenographischen Aufnahme des flüssigen Benzols gemacht haben; da diese Forscher⁷⁾ die frühere Deutung ihrer Messungen nicht mehr aufrecht erhalten, erübrigt sich ein Eingehen auf diesen Punkt der Mitteilung v. Weinbergs.

v. Weinberg stellt die Behauptung auf, daß der von ihm berechnete Wert x_B der physikalischen Bedeutung nach mit dem von mir angegebenen Wert $z - \frac{3}{2} \gamma_{ar}$ zusammenfalle. Wie sich leicht

¹⁾ l. c., S. 1390. ²⁾ R. 41, 96 [1922]

³⁾ vgl. hierzu auch das Verteilungsprinzip der Bindungsenergien, l. c.

⁴⁾ vgl. hierzu W. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl., 1921, S. 373; J. Thomsen, Ph. Ch. 1, 369 [1887]; O. Dieffenbach, ibidem 5, 556 [1890].

⁵⁾ B. 53, 1353 [1920].

⁶⁾ Nachrichten der K. Akad. f. Wiss., Göttingen, Dezember 1915.

⁷⁾ Als Diskussionsbemerkung erwähnt von Ilrn. Debye auf der Naturforscher-Versammlung Nauheim, 1921.

nachprüfen¹⁾ läßt, besitzt die von v. Weinberg mit x_B bezeichnete Größe in der von K. Fajans und mir angewandten Bezeichnungsweise die Bedeutung:

$$x_B = z - \frac{1}{2} y_{ar} + \left(x_{al} - \frac{y_{al}}{2} \right) - \left(x_{ar} - \frac{y_{ar}}{2} \right).$$

Nur aus dem Umstand, daß die beiden in Klammern stehenden, mit entgegengesetzten Vorzeichen versehenen Differenzen einen innerhalb enger Grenzen schwankenden, dabei nahezu gleichen²⁾ Wert besitzen, ist die angenäherte zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen den seitens v. Weinbergs für x_B und von mir für $z - \frac{1}{2} y_{ar}$ berechneten Werten verständlich. Der Ableitung und physikalischen Bedeutung nach sind diese beiden Größen ganz verschieden³⁾.

Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. K. Fajans bestens für die Förderung danken, die er meiner Untersuchung zuteil werden ließ.

225. Kurt Heß und Ottmar Wahl: Die Konstitutionen des Scopolamins und Scopolins. Der Hofmannsche Abbau des Scopolins. (VI. Mitteilung über das Scopolin)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 19. April 1922.)

Durch Behandeln mit Alkalien oder Säuren wird das natürlich vorkommende linksdrehende Scopolamin zum optisch inaktiven Scopolin und *l*-Tropasäure verseift¹⁾. Es ist das Verdienst von Harold King⁵⁾, in einer eingehenden Experimentalarbeit die Befunde Tutins⁶⁾ vertieft zu haben, nach denen das Scopolin eine Racemform aus *d*- und *l*-Scopolin ist. Beide Komponenten wurden von King durch Spaltung des bei der Verseifung von Scopolamin anfallenden *d*, *l*-Scopolins über die

¹⁾ Es bestehen die Grundbezeichnungen y (v. Weinberg) = $v - x_{al} + \frac{y_{al}}{2}$ (Fajans) und x (v. Weinberg) = $z - 2y_{al}$ (Fajans); vgl. W. Hückel, J. pr. [2] 103, 241 [1922].

²⁾ vgl. hierzu den Hinweis: B. 53, 679 [1920].

³⁾ Auf andere kritische Bemerkungen v. Weinbergs, die sich gegen die Arbeit von K. Fajans (B. 53, 643 [1920]) richten, wird eine Entgegnung im nächsten Heft dieser Berichte erfolgen.

⁴⁾ Ladenburg, A. 206, 301 [1881]; Hesse, A. 271 100 [1892]; King, Soc. 115, 482 [1919].

⁵⁾ Soc. 115, 476, 974 [1919]. ⁶⁾ Soc. 97, 1793 [1910].