

dann unter 0.5 mm Druck destilliert wird. Sdp._{0.5} 162°. Dünflüssiges, farbloses Öl. Ausbeute 3.5 g.

0.1582 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₅. Ber. C 65.76, H 8.45. Gef. C 65.96, H 8.68.

trans-β-Dekalonyl-3-malonsäure: 3.5 g *trans*-β-Dekalonyl-3-malonester werden mit einer Lösung von 1.5 g Ätzkali in 50 ccm Alkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das alsbald krystallisiert und mehrmals aus Äther umgelöst wird. Farblose Krystalle. Schmp. 149–150°. Ausbeute 2.5 g.

3.015 mg Sbst.: 6.787 mg CO₂, 1.965 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₅. Ber. C 61.39, H 7.14. Gef. C 61.39, H 7.29.

trans-β-Dekalonyl-3-essigsäure.

1 g *trans*-β-Dekalonyl-3-malonsäure wird 1/2 Stde. im Metallbade auf 155° erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze wird die erstarrte Masse gepulvert und aus Petroläther umgelöst. Weiße Kryställchen. Schmp. 93°. Ausbeute 0.8 g.

3.519 mg Sbst.: 8.839 mg CO₂, 2.751 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.57, H 8.63. Gef. C 68.51, H 8.75.

99.1 mg Sbst.: Ber. 4.7 ccm *n*₁₀-NaOH, gef. 4.7 ccm.

368. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse und die Substitutions-Regelmäßigkeiten bei aromatischen, carbocyclischen Substanzen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1934.)

Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen, carbocyclischen Substanzen äußern sich vor allem im aromatischen Charakter selbst, demzufolge diese der Formel nach stark ungesättigten, reaktionsfähigen Verbindungen in vieler Hinsicht reaktionsträge sind; auch die Substitutions-Regelmäßigkeiten stehen mit diesen Energie-Verhältnissen in engstem Zusammenhang.

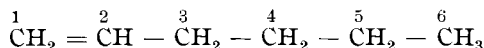
Die Deutung des Wesens des aromatischen Charakters wurde schon frühe versucht; die Versuche führten zur Aufstellung der Benzol-Formeln durch Kekulé, Ladenburg, Claus, Armstrong, v. Baeyer, Thiele u. a. Den meisten Formulierungen liegt das Bestreben zugrunde, den Unterschied zwischen olefinischer und aromatischer Doppelbindung in der verschiedensten Weise durch Annahme von Oscillationen, Verschwinden der Doppelbindungen durch Bildung von lauter einfachen Bindungen (zentrale, Prismen-Formel), von innerer Absättigung zum Ausdruck zu bringen.

Das grundlegende Problem ist die Doppelbindung selbst; es wurde insbesondere von Thiele sehr eingehend behandelt. Nach Aufstellung der modernen Valenz-Theorien, insbesondere von Heitler und London (1)*), wurde das Problem der Doppelbindung (2) und des aromatischen Charakters (3) auf quanten-theoretischem Wege von E. Hückel behandelt, der den aromatischen Charakter auf die Zahl von sechs, nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden, eine abgeschlossene Gruppe bildenden Elektronen zurückführt (3, 28).

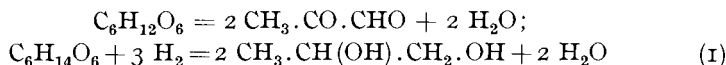
*) s. Literatur-Nachweis auf S. 1887/8.

Auch die Deutung der Substitutions-Regelmäßigkeiten erfolgte in der verschiedensten Weise; eine große Anzahl von Forschern wie Holleman (4), Obermiller (5), Vorländer (6), Lapworth (7), Kermack und Robinson (8) hat sich mit diesem Thema befaßt, und E. Hückel hat auch diese Frage quanten-theoretisch behandelt (9). Auf die Hückelschen Arbeiten wird noch mehrfach eingegangen werden.

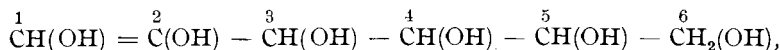
Im folgenden wird zur Lösung dieser Fragen, dem Vorschlage Heitler und Londons (10) entsprechend, eine „halbempirische Methode“ verwandt: Es wurde zunächst an einem großen experimentellen Material der Einfluß der Kohlenstoff-Doppelbindung auf einfache Kohlenstoff-Bindungen in ketten-förmigen und cyclischen Olefinen ermittelt. Dies führte zur Aufstellung der Doppelbindungs-Regel (11), die besagt, daß die neben der Kohlenstoff-Doppelbindung stehende einfache Kohlenstoff-Bindung verstärkt, die darauf folgende geschwächt wird, und daß sich dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortsetzt. In dem α -Hexylen,



sind also die Bindungen 2.3 und 4.5 verstärkt, die in 3.4 und 5.6 geschwächt; bei stärkerer Beanspruchung durch Erhitzen der reinen Verbindung (11), Stoß fremder Teilchen (12) wird in erster Linie die Bindung 3.4 als die schwächste gesprengt, in geringerem Maße die Bindung 5.6 (13). Diese Doppelbindungs-Regel beherrscht den Krackprozeß, die Zucker-Spaltung und die hydrierende Spaltung von Poly-alkoholen, die hierbei in ganz analoger Weise zerfallen, wie die Hexosen nach Neuberg (14):

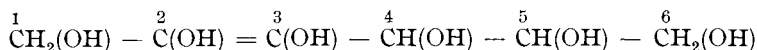


Schreibt man Glucose in der Enolform



so sieht man, daß nach der Doppelbindungs-Regel die Bindung 3.4 besonders schwach ist; sie wird dementsprechend bei niedriger Temperatur praktisch ausschließlich unter Bildung von Methyl-glyoxal gesprengt (14); doch sind Andeutungen vorhanden, daß spurenweise auch Spaltung in 5.6 eintritt (30).

Für eine Hexose der Formel



ergibt sich dementsprechend eine Spaltung in 4.5 unter Bildung von Vierketten. Diese treten bei der hydrierenden Spaltung von Hexiten als Nebenprodukte auf (11); auch die fermentative Bildung von *n*-Butylalkohol aus Kohlehydraten ist wohl auf diese Reaktionsart zurückzuführen (11).

Es konnte dann gezeigt werden, daß die Kopplungs-Energie der Doppelbindungs-Elektronen (B-Elektronen) der Entfernung umgekehrt proportional ist (15). Die Deutung der Doppelbindungs-Regel erfolgte auf Grund der London-Heitlerschen Valenz-Vorstellungen und führte zu einem tieferen Einblick in das Wesen der Doppelbindung und der Valenz-Betätigung beim Kohlenstoff, der innermolekularen Energie-Verhältnisse und der Substitutions-Regelmäßigkeiten bei Aromaten (15).

Über diese Folgerungen soll hier im Zusammenhang berichtet werden. Zunächst sei es jedoch gestattet, die Grundzüge der Heitler-Londonschen Valenz-Theorie kurz wiederzugeben, da sie die Basis der folgenden Ausführungen bildet. Diese Valenz-Theorie ist durch die Anwendung des Pauli-Prinzips und des Postulats des Elektronen-Dralls auf wellenmechanische Überlegungen gekennzeichnet.

Die Kohlenstoffverbindungen, um die es sich hier handelt, sind durch homoiopolare Bindungen zusammengehalten; an jeder homoiopolaren Bindung, die einem Valenzstrich entspricht, sind entsprechend den Lewisschen Vorstellungen (16) zwei Elektronen beteiligt, von denen je eines jedem der beiden mit einander in Verbindung tretenden Atome zuzuordnen ist. Eine Bindung kann nur zustande kommen, wenn die beiden mit einander koppelnden Elektronen entgegengesetzten Spin haben (Spin-Valenz), oder wenn bei gleichem Spin (Drall) die Bahnimпульsmomente entgegengesetzt sind (Impuls-Valenz).

Wir wollen annehmen, daß wir es bei den Kohlenstoff-Valenzen nur mit Spin-Valenzen zu tun haben; auf die relativ seltenen Fälle, in denen die Annahme einer Impuls-Valenz nötig ist, ist früher hingewiesen worden (23); es sind dies die carbocyclischen Ringe mit unpaarere Zahl von Gliedern; ihnen gegenüber sind nach Ziegler die Ringe mit einer geraden Gliedzahl deutlich bevorzugt (31).

Die Wechselwirkungs-Energie zweier Atome als Funktion ihres Abstandes a ist nach Heitler und London (1) gegeben durch die Gleichung:

$$W(a) = A(a) + \alpha(a) \quad (2)$$

wo $A(a)$ die Coulombsche Wechselwirkung der räumlichen Ladungs-Verteilung, $\alpha(a)$ den quantenmechanischen Resonanz-Effekt darstellt. Bei der einfachsten homoiopolaren Verbindung, dem Wasserstoff, besteht die Valenz-Betätigung in erster Linie in der auf Resonanz beruhenden Kopplung der Bindungs-Elektronen von entgegengesetztem Spin, während die Coulombsche Wechselwirkung der räumlichen Ladungs-Verteilung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Anteil von $A(a)$ an der gesamten Wechselwirkungs-Energie beträgt hier nach Heitler und London nur $1/15 - 1/20$ von $W(a)$. Sie kann also für Überschlags-Rechnungen vernachlässigt werden. Für organische Moleküle scheint dieser Anteil noch kleiner zu sein.

Die Quanten-Theorie der homoiopolaren Valenz nahm ihren Ausgang von der Untersuchung der Wechselwirkung zweier neutraler Wasserstoffatome. Die Schrödingersche Grundgleichung der Wellenmechanik:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3)$$

liefert bekanntlich für die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome zwei Lösungen: 1) eine symmetrische, die Anziehung ergibt und zur Molekülbildung führt und 2) eine anti-symmetrische, die nur Abstoßung liefert. Im Falle der Molekülbildung sind hiernach die Spins der Elektronen der mit einander reagierenden Atome anti-parallel, im letzteren Falle parallel.

Die exakte Durchrechnung der Schrödingerschen Gleichung hat schon für das Wasserstoff-Molekül große Schwierigkeiten bereitet. Sugiura (21) und Wang (22) haben auf diesem Wege den Kernabstand r_0 und die Dissoziations-Energie D (in Volt) berechnet und für r_0 0.80 und 0.75 Å gefunden, während das Experiment 0.75 Å lieferte; für D fanden sie 3.2 und 3.76 V, während die

Dissoziations-Energie von H_2 tatsächlich $4.4 \text{ V} = 101 \text{ Cal.}$ beträgt. Die Fehler der Rechnung sind also in letzterem Falle 27 bzw. 14.5 %, also recht erheblich. In letzter Zeit hat Hylleraas (45) durch weitere Fortsetzung der Näherungs-Rechnungen bessere Übereinstimmung erhalten. Für kompliziertere Moleküle ist die exakte Durchrechnung der Schrödingerschen Gleichungen gegenwärtig aussichtslos (10). Man muß starke Vereinfachungen vornehmen, deren Berechtigung oft zweifelhaft ist (17).

Die Bestimmung der inneren Energie-Verhältnisse aromatischer Kohlenwasserstoffe ist nun dadurch sehr erleichtert, daß die Energie der C—H- und C—C-Bindungen als praktisch konstant betrachtet werden kann; lediglich die Kopplungs-Energie der in Einfachbindungen nicht unterzubringenden Elektronen (B-Elektronen) bestimmt, wie wir sehen werden, den aromatischen Charakter. Es fragt sich, ob sich die Bestimmung dieser Energie bei so einfachen Verhältnissen nicht leichter und sicherer auf elementarem Wege durchführen läßt als durch mühsame und unsichere Störungs-Rechnungen. Dies soll im folgenden versucht werden. Zur Lösung dieser Aufgabe bedarf es noch einer weiteren Annahme, die den London-Heitlerschen Arbeiten entnommen wird.

Wie dort weiter gezeigt wurde (1), stellen sich die Drall-Vektoren der Valenz-Elektronen sämtlich parallel ein; für den 4-wertigen Kohlenstoff bedeutet dies folgende Spin-Verteilung der 4 Valenz-Elektronen $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ bzw. $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$.

Die beiden Postulate, daß nämlich 1) eine Bindung durch Kopplung von Elektronen entgegengesetzten Dralls zustande kommt, und daß 2) die Drall-Vektoren der Valenz-Elektronen eines Atoms parallel sind, bilden im Verein mit dem empirisch ermittelten Entfernungsgesetz die Grundlage der folgenden Überlegungen.

Man wird fragen, welchem Term des Kohlenstoffatoms die Formulierung der Spin-Verteilung $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ zuzuordnen ist.

Das Kohlenstoffatom hat bekanntlich in der K-Schale 2, in der L-Schale 4 Elektronen; nur die letzteren kommen für die Valenz-Betätigung in Frage. Im Grundzustand hat ein normales Kohlenstoffatom die Konfiguration $2s^2 2p^2 \text{ } ^3P$; es enthält nur zwei ungepaarte Elektronen, nämlich die zwei 2-p-Elektronen (gekennzeichnet durch $2p^2$), deren Spins parallel sind, während die beiden 2-s-Elektronen anti-parallelen Spin haben und sich gegenseitig binden, entsprechend dem Symbol $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$. Das Kohlenstoffatom ist daher im Grundzustand 2-wertig; von ihm leitet sich das Kohlenoxyd ab. Damit aus dem 2-wertigen Grundzustand ein 4-wertiger Zustand entsteht, muß unter Energie-Zufuhr ein Übergang in einen höheren Term stattfinden. Die Theorie von Heisenberg-Hund läßt für das Kohlenstoffatom die in der Term-Tabelle 1 (S. 1874) enthaltenen Übergänge aus dem Grundzustand $2s^2 2p^2 \text{ } ^3P$ erwarten (18).

Der Übergang vom 2- in einen 4-wertigen Zustand, in dem alle 4 Valenzen gleichwertig sind, läßt sich zur Zeit einem bestimmten Quantenzustand nicht zuordnen. Am nächstliegenden ist die Annahme des Übergangs $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$ (Tabelle 1, letzte Zeile), aber die 4 Valenzen sind hier, wie Pauling (19) ausgeführt hat, nicht gleichwertig. Die drei 2-p-Bindungen würden in ihm einen Winkel von 90° miteinander bilden, während zwischen der schwächeren Bindung (2-s-Elektron) und jeder der anderen ein Winkel

Tabelle I.

K		L			M			N			Elektronen in un- vollständigen Schalen	Terme
1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃				
2	2	2								2 s ² 2 p ²	2p	³ P ¹ D ₂ ¹ S ₀
2	2	1	1							2 s ² 2 p _{3s}	3s	³ P ¹ P ₁
2	2	1		1						2 s ² 2 p _{3p}	3p	³ D ³ P ³ S ¹ D ₂ ¹ P ₁ ¹ S ₀
2	2	1			1					2 s ² 2 p _{3d}	3d	³ F ³ D ³ P ¹ F ₃ ¹ D ₂ ¹ P ₁
2	2	1				1				2 s ² 2 p _{4s}	3s	³ P ¹ P
2	2	1					1			2 s ² 2 p _{4p}	4p	³ D ³ P ³ S ¹ D ₂ ¹ P ₁ ¹ S ₀
2	2	1						1		2 s ² 2 p _{4d}	4d	³ F ³ D ³ P ¹ F ¹ D ¹ P
2	1	3								2 s 2 p ³	2p'	⁵ S ³ D ³ P ³ S ¹ D ₂ ¹ P ₁

von 125⁰ liegen würde. Ein Tetrasubstitutionsprodukt CR₄ würde also unsymmetrisch sein, was dem röntgenographischen Befund widerspricht (20); es müßte außerdem ein Dipol sein, da bei unsymmetrischer Ladungs-Verteilung die Schwerpunkte der negativen und positiven Ladungen nicht mehr zusammenfallen. Verbindungen vom Typus CR₄ sind aber keine Dipole. Es muß also noch eine weitere Umquantelung eintreten, die zu vier unter einander gleichen Eigenfunktionen führt, wenn die Forderungen des bewährten Kohlenstoff-Modells von Kekulé erfüllt sein sollen.

Die räumliche Dichte der Ladungswolke des Elektrons ist bekanntlich durch ψ^2 gegeben. Für ein Wasserstoff-Atom klingt die Dichte dieser Wolke ab wie $e^{-\frac{2|r|}{a_0}}$, wo a_0 der Radius der ersten Bohrschen Bahn (0,528 Å) ist; in unmittelbarer Nähe des Kerns ist also die Dichte am größten und wird dann immer kleiner, wobei die Stellen gleicher Dichte auf den Oberflächen konzentrischer Kugeln (Niveau-Flächen) liegen. Beim Wasserstoff-Molekül ergibt sich bei geringem Abstand vom betr. Kern nach London (32) eine kompliziertere Form der Niveau-Flächen, die erst in weiterer Entfernung vom Molekül-Mittelpunkt Kugel-Oberflächen werden. Beim Kohlenstoff haben wir es mit gerichteten Valenzen zu tun. Hier dehnt sich die Ladungswolke in Richtung dieser Valenzen aus. Diese Richtung ist jedoch nicht völlig starr, da eine Verbiegung des Tetraeder-Winkels von 109¹/₂⁰ um 5–10⁰ nur den verhältnismäßig geringen Energie-Aufwand von 1 Cal. erfordert (25, 26). Bei Valenz-Betätigung ist mit einer Änderung der Dichte-Verteilung in Richtung der Valenzen zu rechnen.

Für die Doppelbindung sind nun zwei verschiedene Haupt-Lagen möglich; hiervon entspricht die Lage a der üblichen Formulierung (Kanten-Bindung, C=C), während die Lage b der Thieleschen Formulierung (C—C) entspricht.

Während bei der Formulierung a beide Bindungen gleich stark sind, sind sie bei b verschieden und zwar sind die in der Richtung der Kernverbindungs-linie liegenden Elektronen wegen der kleineren Entfernungen stärker gekoppelt als die gewinkelt hierzu liegenden. Wir wollen erstere die A-, letztere die B-Elektronen nennen.

Es spricht nun alles dafür, daß die der Thieleschen Formulierung der Doppelbindung entsprechende die richtige ist. Die Konfiguration a ist offenbar die labile, b die stabile Anordnung. Wegen des relativ raschen Abnehmens der

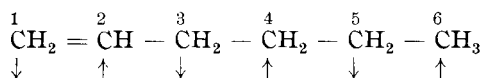
Kräfte mit der Entfernung ($K = a/r^2$) ist eine beträchtliche Aktivierungs-Wärme erforderlich, um den Übergang von b in a zu bewirken, der erst beim Erwärmen auf höhere Temperaturen oder bei sonstiger Energie-Zufuhr eintreten kann.

Hiernach besteht also die Doppelbindung aus zwei Spin-Valenzen, von denen die eine schwächer ist. Diese Auffassung wird durch zahlreiche chemische und physikalische Tatsachen bestätigt (33).

Eine Äthylen-Bindung kann in der Weise hergestellt werden, daß man aus dem Äthan zwei Wasserstoffatome abspaltet. Dann wird an jedem der beiden Kohlenstoffatome ein Elektron frei, das nun zur Herstellung der B-Valenz Verwendung findet.

E. Hückel (34) leitet die Elektronen-Konfiguration der Doppelbindung des Äthylens aus der des Sauerstoffs ab und schreibt ihr, wie der des Sauerstoffs, folgende Konfiguration zu: die ersten Doppelbindungs-Elektronen sind 2-p σ -Elektronen; sie besitzen entgegengesetzten Drall und bilden eine normale Spin-Valenz. Die zweiten-Doppelbindungs-Elektronen sind 2-p π -Elektronen mit gleichem Drall, aber entgegengesetztem Bahnimpulsmoment, sie bilden eine Impuls-Valenz. Die Analogie mit dem Sauerstoff-Molekül, für dessen Doppelbindung nach Heitler (35) und Lennard-Jones (36) diese Konfiguration wahrscheinlich ist, erscheint nicht zwingend, da Sauerstoff und Äthylen sich in wichtigen physikalischen Eigenschaften, wie der Elektronen-Affinität (33), der Term-Multiplizität (33) und den paramagnetischen Eigenschaften (33), stark von einander unterscheiden. Die Folgerungen bzgl. des aromatischen Charakters, die Hückel und ich aus dieser verschiedenen Formulierung der Kohlenstoff-Doppelbindung und auf verschiedenen Wegen ziehen, stimmen trotzdem in wesentlichen Punkten überein.

Wir wenden uns nunmehr der Deutung der Doppelbindungs-Regel zu. Wir benützen hierzu das Abzähl-Verfahren, das sich aus den obigen Postulaten ergibt. In dem α -Hexylen,



ist die Spin-Verteilung durch die Pfeile angedeutet. Die Wahl der ersten Spin-Richtung ist willkürlich, die der anderen ergibt sich zwangsläufig. Man sieht, daß die Spins der Kohlenstoffatome 2 und 3 anti-parallel sind, und daß, wenn eine Kopplung zwischen dem B-Elektron des Kohlenstoffatoms 2 (B_2) mit dem A-Elektron des Kohlenstoffatoms 3 (A_3) eintritt, das die C-C-Bindung bewirkt, eine Verstärkung der Bindung der $\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}$ -Bindung die Folge ist; andererseits wird dieser Effekt durch die Abstoßung zwischen den Elektronen B_1 und A_3 überlagert, aber da B_1 weiter von A_3 entfernt ist als B_2 , so überwiegt die Anziehung, also verstärkte Bindung in 2,3, wie es der Doppelbindungs-Regel entspricht; aus den gleichen Gründen ergibt sich für die Bindung 3,4, der Regel entsprechend, Abstoßung. Im Tetrahydro-benzol der nebenstehenden Formel sind, der Regel entsprechend, die Stellen 3,4 und 5,6 schwach; in der Tat wird Tetrahydro-benzol beim Verkracken nahezu quantitativ in Butadien und Äthylen gespalten (11).



Bei Mono-olefinen treten die Kopplungs-Effekte der B-Elektronen mit den A-Elektronen der einzelnen C - C-Bindungen deutlich hervor; Kopplungs-

Effekte sind in Entfernungen von 2.5 Å noch kräftig, in solchen von 5 Å wahrscheinlich (II).

Wie London ausgeführt hat (I), ist für den Verlauf der Kurve des homoiopolaren Potentials charakteristisch, daß bereits bei geringer Entfernung der Atome über ihre Gleichgewichts-Lage hinaus das homoiopolare Potential annähernd konstant gleich 0 wird ($\sim e - \frac{2|x|}{a_0}$), das Ionen-Potential aber wie $E_\infty - \frac{z^2 e^2}{R}$ verläuft, wo z der Ionisationsgrad, E_∞ die Ionisierungs-Spannung des Kations minus der Elektronen-Affinität des Anions ist. Rein qualitativ betrachtet, macht es somit den Eindruck, als ob das Potential P der B-Elektronen dem einer Coulombschen Wechselwirkung entspricht. In der Tat führt der Ansatz:

$$P = \frac{a}{r^n} \quad (4)$$

mit $n = 1$, bei Aromaten und ihren partiellen Hydrierungsprodukten zu guter Übereinstimmung mit der Theorie (s. u.)*).

Während bei Mono-olefinen Kopplungs-Effekte zwischen den B-Elektronen mit den A-Elektronen der C — C-Bindungen deutlich hervortreten — solche mit A-Elektronen der C — H-Bindungen wurden nicht beobachtet —, können bei Poly-olefinen mit symmetrischer Verteilung der B-Elektronen und in aromatischen Kohlenwasserstoffen Unterschiede in den Festigkeiten der Kopplung der A-Elektronen nicht mehr nachgewiesen werden. Wir können daher die Energie dieser A-Bindungen als konstant ansehen und die Kopplungs-Energie der B-Elektronen als additionelle Zusatz-Energie in Rechnung setzen (37).

Dann läuft das Problem der Ermittlung der innermolekularen Energie-Verhältnisse bei aromatischen Kohlenwasserstoffen auf die der Verhältnisse der B-Elektronen hinaus.

Wir betrachten die üblichen Formeln von Benzol (I) und Cycloookta-tetraen (II). In beiden Fällen haben wir es in der Kekulé'schen Schreibweise

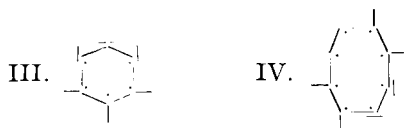


mit symmetrisch gebauten Poly-olefinen zu tun. Man sollte also annehmen, daß die Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich sind. Dem ist aber bekanntlich nicht so: während der erste typisch aromatischen Charakter besitzt, hat der zweite typisch olefinischen Charakter. Letztere Verbindung wird, wie Willstätter und Waser (38) zeigten, im Gegensatz zu Benzol durch verdünnte Permanganat-Lösung in der Kälte sofort oxydiert, es verharzt mit Salpeter-Schwefelsäure, addiert Brom und verliert beim Erhitzen mit Leichtigkeit Doppelbindungen durch Brücken-Bildung.

Benützen wir wieder das Abzähl-Verfahren und bezeichnen wir, der Übersichtlichkeit wegen, die Spin-Richtungen statt durch Pfeile durch senkrechte und wagrechte Striche unter Weglassung der Doppelbindungs-Striche, indem

*) Ob auch für die Kopplungs-Energien zwischen B- und A-Elektronen in Olefinen $n = 1$ ist, läßt sich zurzeit nicht angeben.

wir wie bei der Doppelbindung jedem C-Atom ein durch einen Punkt angedeutetes B-Elektron zuordnen (III und IV), so sehen wir sofort den Unterschied der beiden



Substanzen: während an den Enden eines Durchmessers im Benzol B-Elektronen mit entgegengesetztem Spin stehen, also Anziehung vorhanden ist, stehen im Cycloheptatrien solche mit gleichem Spin: es liegt Abstoßung vor. Die vektorielle Addition der Kräfte $K = a/r^2$, $a = 1$ ergibt, daß die Zentripetalkräfte im Benzol wesentlich größer sind als im Cycloheptatrien (Fig. 1).

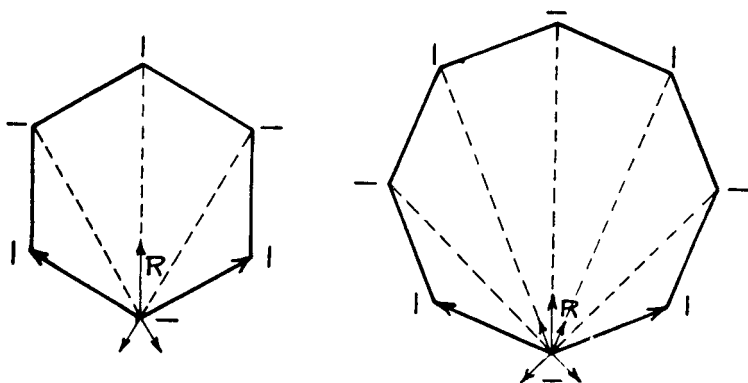


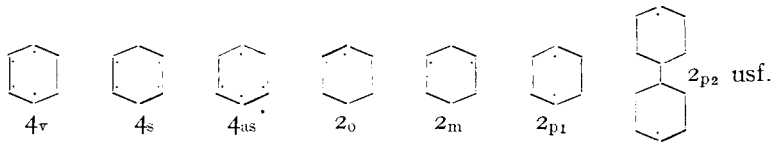
Fig. 1: Die Resultanten der Kopplungskräfte der B-Elektronen im Benzol (I) und Oktatetraen (II), die Kopplungskraft von *o*-ständigen B-Elektronen als Einheit gewählt. Man sieht den bedeutenden Unterschied in der relativen und absoluten Größe der Zentripetalkräfte. Es sind nur die Kräfte-Verhältnisse an einer Ecke gezeichnet, da diese an allen Ecken die gleichen sind.

Da die Resultanten der Spin-Vektoren der B-Elektronen nach dem Innern gerichtet sind, so werden die B-Elektronen in das Innere des Benzolkerns hineinrücken und dort durch paarweise Kopplung einen beständigen Ring bilden, der dem äußeren Kohlenstoffring entspricht*) und den aromatischen Charakter des Benzols bedingt. Diese Folgerung stimmt also in ihrem Endresultat mit der von E. Hückel überein, doch erscheint mir die vorliegende Betrachtungsweise als wesentlich einfacher.

Da die Resultanten der 6 B-Elektronen nach dem Zentrum gerichtet sind, so ist eine Verdrehung der Valenz-Richtungen der B-Elektronen nötig. Die hierzu nötige Energie wird durch die Kopplung geliefert; sie ist, wie oben ausgeführt, nicht beträchtlich.

*) In letzter Zeit ist verschiedentlich vermutet worden, daß die aus zahlreichen physikalischen und chemischen Beobachtungen erschlossene hexagonale Symmetrie des Benzols (39) in Wirklichkeit trigonal sei. Insbesondere hat dies Weiler (28) aus Beobachtungen am Raman-Spektrum geschlossen. Es erscheint zurzeit verfrüht, zu diesen Schlußfolgerungen Stellung zu nehmen.

Wir wollen nun einen Zustand, in dem 6 B-Elektronen im aromatischen Kern stehen wie im Benzol, als einen 6-Zustand bezeichnen. Dementsprechend verfügen Dihydro-benzol und Tetrahydro-benzol über 4- und 2-Zustände. Es sind jedoch, wie man leicht sieht, mehrere 4- und 2-Zustände möglich, die wir nach folgendem Schema bezeichnen:



Kommen in einem Kohlenwasserstoff die einzelnen Zustände mehrfach vor, so wollen wir dies dadurch bezeichnen, daß die Zahl der Zustände in Form von Exponenten rechts oben angeschrieben wird: z. B. 6^3 , 2_{p1}^2 . Für das 1,2-Dihydro-naphthalin z. B. ergeben sich 14 verschiedene Bindungsmöglichkeiten, die Pauling und Sherman bestimmt haben (40).

Ein Zustand ist um so stabiler, je größer die Wärme-Entwicklung bei seiner Bildung ist. Sei das Potential P benachbarter B-Elektronen eins, ihr Abstand eins, sei ferner $P = 1/r$, so ist r für die in o -Stellung zueinander stehenden B-Elektronen 1 , für die in m 1,732 und für die in p 2. Die Summe aller anziehenden ($-P_a$) und abstoßenden ($+P_b$) Potentiale der B-Elektronen: $V = -\sum P_a + \sum P_b$, sowie das Potential P pro B-Elektron ist in Tabelle 2 angegeben. Diese Zahlen sind ein relatives Maß der Stabilität der zugehörigen Zustände.

Von allen „Doppelbindungen“ sind demnach die des Benzols die stabilsten; das Potential pro B-Elektron hat mit -0.672 seinen niedrigsten Wert; den höchsten hat es im 1,3-Tetrahydro-benzol mit $+0.29$, hier ist nur Abstoßung vorhanden; dann folgt 1,3-Dihydro-benzol, das bekanntlich ebensowenig existenzfähig ist; das Potential des B-Elektrons im 1,2-Tetrahydro-benzol liegt wesentlich tiefer als das im 1,4-Tetrahydro-benzol, das bekanntlich auch nicht existiert; doch werden wir beständige Vertreter mit dieser Stellung bei höheren Kohlenwasserstoffen finden.

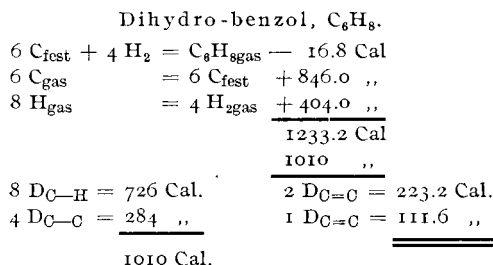
Tabelle 2.

	V	Zustands- Bezeichnung	P pro B-Elektron
1,2-Tetrahydro-benzol — 1	—1	2_o	—0.5
1,3-Tetrahydro-benzol $+ \frac{1}{1.732}$	+0.58	2_m	+0.29
1,4-Tetrahydro-benzol — $\frac{1}{2}$	—0.5	2_p	—0.25
1,2-Dihydro-benzol $-(3 + \frac{1}{2}) + \frac{2}{1.732} =$	—2.35	4_v	—0.59
1,4-Dihydro-benzol $-(2 + 1) + \frac{22}{1.732} =$	—1.85	4_s	—0.463
1,3-Dihydro-benzol $-(1 + \frac{1}{2}) + \frac{3}{1.732} =$	—0.235	4_{as}	—0.059
Benzol $-(6 + \frac{3}{2}) + \frac{6}{1.732} =$	—4.03	6	—0.672

Im großen und ganzen illustrieren die P-Zahlen gut die tatsächlichen Verhältnisse.

Die auf der rechten Seite der Tafel 2 stehenden, in relativem Maße berechneten Energie-Beiträge sind diejenigen, die durch die Kopplung der B-Elektronen pro B-Elektron hervorgerufen werden; sie kommen also bei der Berechnung des Energie-Wertes einer Doppelbindung zu der der A-Elektronen hinzu. Man erhält, wie man leicht sieht, richtige Werte, wenn man den Wert der Valenz der A-Elektronen = 1 pro C-Atom (= 2 pro Bindung) setzt. Alsdann erhält man als Wert der Doppelbindung im Benzol $2 \times 1.672 \times \frac{71}{2} = 119$ Cal.,

während calorimetrisch gefunden wurde $\frac{6 \times 96 - 3 \times 71}{3} = 121$ Cal, wo 96 der calorische Wert der Kohlenstoff-Bindung im Benzol, 71 der Wert der C—C-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist. Die Hälfte der Differenz $119 - 71$, also 24 Cal., ergibt alsdann das Potential eines B-Elektrons im Benzol. Für die hydro-aromatischen Reduktionsprodukte des Benzols, Dihydro- und Tetrahydro-benzol, ergibt sich dann der calorische Wert der Doppelbindung nach folgendem Schema:



Bei den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen Naphthalin, Anthracen wurde für $\text{D}_{\text{C-H}}$ der Wert 101 eingesetzt (29).

Die Resultate der thermo-chemischen und vektoriellen Berechnung sind in der Tabelle 3 angegeben; hierbei ist für die unten angegebenen mehrkernigen Kohlenwasserstoffe in erster Annäherung angenommen, daß die B-Elektronen jedes Kerns nur untereinander koppeln.

Man wird diese Übereinstimmung im allgemeinen als ausreichend betrachten können; nur beim Tetrahydro-benzol zeigt sich eine erhebliche Differenz; dies ist nach vorangegangenen Ausführungen nicht verwunderlich; es ist nicht zulässig, für das stark unsymmetrisch gebaute Tetrahydro-benzol überall den gleichen Wert der C—C-Bindung einzusetzen.

Tabelle 3.

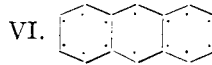
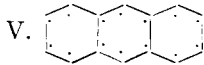
	thermo-chemisch	vektoriell	B W gasf.
Benzol	121	119	— 20.8
Dihydro-benzol.....	111.6	112.6	— 16.8
Tetrahydro-benzol	92.5	106.5	+ 6.5
Naphthalin	111.5	114.0	+ 6.3
Anthracen	111.0	112.0	+ 18.0

In Tabelle 4 sind nun die Elektronen-Zustände in mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet durch die Potentialsumme

der B-Elektronen, berechnet, wobei jeweils das niedrigste Potential, das sich finden ließ, an die Spitze gestellt wurde. Die Einheit der Potential-Werte ist $1 P = 35.5 \text{ Cal.}$; $0.17 P$, das häufig vorkommt, ist also etwa 6 Cal. ; Anordnungen, deren Potential-Summen sich nur wenig unterscheiden, werden natürlich leicht ineinander übergehen.

Liegen diese Zustände in der Nähe des niedrigsten Niveaus, dann werden jeweils die $2z$ -Zustände zuerst angegriffen. Ein solcher Fall liegt z. B. beim Anthracen und Phenanthren vor.

Das Anthracen besitzt als Zustand niedersten Niveaus den $6^1 4v^2$ -Zustand (V), der sich indes nur um $0.17 P$ (etwa 6 Cal.) von dem Zustand $6^2 2p_1$ (VI) unterscheidet.



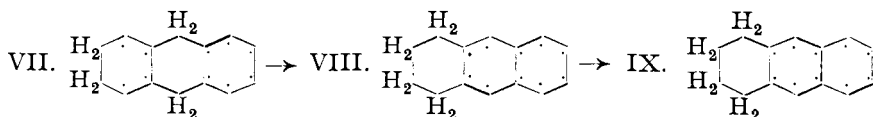
Da die $2p$ -Konfiguration besonders labil ist (P pro B-Elektron nur -0.25), so wird sie zuerst angegriffen; so entsteht, wie Schröter gezeigt hat (42), bei der Hydrierung mit Natrium-Amalgam oder Nickel-Wasserstoff zuerst

Tabelle 4.

Elektronen-Zustände in mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet durch die Potential-Summe ΣP der B-Elektronen.

	Farbe	Zu- stand	Potential- summe	$\Delta \Sigma P$
1. Anthracen	farblos	$6^1 4v^2$ $6^2 2p_1^1$	-8.73 -8.56	0.17
2. Phenanthren	farblos	$6^2 2o^1$ $6^1 4v^2$	-9.06 -8.73	0.33
3. 2,3-Benz-anthren	rötlich gelb	$6^1 4^2$ $6^2 4^1 2p_1$	-11.08 -10.91	0.17
4. 2,3,6,7-Dibenzanthracen	tief violett- blau	$6^1 4^4$ $6^2 4^2 2p_1$ $6^3 2p_1$	-13.43 -13.26 -13.09	0.17 0.17
5. Di-perinaph- thylen-anthren	tief grünblau	$6^2 4^4$ $6^2 4^2 2p_1$	-21.49 -21.32	0.17

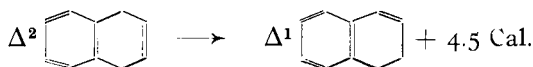
Meso-dihydro-anthracen; die Reduktion bleibt mit Natrium-Amalgam hier stehen. Wird aber die Hydrierung mit Nickel weitergeführt, so werden auch die Nachbarkerne hydriert; hierbei entsteht als Zwischenprodukt offenbar zuerst der partiell hydrierte Kohlenwasserstoff VII:



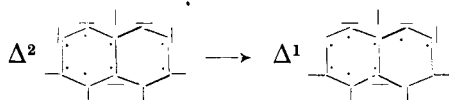
für den $P \sim -5.9$ ist, während sich für VIII $P \sim -6.4$ berechnet; VIII entsteht also aus VII mit einem Energie-Gewinn von ~ 18 Cal. Die weitere Reduktion setzt nach Übergang in IX (VIII und IX liegen auf dem gleichen Niveau) beim äußeren Benzolkern ein, da der äußere Kern leichter zugänglich ist. Analog liegen die Verhältnisse beim Phenanthren.

Wir betrachten endlich noch die Verhältnisse beim Δ^1 - und Δ^2 -Dihydronaphthalin, bei denen der Energie-Gehalt der Δ^2 -Verbindung sich um 4.5 Cal. von dem der Δ^1 -Verbindung unterscheidet (41).

Wir schreiben die Verbindungen zunächst in der üblichen Form:



dann in der oben ausgeführten Weise und versehen sie mit den Spin-Richtungen:



Man sieht ohne weiteres, daß die Spin-Richtung der B-Elektronen des hydrierten Benzolkerns in der Δ^2 -Verbindung denen der zunächst benachbarten des unhydrierten Kerns parallel, im anderen Falle anti-parallel sind. Zwischen diesen B-Elektronen des hydrierten und nicht-hydrierten Rings wird also bei der Δ^2 -Verbindung Abstoßung, bei der Δ^1 -Verbindung Anziehung bestehen. Die vektorielle Addition aller Potentiale gemäß (3) ergibt für die beiden Substanzen:

$$V_{\Delta^2} = -P_{a_{\Delta^2}} + P_{b_{\Delta^2}} = -4.03 - 0.92,$$

$$V_{\Delta^1} = -P_{a_{\Delta^1}} + P_{b_{\Delta^1}} = -4.03 - 1.23,$$

wo -4.03 gemäß Tabelle 2 das Gesamt-potential der B-Elektronen des unhydrierten Benzolkernes ist, den beide Verbindungen besitzen. Man sieht, daß das Gesamt-potential von Δ^1 um $0.31 P$ niedriger ist als das von Δ^2 . Δ^1 ist also die beständigeere Verbindung, und Δ^2 geht mit einer $0.31 P$ entsprechenden Energie-Entwicklung in Δ^1 über. Nun ist oben P zu 35.5 Cal. bestimmt worden. $0.31 P$ entspricht also 11 Cal., während 4.9 Cal. von Roth (41) gefunden wurden; die Differenz liegt hart an der Fehlergrenze. Diese einfachen Überlegungen geben also auch hier Vorzeichen und Absolutwert richtig wieder.

Das Schema für die Berechnung der Potential-Summe des Δ^1 -Dihydro-naphthalins ergibt sich aus Figur 2. Hier sind nur die zur Berechnung des Potentials der beiden an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 stehenden B-Elektronen nötigen Entfernungen in Einheits-Längen nebst den zugehörigen Potentialen eingetragen, die Berechnung der Potential-Summe der 6 B-Elektronen des unhydrierten Benzolkerns mit -4.03 ergibt sich analog.

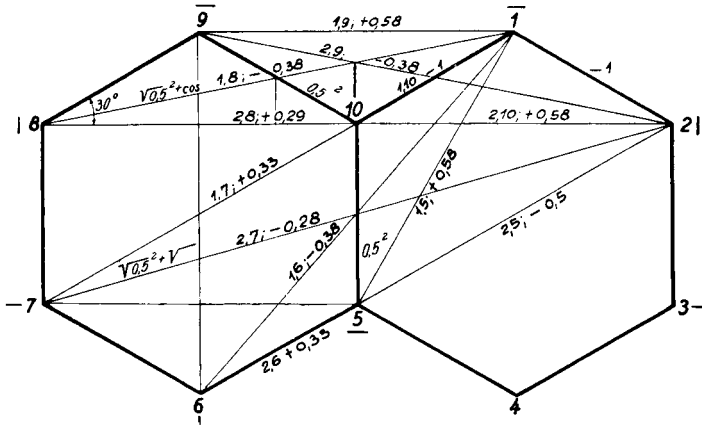


Fig. 2: Schema zur Berechnung der Potentialsumme für Δ^1 -Dihydro-naphthalin.

Wir stellen uns also das Benzol als einen Ring von 6 Kohlenstoffatomen vor, in dessen Innern komplanar ein Ring von 6 B-Elektronen eingelagert ist. Dieser Ring ist durch die Kopplung von Elektronen-Paaren entgegengesetzten Spins in σ - und p -Stellung zusammengehalten. Die Abstoßung der in m -Stellung stehenden Elektronen gleichen Spins, die Coulombsche Abstoßung der Elektronen unter einander und ihre Anziehung durch die positiven Kernladungen sichern seine Stabilität. Ein solches Benzol-Molekül wird reaktions-träge sein, da die sonst bei Mono-olefinen vorhandenen, locker gebundenen B-Elektronen zusammengedrückt und durch paarweise Kopplung inaktiviert sind.

Voraussetzung zur Überwindung dieser Reaktions-Trägheit ist Deformierung, Lockerung oder Sprengung dieses Ringes. In der Tat reagieren nur solche Substanzen direkt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche, wie die Halogene, Sauerstoff, die Sauerstoffverbindungen von Stickstoff und Schwefel, eine erhebliche Elektronen-Affinität besitzen, wie ich dies an anderer Stelle ausgeführt habe (42). Wasserstoff reagiert wegen seiner äußerst geringen Elektronen-Affinität in molekularem Zustand nicht mit Benzol. Erst wenn ein katalytisch wirksames Metall, wie Ni, Co, Pd, Pt, zugegen ist, können wir die Hydrierung bewirken. Alle diese Metalle sind aber durch eine hohe Elektronen-Affinität E ausgezeichnet:

E	Ni	Co	Pd	Pt
	4.4	4.3	—	5.5 V,

die bei Pt 5.5 äquivalente $V = 5.5 \times 23 = 126.5$ Cal./g Atom beträgt. Die katalytische Hydrierung des Benzols ist daher nicht nur ein Prozeß der Aktivierung des Wasserstoffs, sondern auch ein solcher des Benzols, bei

dem der im Innern des Benzol-Sechsecks liegende Ring von 6 β -Elektronen gesprengt und das Benzol dadurch aus einem aromatischen, reaktions-trägen in einen ungesättigten, reaktions-fähigen Körper übergeführt wird.

Wir wenden uns nunmehr der Besprechung der Substitutions-Regelmäßigkeiten zu. Der Grundgedanke bei den Deutungen durch Vorländer (6), Lapworth (7), Kermack und Robinson (8) war der, daß der elektrische Charakter der Substituenten von entscheidendem Einfluß auf den Ort der weiteren Substitution sei; dieser Interpretation hat sich E. Hückel (9) angeschlossen; so werden CH_3 , Halogene, Aminogruppen als negative Substituenten betrachtet, die an den CH -Gruppen des Benzols alternierende bzw. induzierte Polaritäten erzeugen und wegen ihrer negativen Ladung nach o oder p dirigieren, während den nach m -Stellung dirigierenden Substituenten, so dem Stickstoff der Nitrogruppe, ein positiver Charakter zugeschrieben wird.

Die Zurückführung der Substitutions-Regelmäßigkeiten auf die Unterscheidung in positive und negative Gruppen erscheint jedoch, auch abgesehen von der Frage ihrer Berechtigung im Einzelfalle, grundsätzlich unrichtig, da bei organischen Verbindungen, die durchweg homoiopolar sind, die Valenz-Betätigung in erster Linie auf die auf Resonanz beruhende Kopplung der Bindungs-Elektronen zurückzuführen ist. Wir wollen daher von dem Prinzip der Einteilung in positive und negative Substituenten zur Deutung der vorliegenden Erscheinungen absehen.

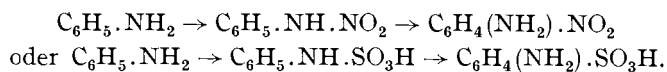
Bekanntlich lassen sich die Substituenten der aromatischen Kohlenwasserstoffe auch nach einem ganz anderen Gesichtspunkte in zwei Klassen einteilen (43). Zur ersten Klasse gehören Substituenten gesättigten Charakters Cl , Br , J , CH_3 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, OH , NH_2 ; sie dirigieren nach o und p ; zur zweiten solche ungesättigten Charakters: NO_2 , CO , CHO , COOH , CN , SO_3H ; sie dirigieren im wesentlichen nach m .

Von den oben genannten Substituenten müssen wir jedoch die beiden OH und NH_2 bzw. NH.R gesondert behandeln. Denn während bei allen anderen Substituenten keine Zwischenglieder der Substitutions-Reaktion beobachtet wurden, ist dies bei den Substituenten OH und NH_2 , NH.R , experimentell nachgewiesen oder sehr wahrscheinlich. Wir unterscheiden also:

1) Direkte Substitution: a) Substituenten gesättigten Charakters: Cl , Br , J , CH_3 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; dirigieren nach o und p ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dirigiert nach p , teilweise nach m ; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ nur nach m . b) Substituenten ungesättigten Charakters NO_2 , CO , CHO , COOH , CN , SO_3H ; dirigieren nach m .

2) Indirekte Substitution nach vorausgegangener Substitution im Substituenten: OH , NH_2 , NH.R dirigieren nach o und p .

Wir betrachten zunächst die indirekte Substitution, bei der die Verhältnisse am einfachsten liegen. Gegeben sei die Reaktion:



Hier zeigt eine einfache Spin-Abzählung, daß die zentralen Atome der an der Aminogruppe stehenden Substituenten (N bzw. S) mit den in o - und p -Stellung stehenden C -Atomen anti-parallelen Spin haben; nur hierhin kann also die Gruppe wandern, da in m -Stellung Abstoßung erfolgt.

Wir ermitteln nun die Kopplungs-Effekte der B-Elektronen des Benzolkerns mit den A-Elektronen der gesättigten und den B-Elektronen der ungesättigten Substituenten bei direkter Substitution (Gruppe 1). Die Spin-Verteilung im Chlor-benzol wird durch das Bild (Fig. 3) illustriert. Durch den Eintritt des Substituenten wird nicht nur die Symmetrie der Besetzung an den C-Atomen, sondern auch die des B-Elektronen-Ringes im Benzol gestört. Das nächst dem Kohlenstoffatom 1 stehende B-Elektron hat entgegengesetzten Spin wie das am Cl-Atom; die Folge wird sein, daß am Kohlenstoffatom 1 die Resultante der das B-Elektron 1 nach innen treibenden Kraft kleiner wird.

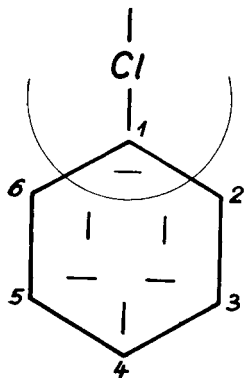


Fig. 3: Kopplungs-Verhältnisse der B-Elektronen im Chlor-benzol.

Es resultiert somit ein unsymmetrischer Elektronen-Ring, von dem das B-Elektron 1 nach oben herausgezogen ist. Man sieht, daß der noch verbleibende Fünfer-Ring erst dann durch paarweise Absättigung stabil wird, wenn ein $\bar{}$ -Elektron durch neue Substitution festgelegt ist. Da diese $\bar{}$ -Elektronen in *o*- und *p*-Stellung stehen, erfolgt die erneute Substitution in *o*- oder *p*-Stellung, gleichgültig, ob es sich hierbei um einen Angehörigen der Gruppe 1a oder 1b handelt. Genau

die gleichen Überlegungen gelten für die anderen Substituenten.

Betrachten wir nun den Fall, daß der Substituent ein Angehöriger der Gruppe 1b ist, also Doppelbindungen enthält; wir wählen zunächst die Nitrogruppe im Nitro-benzol. Wir wollen uns vorstellen, daß jedes der beiden Sauerstoffatome ein sehr locker gebundenes B-Elektron enthält (Fig. 4).

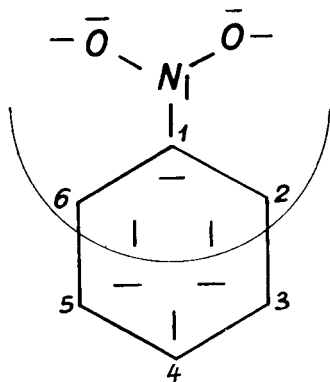


Fig. 4 a.

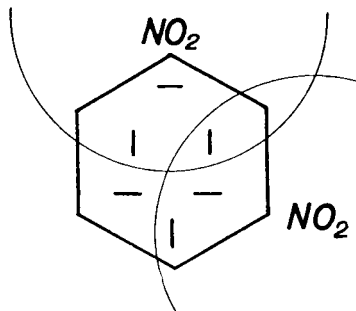


Fig. 4 b.

Kopplungs-Verhältnisse der B-Elektronen im Nitro- und Dinitro-benzol.

Die Spin-Verteilung ergibt alsdann, daß die 3 oberen B-Elektronen des inneren Ringes mit den außenstehenden Elektronen koppeln, und zwar das B-Elektron 1 mit dem A-Elektron des Stickstoffs, die beiden B-Elektronen 2 und 6 mit den B-Elektronen der beiden Sauerstoffatome. Es bleiben noch 3 B-Elektronen im inneren Ring übrig, von denen eins vom Spin $-$ überzählig

ist; da dies in *m*-Stellung steht, kann die weitere Substitution nur in *m*-Stellung erfolgen. Tritt eine neue Nitrogruppe ein, so nimmt auch diese wieder 3 B-Elektronen in Anspruch, wobei sich die Wirkungs-Sphären teilweise überlappen: eine letzte Substitution kann ebenfalls wieder nur in *m*-Stellung erfolgen und führt zum *symm.* Trinitro-benzol.

Genau das Gleiche gilt für die Sulfogruppe, die ebenfalls zwei doppelt gebundene Sauerstoffatome enthält.

Bei den obigen Überlegungen wurde stillschweigend angenommen, daß sich die beiden B-Elektronen der beiden Sauerstoffatome in möglichst geringer Entfernung von den B-Elektronen der 2 und 6 des Ringes befänden; dies ist der Fall, wenn die beiden O-Atome der Nitrogruppe in der Benzol-Ebene liegen. Da jedoch die Nitrogruppe um die Bindung C-N drehbar ist, so kann dieser Abstand wachsen und die dirigierende Kraft kleiner werden; am kleinsten ist die dirigierende Kraft der beiden B-Elektronen der Sauerstoffatome, wenn diese senkrecht zur Benzol-Ebene stehen. Dann verhält sich vorübergehend die Nitrogruppe annähernd wie ein Substituent der Gruppe 1a. Da jedoch der Entfernungs-Unterschied nicht beträchtlich ist, erhält man, wie aus den Arbeiten von Holleman bekannt ist (44), bei der Weiter-nitrierung von Nitro-benzol nur eine geringe Menge *o*- und *p*-Verbindung in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Substituenten, die, wie die CO-, COOH-, CHO-Gruppe nur eine Doppelbindung enthalten. Doch ist hier die dirigierende Wirkung schwächer, da hier nur eine Doppelbindung vorhanden ist; während das Nitro-benzol zu etwa 92 % in *m*-Stellung nitriert wird, ist der entsprechende Anteil bei Benzoesäure bei *o*° noch etwa 80 %, bei Benzoesäure-methylester 73 % und bei Benzaldehyd nur noch etwa 70 % (44).

Man sieht am Modell leicht, daß wenn das Sauerstoffatom des Benzaldehyds senkrecht zur Ring-Ebene steht, die Ring-Elektronen B₂ und B₆ gleichmäßig gekoppelt werden, daß aber die Kopplungen bei weiterer Drehung ungleichmäßig werden und dann bei Einstellung in die Benzol-Ebene die Verschiedenheit am größten wird. Während für die erste Einstellung sich eine Beanspruchung der Ring-Elektronen B_{1, 2, 6} ergibt und somit Substitution in *m*, muß bei weiterer Drehung die Tendenz der Bildung in *o* und *p* zunehmen, da das 3. B-Elektron (2 oder 6) schwächer koppelt.

Wir wollen nur noch kurz auf die dirigierende Wirkung der Ammoniumgruppe im Gegensatz zur Aminogruppe eingehen. Wie Vorländer und Siebert (47) gezeigt haben, wird Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid durch Bromieren in die *m*-Verbindung verwandelt; ebenfalls entsteht durch Nitrieren des Nitrates die *m*-Verbindung; es dirigiert die NH_xR_y-Gruppe umso mehr nach *m*, je mehr in ihr Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind.

Um dies zu verstehen, müssen wir zunächst daran erinnern, daß in Olefinen und Aromaten Kopplungs-Effekte von B-Elektronen mit den A-Elektronen der C-H-Gruppe nicht nachgewiesen werden konnten. Die NH₂-Gruppe würde hiernach als einatomiger Substituent erscheinen. In dem Maße, wie die Wasserstoffatome durch Alkylreste ersetzt werden, treten immer mehr koppelungsfähige A-Elektronen an den N-C-Bindungen auf, die mit den B-Elektronen des Benzolrings 2 und 6 entgegengesetzten Spin haben, diese also mehr oder weniger beanspruchen. Bei der Trimethyl-ammoniumgruppe NR₃ werden

schließlich, wie bei der Nitrogruppe, die 3 oberen B-Elektronen des Benzols stark beansprucht und alsdann ist, wie oben ausgeführt, nur noch Substitution in *m*-Stellung möglich.

Es ist zurzeit nicht angängig, über obige, mehr qualitative Aussagen hinauszugehen, da exakte Messungen über die inneren Energie-Verhältnisse der betreffenden Verbindungen nicht vorliegen und bisher auch keine Methoden bekannt sind, um die hier in Frage kommenden gegenseitigen Beeinflussungen exakt zu messen.

Die einfachen Verhältnisse, die wir bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit weitgehender Symmetrie fanden und die eine recht gute Berechnung der Energie-Verhältnisse gestatteten, liegen natürlich bei Substitutionsprodukten nicht mehr vor; hier ist nicht nur das *a* der Formel $P = a/r$ nicht mehr konstant, sondern es treten auch bei der Kopplung von A- und B-Elektronen Verhältnisse auf, die sich quantitativ noch nicht ermitteln lassen, besonders, wenn an den homoiopolaren Bindungen außer C und H noch andere Elemente beteiligt sind.

Immerhin darf doch auf die befriedigende qualitative Übereinstimmung hingewiesen werden, die das auf Grund der oben vorgetragenen valenz-theoretischen Überlegungen gezeichnete Bild der Substitutions-Vorgänge mit der Wirklichkeit zeigt.

Zusammenfassung.

Wir haben vorstehend die inneren Energie-Verhältnisse carbocyclischer aromatischer Substanzen zu ermitteln und die hier herrschenden Substitutions-Regelmäßigkeiten zu deuten versucht. Dies gelang in relativ einfacher Weise unter Benützung der von London bzw. London-Heitler angestellten quanten-theoretischen Überlegungen 1 und 2, wonach

1) die homoiopolare Bindung durch Kopplung zweier Elektronen entgegengesetzten Spins erfolgt (Spin-Valenz) und bei dieser Bindung die Kopplungs-Energie den größten Teil der gesamten Energie ausmacht,

2) die Drall-Vektoren der Valenz-Elektronen eines Atoms parallel sind. Aus 1) und 2) folgt, daß

3) die Drall-Vektoren der Valenz-Elektronen auf einander folgender Kohlenstoffatome einer Kette oder eines Ringes mit gerader (23) Kohlenstoffatom-Zahl anti-parallel sind. Hieraus ergibt sich ein Abzähl-Verfahren.

4) Die empirisch gefundene Doppelbindungs-Regel führt zu weiteren Folgerungen; sie besagt, daß die neben der Kohlenstoff-Doppelbindung stehende einfache Kohlenstoff-Bindung verstärkt, die darauffolgende geschwächt, und daß dieser Wechsel von Verstärkung und Abschwächung sich mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortsetzt, in einer Entfernung von 2.5 Å noch stark sich geltend macht, in einer solchen von 5 Å noch wahrscheinlich ist. Hieraus ergeben sich unter Benützung von 1), 2), 3) die Folgerungen 5) und 6):

5) die Kohlenstoff-Doppelbindung besteht aus zwei Spin-Valenzen, von denen die eine schwächer ist. Die an der stärkeren Bindung beteiligten, in Richtung der Kernverbindungsline lokalisierten Elektronen werden die A-Elektronen, die anderen, gewinkelt hierzu liegenden die B-Elektronen genannt. Letztere sind schwächer gekoppelt, weil sie weiter voneinander entfernt sind.

6) Das Potential der B-Elektronen ist der Entfernung umgekehrt proportional (Entfernungs-Gesetz).

7) Das Abzähl-Verfahren ergibt, daß an den Endpunkten der Durchmesser beim Benzol B-Elektronen anti-parallelen, beim Cyclooktatetraen solche parallelen Spins stehen. Die vektorielle Addition ergibt beim Benzol starke, nach innen gerichtete Resultanten, beim Cyclooktatetraen nur schwache. Im Innern des Benzols ist also ein mit den 6 C-Atomen komplanarer Ring von 6 B-Elektronen, der durch die Kopplung von Elektronen-Paaren entgegengesetzten Spins in *o*- und *p*-Stellung zusammen gehalten wird. Dies ist die Deutung des aromatischen Charakters.

8) Das Entfernungs-Gesetz gestattet die Energie-Verhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer partiellen Hydrierungsprodukte zu berechnen. Es wird gezeigt, daß diese Berechnung mit den thermo-chemischen Daten in guter Übereinstimmung steht und auch bei höhermolekularen Aromaten die Reaktions-Verhältnisse in einfacher Weise zu deuten gestattet.

9) Die obigen Überlegungen wurden auch auf die Substitutions-Regelmäßigkeiten angewandt, und es wurde gezeigt, daß diese mit den Grundsätzen 1), 2), 3), 6) eine einfache Erklärung finden.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Literatur-Nachweis:

- 1) F. London, Ztschr. Physik **46**, 455 [1928], **50**, 24 [1928]; Naturwiss. **17**, 51 [1929], Leipziger Vorträge **1928**, 66, 72; Heitler u. London, Ztschr. Physik **44**, 455 [1927].
- 2) E. Hückel, Ztschr. Physik **60**, 423 [1930].
- 3) E. Hückel, Ztschr. Physik **70**, 204 [1931].
- 4) A. F. Holleman, Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910.
- 5) J. Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, Leipzig 1908.
- 6) D. Vorländer, B. **52**, 263 [1919], **58**, 1893 [1925].
- 7) A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **121**, 416 [1922].
- 8) W. O. Kermack u. R. Robinson, ebenda **121**, 427 [1932].
- 9) E. Hückel, Ztschr. Physik **72**, 310 [1931].
- 10) W. Heitler u. F. London, Ztschr. Physik **46**, 455 (unten) [1927].
- 11) O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 337, insbes. 347 [1932]; Ztschr. Elektrochem. **39**, 969 [1933].
- 12) O. Schmidt, Ann. Physik (im Druck) [1934]; vergl. auch E. G. Lindner Journ. Chem. Phys. **1**, 129 [1933]. Hier wird Oktan durch Elektronen-Stoß im wesentlichen in C₃-Verbindungen gespalten.
- 13) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40**, 218 [1934].
- 14) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **39**, 969 [1933], **40**, 211 [1934]; Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 351ff. [1932].
- 15) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40**, 219 [1934].
- 16) G. N. Lewis, Valence and the structure of atoms and molecules, New York 1923.
- 17) vergl. M. Dunkel u. L. Wolff in Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik IV, 3, 641 [1933].
- 18) vergl. Fowler u. Selwyn, Proceed. Roy. Soc. London **118**, 37 [1928].

- 19) L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931]; vergl. auch I. C. Slater, Physical Rev. **37**, 481 [1931].
- 20) vergl. van Oleck, Journ. Chem. Phys. **1**, 177 [1933].
- 21) Y. Sugiura, Ztschr. Physik **45**, 484 [1927].
- 22) S. C. Wang, Physical Rev. [2], **31**, 579 [1928].
- 23) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40**, 222, linke Spalte [1934].
- 24) H. Grimm u. H. Wolff in Geiger-Scheel, Handb. d. Physik **24**, 536 [1929].
- 25) R. Mecke, Ztschr. Physik **64**, 173 [1930].
- 26) H. A. Stuart, Physikal. Ztschr. **32**, 793 [1921].
- 27) vergl. hierzu weiter meine Ausführungen in Ztschr. Elektrochem. **40**, 214ff. [1934].
- 28) vergl. dagegen C. B. Bonino, Ztschr. physikal. Chem. (B) **22**, 21 [1933]; vergl. auch Weiler, Ztschr. Physik **89**, 58 [1934].
- 29) H. Grimm u. H. Wolf in Geiger-Scheel, Handb. d. Physik **24**, 536 [1929].
- 30) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **39** 979 [1933] und insb. **40** 217 [1934].
- 31) K. Ziegler, Ztschr. angew. Chem. **47** 717 [1934].
- 32) F. London, Leipziger Vorträge **1928**, S. 83.
- 33) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40**, 214—216 [1934].
- 34) E. Hückel, Ztschr. Physik **60**, 423 [1930].
- 35) Heitler, Naturwiss. **17**, 546 [1929]; Physikal. Ztschr. **30**, 713 [1929].
- 36) J. E. Lennard-Jones, Transact. Faraday Soc. **25**, 668 [1929].
- 37) L. Pauling u. Wheland, Journ. Chem. Phys. **1**, 362 [1933].
- 38) R. Willstätter u. E. Waser, B. **44**, 3423 [1911].
- 39) Strukturbericht in Ztschr. Krystallogr. **1931**, 714, 717.
- 40) L. Pauling u. Sherman, Journ. Chem. Phys. **1**, 680 [1933].
- 41) W. A. Roth und K. v. Auwers, A. **407**, 152 [1915].
- 42) O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40** [1934] (im Druck).
- 43) vergl. z. B. P. Karrer, Lehrbuch d. organ. Chemie, [1933] S. 408.
- 44) A. F. Holleman, Direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern [1910], S. 71.
- 45) E. A. Hylleraas, Ztschr. Physik **71**, 739 [1931].
- 46) vergl. A. Mark in K. Freudenberg, Stereochemie, S. 313 u. 314.
- 47) D. Vorländer u. E. Siebert, B. **52**, 283 [1919].
- 48) G. Schroeter, B. **57**, 2003, 2025 [1924], **62**, 650 [1929].

369. H. Leonhardt und W. Buscke: Entgegnung zur Erwiderung von H. Raudnitz auf die vorläufige Mitteilung über Ptero-santalin.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. Oktober 1934.)

Im September-Heft der Berichte¹⁾ befaßt sich H. Raudnitz mit unserer vorläufigen Mitteilung²⁾, in der wir kurz berichteten, daß wir aus dem roten Sandelholz einen krystallisierten Farbstoff isoliert hätten, den wir mit Ptero-santalin bezeichneten.

Obwohl wir nicht beabsichtigen, die Polemik mit H. Raudnitz an dieser Stelle fortzusetzen, müssen wir doch wenigstens einen Punkt seiner Darlegungen richtigstellen. H. Raudnitz wendet sich gegen unsere Feststellung, daß es uns zuerst gelungen sei, einen gut krystallisierten Farbstoff aus dem roten Sandelholz dargestellt zu haben. Er nimmt dieses Recht für sich in Anspruch mit der Begründung, daß der von ihm isolierte Farbstoff an

¹⁾ B. **67**, 1603 [1934].

²⁾ B. **67**, 1403 [1934].