

Über graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen.

Von **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 23 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. December 1880.)

Die Frage, ob im Benzol neun einfache oder drei einfache und drei doppelte Bindungen anzunehmen sind, ist durch die interessanten Arbeiten von Thomsen und Barth auf gänzlich verschiedenen Wegen mit einem hohen Grade der Wahrscheinlichkeit zu Gunsten der ersteren Annahme entschieden worden. Thomsen¹ zeigte, dass die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs sich aus dessen Constitutionsformel berechnen lasse und wesentlich abhängig sei von der Anzahl der darin vorkommenden einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen. Mit der hiernach unter Annahme von neun einfachen Bindungen abgeleiteten Bildungswärme des Benzols² stehen die Werthe, welche aus der von Berthelot bestimmten Wärmetönung bei Bildung von Benzol aus Acetylen³ und aus der von Thomsen in jüngster Zeit publicirten Verbrennungswärme dieses Körpers⁴ sich ergeben, im Einklang, während die gewöhnliche in der Kekulé'schen Formel ausgedrückte Vorstellung einen ganz anderen Werth fordert. Barth⁵ hat die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin beobachtet und gezeigt, dass diese Reaction sich nur unter der Annahme ungezwungen erklären lässt, dass im Benzol mindestens ein Kohlenstoffatom mit drei anderen in Bindung steht. Wenn man

¹ Berl. Ber. XIII. 1331, 1388.

² Berl. Ber. XIII. 1391.

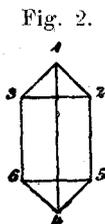
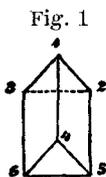
³ Jahresbericht für Chemie von 1876, S. 91; Naumann, Allg. und phys. Chemie, 654.

⁴ Berl. Ber. XIII. 1806.

⁵ Monatshefte für Chemie 1880, S. 869.

noch berücksichtigt, dass ein Mono- und drei Bi-Substitutionsproducte möglich sind, so folgt hieraus, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in Bindung steht, während die vierte Affinität mit Wasserstoff gesättigt ist.

Fügt man zu der aus den angeführten Untersuchungen folgenden Bedingung für eine richtige Benzolformel, dass die Kohlenstoffe durch neun einfache Bindungen verkettet sind, die übrigens auch der Thomsen'schen Abhandlung zu Grunde liegende Annahme hinzu, dass alle diese Bindungen ihrer Natur und Intensität nach gleich sind, dass also Stellungsisomeren nur dort bestehen, wo die Verschiedenheit in von bestimmten räumlichen Vorstellungen unabhängigen Unterschieden der Bindungsverhältnisse beruht, so genügt nur eine Formel der durch eine grosse Beobachtungsreihe festgestellten Thatsache, dass ein Mono- und drei Bi-Substitutionsproducte möglich sind, nämlich die von Claus¹ zuerst erwähnte, von Ladenburg² aufgenommene und vertheidigte Prismenformel (Fig. 1), welche auch in der Ebene geschrieben werden kann (Fig. 2), ohne dass in den Bindungsverhältnissen etwas geändert wird (die Ziffern in den Figuren



bezeichnen die correspondirenden Kohlenstoffatome). Welche Stellungen bei diesen Formeln der Ortho-Meta- und Parareihe zugehören, entscheidet sich daraus, dass beim Eintritt eines substituierenden Atoms in ein Bi-Substitutionsproduct mit

gleichen substituierenden Atomen, welche jedoch von dem neueintretenden verschieden sind, zwei Isomere möglich sind, wenn das Bi-Substitutionsproduct der Orthoreihe, drei, wenn es der Metareihe, eines, wenn es der Parareihe angehört. Hiernach sind 1—6, 1—5, 2—4, 2—6, 3—4, 3—5 Orthostellungen, 1—2, 2—3, 1—3, 4—5, 5—6, 4—6 Metastellungen, 1—4, 2—5, 3—6 Parastellungen.³

¹ Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, 208.

² Siehe dessen Theorie der aromatischen Verbindungen.

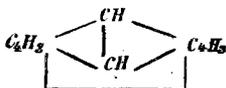
³ Der Nachweis ist zusammengestellt in Ladenburg, „Theorie der aromatischen Verbindungen“.

Die Formulirung der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen wurde bis jetzt immer nur auf Grund der Kekulé'schen Formel versucht. Nachdem diese nicht mehr einen genügenden Ausdruck der bekannten Thatsachen bildet, wird es nothwendig, für dieselben Formeln auf Grund der Prismenformel zu entwickeln, wenn auch für gewöhnliche Fälle die der Kekulé'schen Hypothese entsprechenden Formeln ihrer Anschaulichkeit halber wahrscheinlich allgemein in Gebrauch bleiben werden. Dieser Umstand dürfte die Mittheilung der nachfolgenden Erörterungen rechtfertigen.

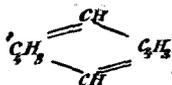
I. Formel des Naphtalins.

Die Experimentaluntersuchungen über das Naphtalin haben folgende Resultate geliefert: 1. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. 2. Die gemeinsamen Kohlenstoffatome stehen in beiden Benzolkernen in der Orthostellung. 3. Wird ein Wasserstoffatom substituirt, so sind zwei Isomere möglich. Wenn für das Benzol die Prismenformel gilt, so müssen im Naphtalin einige (vier) der im Benzol vorkommenden Bindungen gelöst sein. Sonst hätte man an den beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffen des Naphtalins, welche in beiden Kernen in der Orthostellung sein müssen, je sechs Bindungen. Man darf annehmen, dass diese Lösung von Bindungen in beiden Kernen auf gleiche Weise vor sich geht; denn beide verhalten sich, soweit unser experimentelles Material reicht, vollkommen gleich. Ausserdem würden sonst mehr als zwei Monosubstitutionsproducte möglich sein. Unter dieser Voraussetzung gibt es bezüglich der Bindungsverhältnisse der gemeinsamen Kohlenstoffe folgende fünf Möglichkeiten:

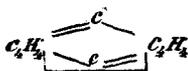
1. Die gemeinsamen Kohlenstoffe stehen mit den beiden Resten C_4 der Benzolkerne (wobei die gemeinsamen Kohlenstoffe abgesondert sind) nur mit je einer Affinität in Bindung. Sie sind ferner unter einander gebunden und ihre vierte Affinität ist mit Wasserstoff gesättigt. Formel



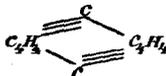
2. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind mit einem Rest durch zwei mit dem andern durch eine Affinität verbunden. Die vierte Affinität wird durch Wasserstoff gesättigt. Formel ¹



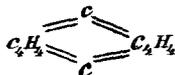
3. Die Bindung mit den beiden C₄-Resten ist wie im vorigen Fall; die vierten Affinitäten binden sich gegenseitig. Formel ¹



4. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind mit einem Rest durch drei mit dem anderen durch eine Affinität verbunden. Formel ¹



5. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind an jeden Rest mit zwei Affinitäten gebunden. Formel ¹



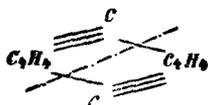
Zu den Bindungen, welche in den Fällen 1 und 3 zwischen den einzelnen Resten gezeichnet sind, ist noch Folgendes zu bemerken. Wie oben erwähnt, werden an den gemeinsamen Kohlenstoffen in jedem Benzolkern Bindungen gelöst. Hiedurch

¹ Die Zeichen = und ≡ bedeuten in diesen fünf Formeln nicht doppelte und dreifache, sondern zwei, respective drei einfache Bindungen. Denn mehrfache Bindungen, die ohnedies schon nach Analogie der Benzolformel im Naphtalin kaum anzunehmen wären, müssen vollends ausser Betracht gelassen werden, nachdem Thomsen (Berl. Ber. XIII. 1332, 1808) nachgewiesen hat, dass die doppelte Bindung nicht fester, die dreifache sogar schwächer ist als eine einfache. Die grosse Beständigkeit der höheren Kohlenwasserstoffe kann aber nur erklärt werden, wenn die Kohlenstoffe auf die festeste Art, also durch lauter einfache Bindungen zusammengehalten gedacht werden.

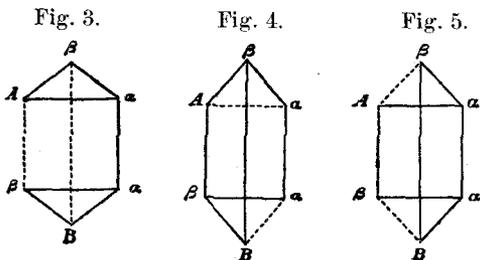
werden Affinitäten an den übrigen Kohlenstoffen frei, deren Bindung im Allgemeinen sowohl innerhalb eines jeden Kernes als auch zwischen den beiden Kernen erfolgen kann. Dieser letztere Fall tritt nothwendig ein, wenn in jedem Kern eine ungerade Anzahl von Bindungen gelöst wird, und das ist bei den Formeln 1 und 3 der Fall. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch in anderen Fällen solche Bindungen zwischen den C_4 -Resten auftreten können. Vielmehr bilden die hiedurch sich ergebenden Combinationen einen Umstand, der die Zahl der denkbaren Formeln bedeutend erhöht und in der speciellen Discussion berücksichtigt werden muss.

Nun ist zu untersuchen, welche von den fünf aufgestellten Formeln den Beobachtungen genügt. Die Fälle 1 und 3 entsprechen der Bedingung nicht, dass die gemeinsamen Kohlenstoffe in der Orthostellung sein sollen. Denn das Charakteristische dieser Stellung gegenüber der Para- und Metastellung besteht, wie ein Blick auf die Benzolformel lehrt, darin, dass die beiden Kohlenstoffe nicht direct gebunden sind. Die Fälle 1 und 2 liefern mehr als zwei Monosubstitutionsproducte. Das erste Isomere entsteht, wenn Wasserstoffe an den gemeinsamen, daher in einer ausgezeichneten Stellung befindlichen Kohlenstoffen ersetzt werden. Von den vier übrigen Kohlenstoffen eines jeden Benzolkernes tragen drei substituierbare Wasserstoffatome, wie die Formeln zeigen; diese drei müssten in der gleichen Stellung sein, wenn nur zwei Isomere möglich sein sollen. Es ist aber keine Anordnung der Bindungen denkbar, bei welcher alle drei mit den gemeinsamen Kohlenstoffatomen und mit jenem des C_4 -Restes, welcher keinen Wasserstoff trägt, in gleicher Weise gebunden sind. Ausserdem liesse sich die Oxydation des Naphtalins und seiner Derivate zu Phtalsäure, respective substituirten Phtalsäuren nur unter Annahme einer Wanderung der Wasserstoffe und substituierenden Atomgruppen erklären. Es erübrigen also die Fälle 4 und 5. Die Formel sub 4 erklärt die glatte Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin nicht besonders gut; denn da die Beständigkeit der aromatischen Verbindungen durch die vielfach verketteten einfachen Bindungen erklärt werden soll, liegt auch die Annahme nahe, dass dann nicht beide gemeinsamen Kohlenstoffe mit einem der beiden Reste des Benzolkernes (C_4) verbunden

bleiben würden, sondern dass jeder an jenem festgehalten würde, mit welchem er durch drei Bindungen zusammenhängt, dass also die Spaltung nach der punktierten Linie erfolgen würde. Wenn man übrigens die einzelnen Formeln entwickelt, welche zum Falle 4 gehören, so findet man, dass keine einzige unzweifelhaft nur zwei Monosubstitutionsprodukte liefert.



Was den Fall 5 betrifft, so fordert derselbe, dass in jedem Benzolkern bei der Zusammenfügung zum Naphtalin zwei der im Benzol vorkommenden Bindungen gelöst werden, und zwar an jedem gemeinsamen Kohlenstoffatom je eine. Die Lösung der Bindungen kann auf neun Arten erfolgen. Hievon sind aber sechs Combinationen dadurch ausgeschlossen, dass sie drei durch ihre Bindungsverhältnisse unterschiedene Kategorien von Kohlenstoffatomen enthalten, je nachdem sie an beide, an einen oder an keinen der zwei Kohlenstoffe gebunden sind, welche im Naphtalin den beiden Benzolkernen zugleich angehören. Es sind also nur die drei übrigen Combinationen (Fig. 3, 4, 5) mit dem Umstande vereinbar, dass immer nur zwei isomere Monosubstitutionsproducte des Naphtalins bekannt sind. Mit *A* und *B* sind die beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffe, mit α und β die Stellungen der beiden Monosubstitutionsproducte, mit gestrichelten Linien die wegfallenden Bindungen bezeichnet.



Aus Fig. 3 ergibt sich die Naphtalinformel Fig. 6, in welcher noch zwischen den Kohlenstoffen f_1, f_2, f_3, f_4 zwei Bindungen einzuschalten sind. Die Bindungen des einen Benzolkernes sind ausgezogen, die des andern punktiert. Die Einschaltung der zwei

neuen Bindungen ist auf drei Arten denkbar; aber nur, wenn f_1 mit f_3, f_2 mit f_4 gebunden werden, erhält man eine Formel, welche zwei Monosubstitutionsproducte erklärt, während in den anderen zwei Fällen alle Stellungen gleichwerthig würden. Man erhält so die Formel Fig. 7. Eine andere Schreibweise hiefür ist Fig. 8. Die correspondirenden Kohlenstoffe sind in beiden Figuren gleich bezeichnet, die Stellungen der beiden Monosubstitutionsproducte tragen die Indices α und β .

Fig. 6.

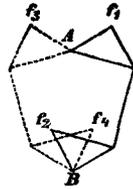


Fig. 7.

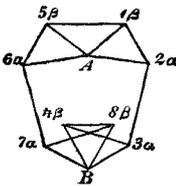


Fig. 8.

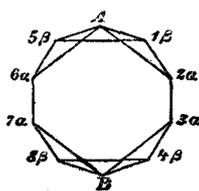


Fig. 9.

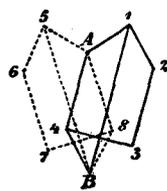


Fig. 10.

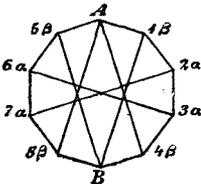


Fig. 11.

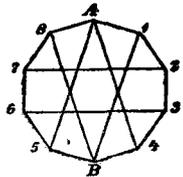


Fig. 12.

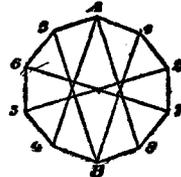
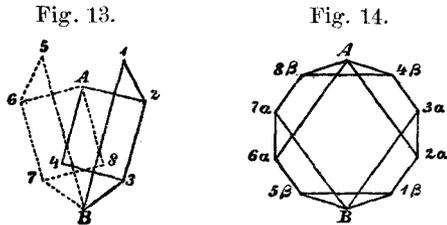


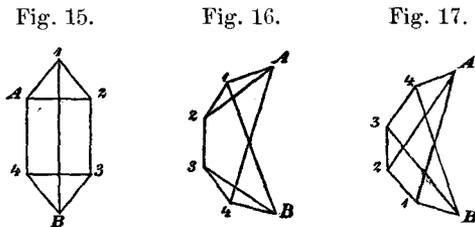
Fig. 4 liefert als Formel des Naphtalins die Fig. 9, in welcher noch zwischen den Kohlenstoffen 2, 3, 6, 7 zwei Bindungen fehlen. Je nachdem man 2 mit 6 oder mit 7 verbindet, erhält man die Formeln Fig. 10 und 11, welche aber offenbar identisch sind. Aus Fig. 10, 11 und 12 ersieht man, dass die Bindungen $A-5$ und $B-5$, ebenso $2-3$ und $2-7$ gleichwerthig sind. Für den Fall, dass zwei gleiche substituierende Atome oder Atomgruppen in das Naphtalin eintreten, liefert diese Formel nur sechs Isomere; sie ist daher zu verwerfen, denn es sind acht allem Anschein nach verschiedene Dichlornaphtaline bekannt. ¹

¹ Siehe die Zusammenstellung derselben in Reverdin und Nöltings Schrift: Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Seite 18 und 19.

Aus Fig. 5 folgt die Naphtalinformel Fig. 13, in welcher die zwischen 1, 4, 5, 8 noch fehlenden Bindungen nur in der Art eingeschaltet werden können, dass 1 mit 5, 4 mit 8 verbunden wird, da sonst nur ein Monosubstitutionsproduct erklärbar wäre. Setzt man also diese Bindungen ein, so erhält man Fig. 14, welche Formel nur wenig verschieden ist von Fig. 8.



Um den Zusammenhang zwischen den so erhaltenen Naphtalinformeln 8 und 14 und der Prismenformel des Benzols (Fig. 15) klarer hervortreten zu lassen, kann man für letztere die Schreibweise der Fig. 16 und 17 gebrauchen, wobei wieder die correspondirenden Kohlenstoffatome gleich bezeichnet sind. Es ist leicht ersichtlich, in welcher Weise Reactionen wie die Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen, seine Oxydation zu Phtalsäure etc. zu erklären sind.



Dass die mit α und β bezeichneten Stellen den mit dem gleichen Buchstaben bezeichneten Naphtalinderivaten entsprechen, lässt sich durch denselben Schluss zeigen, den Reverdin und Nölting¹ mit Beziehung auf die gewöhnliche Naphtalinformel zusammengestellt haben.

¹ Über die Constitution des Naphtalins und seiner $\frac{2}{3}$ Abkömmlinge, Seite 8.

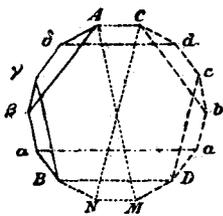
II. Formel des Phenanthrens.

Im Phenanthren sind auf Grund seiner Entstehung aus Stilben, dann aus Diphenyl und Äthylen, ferner wegen der Oxydation zu Diphensäure und der Bildung von Diphenyl aus Phenanthrenchinon zwei Benzolkerne anzunehmen, welche einerseits direct, andererseits mittelst der Gruppe C_2H_2 verbunden sind; in beiden befindet sich der Ort der directen Bindung zu dem der Anlage- rung der Gruppe C_2H_2 in der Orthostellung. Die Annahme, dass durch den Eintritt von C_2H_2 in der angegebenen Weise ein dritter Benzolkern gebildet werde, ist nach Kekulé's Benzolformel eine sich von selbst aufdrängende; bei der Prismenformel fällt jede Nöthigung hiezu weg. Da jedoch das Phenanthrenchinon kein

Doppelketon ist, sondern die Gruppe $\begin{array}{c} | & | \\ -c-c- \\ | & | \\ o & -o \end{array}$ enthält, und weil

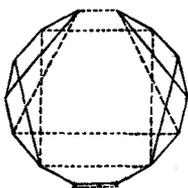
die Chinongruppe in den (allerdings sehr wenigen) Körpern, in denen sie vorkommt, immer an einen Benzolkern gebunden ist, lässt sich die Annahme eines dritten Benzolkernes auch unter Zugrundelegung der Prismenformel vertheidigen. Entwickelt man unter dieser Annahme, sowie unter der Voraussetzung, dass die Condensation der Benzolkerne in ähnlicher Weise wie bei einer der beiden als zulässig erkannten Naphtalinformeln vor sich geht, alle denkbaren Formeln des Phenanthrens, so genügen nur sehr wenige zur Erklärung der Thatsachen. Ein näheres Eingehen auf diese Formeln und ihre Herleitung ist wohl überflüssig, so lange über die Zahl der möglichen Isomeren und andere Verhältnisse, welche dazu dienen könnten, die richtige Formel zu charakterisiren, nichts bekannt ist; ich führe nur beispielshalber eine an, welche sich durch ihre Symmetrie auszeichnet. Sie wird durch Fig. 18 dargestellt und entspricht der Naphtalinformel Fig. 14. Die Bindungen der beiden Benzolkerne, welche bei der Diphenylbildung erhalten bleiben, sind durch ausgezogene, beziehungsweise gestrichelte Linien bezeichnet, die des dritten Kernes durch

Fig. 18.



punktirte. Die räumliche Anordnung der zum dritten Kerne gehörigen Kohlenstoffe (*B, D, M, N, C, A*) bildet nur eine andere Schreibweise für die Fig. 5, also für einen Benzolkern, in dem zwei Bindungen aufgelöst sind. Durch das Zeichen — . — . — sind zwei Bindungen bezeichnet, welche keinem Benzolkern angehören, sondern bei der Condensirung neu eintreten, entsprechend den Bindungen 1—5 und 4—8 in der Naphtalinformel Fig. 14. Die Bildung des Phenanthrens aus Stilben wird durch Fig. 19 dargestellt, wobei die gestrichelten Linien die bei der Reaction wegfallenden, die punktirten die neu eintretenden Bindungen bedeuten.

Fig. 19.



Nimmt man im Phenanthren nur zwei Benzolkerne und die Gruppe —CH=CH— des Stilbens an, so ist die Formel durch Fig. 20 auszudrücken, wofür auch die Schreibweise der Fig. 21 gebraucht werden kann.

Fig. 20.

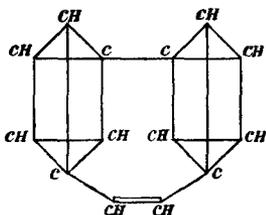
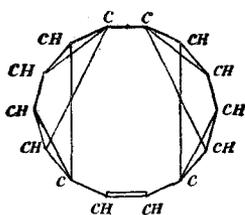


Fig. 21.



Die Frage, ob im Phenanthren zwei oder drei Benzolkerne anzunehmen sind, lässt sich durch synthetische Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit drei condensirten Kernen entscheiden. Je nachdem dann Phenanthren oder andere Kohlenwasserstoffe erhalten werden, ist Fig. 18 oder 21 anzunehmen. Zur Durchführung einer solchen Synthese können vielleicht die noch nicht dargestellten Naphtylbutylene dienen. Wenn es gelingt, mit diesen dieselbe Reaction durchzuführen, welche aus Phenylbutylen Naphtalin liefert, so ist das Ziel erreicht.

III. Formel des Anthracens.

Die Formel des Anthracens (Fig. 22) erleidet durch Einführung der Prismenformel selbst der Form nach keine wesentliche Änderung. Sie kann auch in der Gestalt der Fig. 23 geschrieben werden.

Fig. 22.

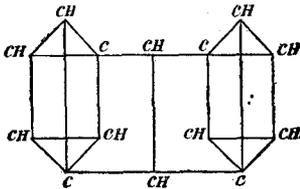
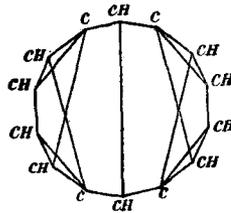


Fig. 23.



Beim Chrysen mangelt es noch an Anhaltspunkten für die Entscheidung der Frage, an welche Stellen im Naphtalinrest die Phenyl- und die C_2H_5 -Gruppe eintreten. Es ist daher die Aufstellung einer aufgelösten graphischen Formel ebenso wenig thunlich, wie für die noch wenig untersuchten Kohlenwasserstoffe Idryl, Pyren, Picen etc.