Siebenter Abschnitt.

Neunundvierzigstes Kapitel.

Die Konstitution der aromatischen Verbindungen.

Im Jahre 1865 hat Kekulé die Chemie mit einer Theorie beschenkt, die nicht nur Klarheit in ein vorher wirres Gebiet brachte, sondern auch in großartigster Weise anregend auf das Studium der organischen Verbindungen einwirkte. Schon 1858 hatte dieser Forscher in seiner Abhandlung über die Konstitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen darauf hingewiesen, daß im Benzol und mehr noch im Naphtalin[1]) „eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden muß", ohne dies aber genauer darzulegen. Auch zwei Jahre später in einer Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Salicylsäure und Benzoesäure" sagte er[2]): „Bei dem unvollständigen Zustand unserer Kenntnisse über die aus der Salicylsäure gewonnene Benzoesäure scheint es mir ungeeignet, jetzt schon die Verschiedenheit dieser isomeren Körpergruppen durch theoretische Betrachtungen erklären zu wollen."

Die Existenz einer mit Benzoesäure isomeren Säure würde mit der Theorie, wie sie Kekulé später aufstellte, im Widerspruch gestanden haben. Kolbe hatte jene Isomerie durch eine Verschiedenheit des in Benzoesäure und Salylsäure vorhandenen Radikals $C_{12}H_5$ erklärt.

Der erste, der den Versuch machte, für eine aromatische Verbindung eine vollständig aufgelöste Formel aufzustellen, war Couper[3]). Für Salicylsäure nahm dieser Chemiker eine Konstitution an, nach der diese Säure als Derivat eines Benzols

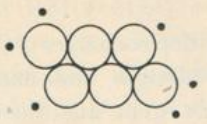
$$CH_2 = C = CH - CH = C = CH_2$$

erscheint, in dem also zwei Atome Kohlenstoff mit zwei Atomen Wasserstoff, zwei andere nur mit einem und die beiden übrigen gar nicht mit Wasserstoff verbunden wären. Ein Schema für den „Kern C_6

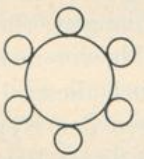
[1]) A. **106**, 156 (1858).
[2]) Bull. Acad. de Belgique [2] **10**, 337 (1860) und A. **117**, 145 (1861).
[3]) C. r. **46**, 1160 (1858).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0301-7
DFG

der Phenylreihe", welches zu derselben Stellung der Wasserstoffatome im Benzol führt, hat Loschmidt gegeben:



Fügt man seinem Schema Punkte; die den Stellen entsprechen, die unbesetzt sind, also mit Wasserstoff verbunden sein können, hinzu, so tritt dies deutlich hervor. Er hat dies aber nur als einen Versuch hingestellt und gesagt: „Jedenfalls ist nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidungen um so mehr in suspenso lassen, als unsere Konstruktionen davon unabhängig sind. Wir nehmen für den Kern C_6^{VI} das Symbol ○ und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre. Das Benzol



ist in der Phenylreihe, was das Sumpfgas in der Methylreihe."

Als einen eigentlichen Vorläufer von Kekulé kann man daher Loschmidt nicht bezeichnen. Er hat weder die Struktur des Benzols aufgeklärt, noch eine Erklärung für die damals bekannten Isomerien, wie z. B. Salicylsäure und Oxybenzoesäure, oder über die Zahl der möglichen Isomeriefälle gegeben. Auch nahm er an, daß im Benzol ein Atom Sauerstoff zwei und ein Atom Stickstoff drei Atome Wasserstoff ersetzen könne. Ferner sagte er: „Die Existenz eines isomeren Parabenzols erklärt sich leicht aus einer etwas veränderten Konfiguration des Kerns."

Wie bei seinen Formeln der Fettkörper, haben sich manche seiner Schemata für die aromatischen Verbindungen später als richtig erwiesen, dies war namentlich bei den einfacheren Derivaten des Benzols und Toluols der Fall. Letzteren Kohlenwasserstoff betrachtete er als Benzylwasserstoff, wohl in Anlehnung an Rochleder, der das Benzyl als phenyliertes Methyl bezeichnet hatte. Zutreffend erklärte Loschmidt den Unterschied von Benzylalkohol und Kresol. Viele seiner Schemata sind aber zu voreilig aufgestellt und verfehlt. So nahm er im Azobenzol eine Gruppe NH an, die zwei Atome Wasserstoff des Benzols ersetzt; und in seinen Schemata für Indigo und Isatin ist Stickstoff vorhanden, der mit drei Kohlenstoffatomen des Benzolkerns verbunden ist. Es konnten daher Loschmidts Schemata, trotz

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0302-2 DFG

dem großen Fleiß, den er auf deren Aufstellung verwandt hat, keinen Einfluß auf die Erkenntnis der Konstitution aromatischer Verbindungen ausüben.

Daß schon zu Anfang der sechziger Jahre Kekulé sich eifrig mit dem Benzolproblem beschäftigte und dadurch seine Phantasie aufs intensivste angeregt wurde, geht aus der Mitteilung[1]) hervor, die er 1890 bei dem Benzolfest im Anschluß an die S. 179 zitierten Worte über die Entstehung der Strukturtheorie machte: „Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch, aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte meinen Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleine Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt. Alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaßte den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich, auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten."

Da Kekulé angab, daß dieses Erlebnis in Gent in seinem Junggesellenheim stattgefunden hatte, so muß es vor dem 12. September 1862 (Tag seiner Verheiratung) erfolgt sein. Er übereilte sich aber nicht mit der Veröffentlichung der so plötzlich in seinem Geist aufgetauchten Hypothese, sondern unternahm es vorher, sich experimentell mit derselben zu beschäftigen. Auch von anderer Seite wurden bald darauf wichtige Tatsachen aufgefunden, die es ihm erlaubten, zu einem Urteil über die Zahl der möglichen Isomerien zu gelangen und dieses für die Begründung seiner Theorie zu verwerten.

Aus Anissäure hatte Const. Saytzeff[2]) durch Entmethylierung mittels Jodwasserstoff die dritte Oxybenzoesäure, die er Paraoxybenzoesäure nannte, erhalten. In derselben Zeit und gleichfalls in Kolbes Laboratorium beobachtete G. Fischer[3]), daß eine beim Nitrieren von toluolhaltigem Benzol auftretende Säure eine neue Nitrobenzoesäure ist, die beim Reduzieren eine von Anthranilsäure und der bekannten Amidobenzoesäure verschiedene Aminosäure liefert, welche sich in Paraoxybenzoesäure überführen läßt. Beim Schmelzen von Galbanum mit Kalihydrat hatten Hlasiwetz und Barth[4]) das Resorcin entdeckt. Das Brenzcatechin war 1839 von

[1]) B. **23**, 1306.
[2]) A. **127**, 129 (1863).
[3]) A. **127**, 137 (1863).
[4]) A. **130**, 354 (1864).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0303-8 DFG

Reinach und das Hydrochinon 1844 von Wöhler aufgefunden worden.

Von Reichenbach und Beilstein[1]) wurde 1864 nachgewiesen, daß Salylsäure mit Benzoesäure identisch ist und daß auch die Paraamidobenzoesäure in Benzoesäure übergeführt werden kann, also nicht, wie Kolbe annahm, als ein Derivat einer Parabenzoesäure anzusehen sei. Von besonderem Wert war für Kekulé, wie er bei der Mitteilung seiner Theorie hervorhob, die von Tollens und Fittig 1864 veröffentlichte Synthese von Kohlenwasserstoffen aus der Benzolreihe. Fittig hatte, als er anfing, sich mit dem Studium aromatischer Verbindungen zu beschäftigen, versucht, durch Einwirkung von Cyankalium auf Brombenzol Benzonitril darzustellen. Da keine Einwirkung erfolgte, suchte er das Brombenzol in anderer Weise zu verwerten und fand, daß dasselbe beim Behandeln mit Natrium einen neuen Kohlenwasserstoff, den er anfangs Phenyl und dann Diphenyl nannte, liefert. Dieses Resultat veranlaßte ihn, in Gemeinschaft mit Tollens Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Jodmethyl einwirken zu lassen[2]). Es ergab sich, daß das so erhaltene „Methyl-Phenyl" mit dem von Pelletier und Walter 1837 bei der trockenen Destillation des Harzes von Pinus maritima erhaltenen und dann 1841 von Deville unter den Zersetzungsprodukten des Tolubalsams aufgefundene Toluol identisch ist. Fittig und Tollens stellten auf gleiche Weise auch Äthyl- und Amylphenyl dar.

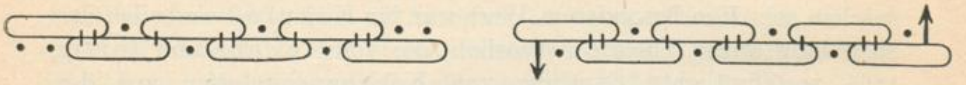
Kekulé veröffentlichte dann am Anfang des Jahres 1865 seine geniale Theorie unter dem Titel „Sur la constitution des substances aromatiques"[3]) und sandte noch in demselben Jahre seine durch eigene experimentelle Untersuchungen vervollständigte Abhandlung[4]) an die Annalen. Mit Bezugnahme auf die erste Mitteilung sagte er in der zweiten: „Seitdem haben sowohl eigene Versuche als Untersuchungen anderer die Hypothese so weit bestätigt, daß ihr jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit nicht mehr abgesprochen werden kann." Darauf hinweisend, daß in allen aromatischen Substanzen eine aus sechs Kohlenstoffatomen bestehende Gruppe, die er als noyau oder Kern[5]) bezeichnete, enthalten ist, sagte er: „Man muß sich also zunächst von der atomistischen Konstitution dieses Kerns Rechenschaft geben." Er entwickelte dann die Ansicht, daß in dem Kern, der allen aromatischen Substanzen gemeinsam ist, die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine und durch je zwei

[1]) A. **132**, 309 (1864).
[2]) A. **131**, 303 (1864).
[3]) Bl. [2] **3**, 98 (1865).
[4]) A. **137**, 129 (1866).
[5]) Schon Gmelin hatte in seinem Handbuch Bd. 5, S. XI (1852) die Phenylverbindungen auf den „Stammkern $C_{12}H_6$" bezogen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0304-4 DFG

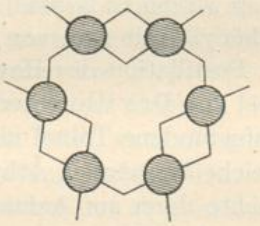
Verwandtschaftseinheiten gebunden sind, und knüpft daran folgende Betrachtung:

„Nimmt man nämlich an: sechs Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, so erhält man eine Gruppe, die, wenn man sie als offene Kette betrachtet, noch acht nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält (Fig. 1).



Macht man dann die weitere Annahme, die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schließen, seien untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine geschlossene Kette (einen symmetrischen Ring), die noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten enthält (Fig. 2).“

Um die Konstitution der geschlossenen Kette deutlicher wiederzugeben, fügte er in seinem Lehrbuch 1866 folgende graphische Formel hinzu:



Nachdem er angegeben, „daß die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses Kerns durch sechs einatomige Elemente gesättigt werden können“, sagt er in einer für seinen Scharfblick bewunderungswerten Weise[1]): „Sie können sich ferner, alle oder zum Teil, wenigstens durch je eine Affinität mehratomiger Elemente sättigen; diese letzteren müssen aber dann notwendigerweise andere Atome mit in die Verbindung einführen und so eine oder mehrere Seitenketten[2]) erzeugen. Ein Sättigen zweier Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch ein Atom eines zweiatomigen Elements oder dreier Verwandtschaftseinheiten durch ein Atom eines dreiatomigen Elements ist der Theorie nach nicht möglich. Verbindungen von der Molekularformel: C_6H_4O, C_6H_4S, C_6H_3N sind also nicht denkbar; wenn Körper von dieser Zusammensetzung existieren, und wenn die Theorie richtig ist, so müssen die Formeln der beiden ersten verdoppelt, die der dritten verdreifacht werden.“

[1]) A. **137**, 135.

[2]) In dieser Abhandlung ist zum ersten Male der Ausdruck „Seitenketten“ in der Chemie in Anwendung gekommen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0305-0 DFG

Einer eingehenden Betrachtung hat Kekulé die Derivate, in denen mit dem Kern noch andere Kohlenstoffatome verbunden sind, unterworfen. Die Homologen des Benzols aufzählend, sagt er: „Die schönen Untersuchungen Fittigs lassen keinen Zweifel mehr über die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe.“ An dem Beispiel der Chlorderivate des Toluols bespricht er die Verschiedenheit im Verhalten, je nachdem das Halogen in den Kern oder in die Seitenkette eingetreten ist: „Der eine Körper ist das Monochlortoluol; es ist beständig wie das Monochlorbenzol; die andere isomere Modifikation zeigt leicht doppelten Austausch, genau wie das Methylchlorid:

$$\underset{\text{Chlortoluol}}{C_6H_4Cl(CH_3)} \qquad \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5(CH_2Cl)}\text{.“}$$

Als Oxydationsgesetz bezeichnete Kekulé die Tatsache, „daß die an den Kern C_6 als Seitenketten angelagerten Alkoholradikale (Methyl, Äthyl usw.) bei hinlänglich energischer Oxydation in die Gruppe CO_2H umgewandelt werden. Die Oxydationsprodukte enthalten also stets ebensoviel Seitenketten, wie die Körper, aus welchen sie erzeugt werden“. Es können also aus Dimethylbenzol eine einbasische Monocarbonsäure und eine zweibasische Dicarbonsäure, aus Trimethylbenzol aber auch noch eine dreibasische Säure erhalten werden.

Während Kekulé in seinen früheren Abhandlungen, wie in dem die Fettkörper betreffenden Teil seines Lehrbuchs, fast ausschließlich die typischen Formeln benutzte, hat er diese Schreibweise jetzt aufgegeben und sich dafür ausgesprochen, daß es besser sei, sie ganz zu verlassen. Er benutzt daher, neben ganz aufgelösten Formeln, solche, in denen die aromatischen Verbindungen als Substitutionsprodukte des Benzols erschienen, wie folgende Beispiele zeigen:

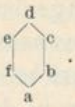
$$C_6H_5 \cdot OH, \quad C_6H_5 \cdot NH_2, \quad C_6H_5 \cdot CH_3, \quad C_6H_5 \cdot CO_2H;$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}, \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}, \quad C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}.$$

Bei Besprechung der Zahl der möglichen Isomerien hat er auch die wichtige Frage aufgeworfen: „Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig oder spielen sie vielleicht, veranlaßt durch ihre Stellung ungleiche Rollen?“ Er hat dann der ersteren Hypothese den Vorzug gegeben und sich in seinem Lehrbuch noch bestimmter zugunsten der Ansicht, daß die sechs Wasserstoffatome gleichwertig sind, ausgesprochen, „weil sie die einfachste ist und weil dermalen noch keine Tatsachen bekannt sind, welche die zweite kompliziertere Hypothese wahrscheinlicher erscheinen lassen“.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0306-5 DFG

Von diesem Standpunkt ausgehend hat er dann entwickelt, wieviel isomere Derivate des Benzols anzunehmen sind, wobei er folgendes einfache Sechseck seinen Betrachtungen zugrunde legte:



In seinem Lehrbuch hat er die Buchstaben durch die Ziffern 1 bis 6 ersetzt, was sich auch als bequemer erwies und später allgemein angenommen wurde. An dem Beispiel der Brombenzole zeigte er dann, daß nach seiner Theorie nur ein Mono- und nur ein Pentasubstitutionsprodukt möglich ist, daß aber beim Ersatz von zwei, drei oder vier Wasserstoffatomen durch Brom je drei Isomere existieren können. Treten an Stelle von zwei Wasserstoffatomen zwei verschiedene Elemente oder Seitenketten, so ist die Zahl der Isomeren gleichfalls gleich drei. Für die Dibromnitrobenzole ergeben sich aber sechs Modifikationen. So hat Kekulé hier das Beispiel gewählt, welches später bei den Ortsbestimmungen eine wichtige Rolle spielte.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung der Benzoltheorie wurde der Nachweis geführt, daß es möglich ist, durch glatte Reaktionen von Körpern der Fettreihe zu aromatischen Verbindungen zu gelangen. Berthelot[1]) hatte 1866 die interessante Entdeckung gemacht, daß bei dunkler Rotglut sich aus Acetylen Benzol bildet. Da im Acetylen jedes Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom verbunden ist, so steht diese Synthese in bester Übereinstimmung mit der Annahme, daß auch im Benzol mit jedem Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom vereinigt ist. Auch die Bildung des Mesitylens aus Aceton läßt sich in einfacher Weise durch Kekulés Benzolformel erklären. Für das 1838 von Kane entdeckte Mesitylen hatte A. W. Hofmann 1849 die richtige empirische Formel C_9H_{12} aufgestellt. Dann machte 1866 Fittig[2]) die wichtige Beobachtung, daß durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Mesitylen die einbasische Mesitylensäure entsteht, die durch stärkeres Oxydieren in die dreibasische Trimesinsäure übergeht, und hieraus gefolgert, daß das Mesitylen ein trimethyliertes Benzol sei[3]). Baeyer[4]) wies daher darauf

[1]) C. r. **63**, 479 (1866).

[2]) Rudolph Fittig (1835—1910), zu Hamburg geboren, war ein Schüler von Wöhler und Limpricht, 1858 wurde er Assistent am chemischen Laboratorium in Göttingen und nahm 1866 als außerordentlicher Professor an der Leitung desselben teil. 1870 wurde er an die Universität Tübingen und 1876 nach Straßburg berufen. In allen diesen Stellungen hat er mit großem Erfolg als Lehrer und Forscher gewirkt und durch seine zahlreichen vortrefflichen Arbeiten einen großen Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie ausgeübt. Einen ausführlichen Nachruf hat Fr. Fichter verfaßt (B. **44**, 139).

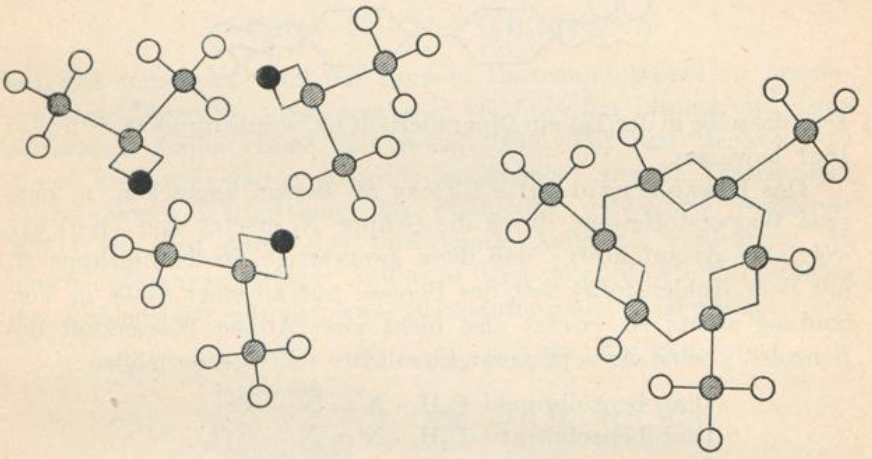
[3]) Z. **9**, 518 (1866).

[4]) A. **140**, 306 (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0307-1 DFG

hin, „daß bei der Bildung des Mesitylens aus Aceton, das eine Methyl des letzteren zwei Atome Wasserstoff verliert, während das andere unberührt bleibt. Denkt man sich in dieser Weise drei Atome zu einer in sich geschlossenen Kette vereinigt, so bekommt man ein Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind".

Dann zeigte Kekulé, mittels folgender Figuren, daß die Kondensation dreier Moleküle Aceton zu einem Ring führt, in dem die Kohlenstoffatome genau so unter sich verbunden sind, wie in seiner Benzolformel[1]).



Im Anschluß an diese Darlegung hatte Kekulé sein im zweiundvierzigsten Kapitel beschriebenes Tetraedermodell veröffentlicht.

Als Kekulé beschäftigt war, für sein Lehrbuch die Benzolderivate abzuhandeln, gelang es ihm durch theoretische Betrachtungen sowie durch Versuche, die er selbst anstellte oder in seinem Laboratorium ausführen ließ, die Konstitution wichtiger Verbindungen aufzuklären. So verdanken wir ihm die Kenntnis der Struktur der Azo- und der Diazoverbindungen. Von dem Azobenzol hatte Mitscherlich die Zusammensetzung richtig angegeben und Laurent und Gerhardt auf Grund der Darstellung eines Nitroderivats und dann der Dampfdichte des Azobenzols gezeigt, daß die ältere Formel zu verdoppeln ist. 1852 hatte Zinin aus dem Azobenzol durch Reduktion eine Base erhalten, die er Benzidin nannte und die dann Fittig auch aus dem Dinitrobiphenyl erhielt und so nachwies, daß sie ein Diaminobiphenyl ist[2]). Hofmann fand ein Jahr nachher[3]), daß das Azobenzol sich nicht direkt in Benzidin verwandelt, sondern ein Isomeres desselben, das Hydrazobenzol, als Zwischenprodukt entsteht. In

[1]) Z. **10**, 214 (1867).
[2]) A. **124**, 280 (1862).
[3]) London Soc. Proc. **12**, 576 (1863).

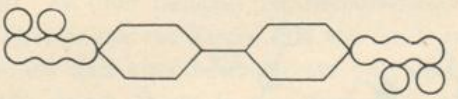
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0308-7 DFG

seinem Lehrbuch[1]) hat Kekulé für diese Verbindungen Konstitutionsformeln aufgestellt, welche die Beziehungen zueinander und die Entstehung derselben klar veranschaulichen.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot N \end{array}\right\} O\,; \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \\ \| \\ C_6H_5 \cdot N \end{array}\,; \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot NH \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \end{array}\,.$$

Azoxybenzol Azobenzol Hydrazobenzol

Für das Benzidin bediente er sich folgender Figur:



Daß dasselbe in der Tat ein Diparaderivat ist, wurde durch G. Schultz 1881 bewiesen.

Das Diazobenzol hatte Griess als Benzol angesehen, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe N_2 ersetzt sind. Kekulé wies aber darauf hin[2]), „daß diese zweiwertige Stickstoffgruppe N_2 mit dem Kohlenstoffskelett des Benzols nur an einer Stelle in Verbindung steht; sie ersetzt also nicht zwei Atome Wasserstoff des Benzols". Seine Ansicht veranschaulichte er folgendermaßen:

Diazobenzolbromid	$C_6H_5 \cdot N = N - Br$
Diazobenzolnitrat	$C_6H_5 \cdot N = N - NO_3$
Diazobenzol-Kali	$C_6H_5 - N = N - OK$
Diazoamidobenzol	$C_6H_5 - N = N - NH(C_6H_5)$.

Das Diazobenzol, das in freiem Zustand nicht zu analysieren war, betrachte er als $C_6H_5 - N = N - OH$. Aus den von Griess ermittelten Tatsachen zog er dann die Schlußfolgerung: „Alle Metamorphosen der Diazoverbindungen sprechen zugunsten der Ansicht, daß in diesen Körpern noch fünf vom Benzol herrührende Wasserstoffatome anzunehmen sind."

So fanden jetzt die Übergänge der Diazokörper in die Phenole, in die Halogenderivate usw. eine bessere Erklärung als früher. Auch wurde es jetzt möglich, sie zu den Ortsbestimmungen zu benutzen, was nach der älteren Ansicht nicht der Fall war. Kekulé gelang es auch, den Vorgang bei der Bildung des Anilingelbs aufzuklären und im Anschluß daran das erste Musterbeispiel für die Darstellung der Azofarben zu entdecken.

Das von Mène[3]) 1861 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin erhaltene Anilingelb, das seit 1863 in den Handel kam,

[1]) Bd. II, 689 (1866).
[2]) Lehrbuch II, 717 und Z. **9**, 700 (1866).
[3]) C. r. **52**, 311 (1861).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0309-5 DFG

hatten Martius und Griess untersucht und gefunden[1]), daß es die gleiche Zusammensetzung wie das Diazoamidobenzol besitzt. Sie bezeichneten es als Amidodiphenylimid ohne eine Konstitutionsformel zu geben, waren aber geneigt, es als Amidoazobenzol anzusprechen. Auch hatten sie schon die für die Untersuchung der Azofarben wichtige Beobachtung gemacht, daß das Anilingelb durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in Anilin und Paraphenylendiamin gespalten wird.

Nachdem Kekulé zu seiner Konstitutionsformel für Azobenzol gelangt war, stellte er[2]) für das Anilingelb die Formel:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4(NH_2)$$

auf und teilte mit, daß das isomere Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol übergeht, wenn man es in alkoholischer Lösung mit etwas salzsaurem Anilin einige Zeit stehen läßt. Für den Mechanismus dieses Vorganges gab er folgende Erklärung: „Der im Diazoamidobenzol durch Vermittlung des Stickstoffs gebundene Anilinrest $NH \cdot C_6H_5$ wird durch das einwirkende Anilinsalz verdrängt; ein gleich zusammengesetzter Anilinrest tritt jetzt durch Vermittlung des Kohlenstoffs mit den zwei Stickstoffatomen in Bindung:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 - N = N - NH \cdot C_6H_5} + C_6H_5 \cdot NH_2HCl \quad \text{gibt}$$

$$\underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5 - N = N - C_6H_4 \cdot NH_2} + C_6H_5 \cdot NH_2HCl\,.$$

Da hierbei eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich große Menge von Anilinsalz wieder in Freiheit gesetzt wird, so ist es einleuchtend, daß eine verhältnismäßig kleine Menge von salzsaurem Anilin eine große Menge von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln imstande ist, was denn auch durch den Versuch bestätigt wird. Das Anilinsalz wirkt gewissermaßen, wenn man sich dieses Ausdruckes bedienen will, als Ferment."

Nun ließ Kekulé[3]) in Gemeinschaft mit Hidegh, um bei diesem Vorgang das Anilin durch Phenol zu ersetzen, salpetersaures Diazobenzol auf Phenolkali einwirken. Dabei entstand das Oxyazobenzol

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 \cdot OH\,,$$

welches mit dem von Griess aus salpetersaurem Diazobenzol beim Behandeln mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Phenodiazobenzol sich als identisch erwies. Die Aufklärung der Konstitution des Anilingelbs und die direkte Gewinnung von Oxyazobenzol aus einem Salz des Diazobenzols und Phenol bilden von da an die theoretische

[1]) Z. **9**, 132 (1866).
[2]) Z. **9**, 689 (1866).
[3]) B. **3**, 233 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0310-6 DFG

Grundlage für die Gewinnung der so außerordentlich zahlreichen und industriell wichtigen Azofarbstoffe.

Die Anschauung Kekulés, daß die beiden Stickstoffatome in den Diazoverbindungen als dreiwertige Elemente entsprechend der Gruppe $-N=N-$ anzunehmen sind, wurde von den meisten Chemikern adoptiert. Gegen dieselbe machten aber Blomstrand[1]) und Strecker[2]) geltend, daß die Bildung jener Substanzen aus Anilinsalzen es wahrscheinlicher mache, daß eins der Stickstoffatome fünfwertig und für das Diazobenzolnitrat die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - O \cdot NO_2 \\ \| \\ N \end{array}$$

anzunehmen sei. Für das Diazoamidobenzol adoptierte aber Blomstrand die Kekulésche Formel, während Erlenmeyer[3]) auch für dieses ein fünfwertiges Stickstoffatom, entsprechend der Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - NH \cdot C_6H_5 \\ \| \\ N \end{array}$$

annahm.

In seiner ausführlichen Abhandlung über Phenylhydrazin hat sich E. Fischer, wie im dreiundsechzigsten Kapitel angegeben ist, zugunsten der Kekuléschen Formel und gegen die von Blomstrand und Strecker ausgesprochen. In neuester Zeit hat diese Frage viele interessante Arbeiten und Erörterungen veranlaßt.

Kekulé wurde nach Aufstellung seiner Theorie durch folgenden Gesichtspunkt veranlaßt, das Phenol zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen. Schon in seiner ersten Abhandlung über die Konstitution der aromatischen Verbindungen hatte er darauf hingewiesen, daß man früher wesentlich auf die Analogien, die viele aromatischen Substanzen mit den entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper zeigen, Gewicht legte. „Die Theorie, die ich entwickelt habe, legt aber mehr Gewicht auf die Verschiedenheiten.“ So war er zu der Idee gelangt, daß die sogenannte Phenylschwefelsäure nicht, wie man allgemein annahm, eine der Äthylschwefelsäure, ähnliche Konstitution besitze, sondern daß das Phenol durch Schwefelsäure wie beim Behandeln mit Salpetersäure, in ein Substitutionsprodukt umgewandelt werde. Bei der experimentellen Prüfung dieser Ansicht fand er[4]), daß bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Säuren entstehen, die ihrem Verhalten nach als Phenolsulfosäuren $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases}$ zu betrachten sind. In seinem Lehrbuch sagte er

[1]) Chemie der Jetztzeit 272 (1869).
[2]) B. **4**, 786 (1871).
[3]) B. **7**, 1100 (1874).
[4]) Z. **10**, 197 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0311-2 DFG

darüber[1]): „Bei diesen fundamentalen Verschiedenheiten ist es jedenfalls geeignet, die Phenole, mit Berthelot[2]), als besondere Körperklasse zu unterscheiden und mit einem besonderen Namen zu bezeichnen."

Gleichzeitig haben Würtz und Kekulé[3]) gezeigt, daß beim Schmelzen der benzolsulfonsauren Salze mit Kalihydrat Phenol gebildet wird, und hat Dussart[4]) mitgeteilt, daß aus Naphtalinsulfonsäure ein bei 86° schmelzendes Naphtol entsteht. Dann zeigte Merz 1868, daß man mit Hilfe der Sulfonsäuren auch von den Kohlenwasserstoffen zu den Carbonsäuren gelangen kann. So konnten von da an für den synthetischen Aufbau aromatischer Verbindungen die Sulfonsäuren in den Fällen benutzt werden, in denen die Chlorüre und Bromüre nicht reaktionsfähig sind.

An dem weiteren Ausbau der Chemie der Benzolderivate haben sich auch die beiden Chemiker beteiligt, die vor dem Jahre 1865 schon durch ihre Untersuchungen Material für die Aufstellung der Benzoltheorie geliefert hatten. Fittig vervollständigte in den Jahren 1867—1870 seine Synthesen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Aus dem Bromtoluol erhielt er ein Dimethylbenzol, daß sich als identisch mit dem 1850 von Cahours im Holzteer entdeckten Xylène erwies. In analoger Weise stellte er dann das Tri- und das Tetramethylbenzol, das Diäthyl- und das Propylbenzol dar. Durch Überführen in Säuren bestätigten er und seine Schüler die Richtigkeit des Kekuléschen Oxydationsgesetzes. Bei der Untersuchung der Mesitylensäure entdeckte Fittig das Isoxylol und fand, daß dasselbe neben den bekannten Xylol im Steinkohlenteer vorkommt. Letzteres wurde, nachdem die Stellung der Methyle ermittelt war, als Paraxylol bezeichnet. Das dritte Isomere, das o-Xylol, haben Fittig und Bieber 1870 bei der Destillation der Paraxylylsäure mit Kalk erhalten, und O. Jacobsen wies 1877 nach, daß es gleichfalls im Teer vorkommt.

Beilstein[5]) veröffentlichte in den Jahren 1866—1875, teils allein, teils in Gemeinschaft mit Schülern, eine Reihe von Abhandlungen

[1]) Bd. III, 11.

[2]) Chimie organique fondée sur la Synthèse I, 466.

[3]) C. r. **64**, 749 und 752 (1867).

[4]) C. r. **64**, 859 (1867).

[5]) Friedrich Beilstein (1838—1906) war als Sohn deutscher Eltern in Petersburg geboren und hat in Heidelberg, Göttingen und Paris studiert. 1860 wurde er Assistent im Wöhlerschen Laboratorium und 1866 Professor an dem technologischen Institut in Petersburg, an dem er bis 1896 wirkte. Schon während seiner Göttinger Dozentenzeit befaßte Beilstein sich mit der Abfassung seines großen Handbuchs der organischen Chemie, deren erste Lieferung 1880 erschien und das nach zwei Jahren vollständig vorlag. Er hat noch die beiden folgenden Auflagen herausgegeben und auch seine unermüdliche Sammeltätigkeit fortgesetzt. Dann hat er in dankenswerter Weise dafür gesorgt, daß sein unentbehrliches Werk durch Übertragung an die Deutsche Chemische Gesellschaft weitergeführt werde. Das Nähere hierüber ist in dem von Hjelt verfaßten Nekrolog (B. **40**, 5041) angegeben.

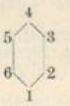
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0312-8 DFG

„Über Isomerie in der Benzolreihe". Eingehend wurden von ihm namentlich die Halogenderivate untersucht und viele neue Derivate dargestellt. Die Widersprüche, die in den Angaben über das aus Toluol erhaltene Monochlorderivat vorhanden waren, wurden durch eine von ihm mit P. Geitner ausgeführte Arbeit[1]) beseitigt. Es ergab sich die interessante Tatsache, „daß das Chlor auf Toluol ganz verschieden einwirkt, je nachdem man es in der Hitze oder in der Kälte darauf einwirken läßt". Bei höherer Temperatur entsteht Benzylchlorid, bei niederer Temperatur Chlortoluol. Fügt man Jod hinzu, so bildet sich letzteres auch beim Erwärmen. Ähnliche Beobachtungen ergaben sich auch beim Behandeln von Xylol mit Chlor.

Fünfzigstes Kapitel.

Ortsbestimmung der Benzolderivate.

Kekulé hat in seiner Abhandlung aus dem Jahre 1866 für das Bibrombenzol die Frage aufgeworfen[2]), „an welchen Ort tritt das zweite Bromatom?" und sie dann in folgender Weise beantwortet: „Diese Frage wird, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit durch folgende Betrachtung entschieden. Die Atome eines Moleküls machen ihre Anziehung auf eine gewisse Entfernung hin geltend. — Ist ein bestimmter Ort von Brom eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre des Bromatoms liegenden anderen Atome in bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden." Kekulé hat daraus die Folgerung gezogen, „das aus dem Monobrombenzol durch direkte Substitution entstehende Bibrombenzol wird also die beiden Bromatome an den Orten a und d enthalten", also nach dem in seinem Lehrbuch benutzten Schema



ein 1 · 4 Dibrombenzol sein.

Dieser Ansicht gegenüber hat Baeyer folgendes geltend gemacht[3]): „Eine solche spezifische Bromanziehung ist schwer zu denken, und es ist wahrscheinlicher, daß die Anziehung, welche auf ein Wasserstoffatom ausgeübt wird, die Resultante der Anziehungen aller anderen Atome ist. — So sehen wir z. B. im Chloräthyl, daß der mit CCl verbundene

[1]) A. **139**, 331 (1866).
[2]) A. **137**, 174 (1866).
[3]) A. Supp. **5**, 85 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0313-4 DFG

Wasserstoff gelockert und leichter angegriffen wird wie der des unveränderten Methyls." Es waren also zwei vollkommen entgegengesetzte Ansichten aufgestellt worden, doch zeigte sich später, daß keine derselben zu Ortsbestimmungen führte. Anfangs war es überhaupt nur möglich, die Benzolderivate, entprechend den experimentell ermittelten Übergängen, in Reihen zu ordnen, ohne durch Ziffern die Stellung der Substituenten anzugeben. In einer Abhandlung aus dem Jahre 1867 hat W. Körner[1]) für die Namensbildung der Diderivate die Vorsilben Ortho, Para und Meta vorgeschlagen und auf Grund seiner Versuche folgende Tabelle aufgestellt:

$C_6H_4J \cdot OH$	Orthojodphenol	Parajodphenol	Metajodphenol
$C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot OH$	—	Paraphenolsulfonsäure	Metaphenolsulfonsäure
$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$	Orthonitrophenol	—	—
$C_6H_4 \cdot OH \cdot OH$	Hydrochinon	Resorcin	Brenzcatechin

In demselben Jahre hat Graebe in einer in Gemeinschaft mit Born veröffentlichten Abhandlung[2]) über Hydrophtalsäure darauf hingewiesen, daß die Leichtigkeit der Anhydridbildung bei der Phtalsäure im Vergleich mit der Terephtalsäure dafür spricht, „daß in der Phtalsäure die beiden Carboxyle[3]) mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind". Bestimmter hat er sich für diese Ansicht zwei Jahre später auf Grund der inzwischen ermittelten Konstitution des Naphtalins ausgesprochen. Da sich ferner aus Baeyers Ansicht über die Stellung der Methyle im Mesitylen ergab, daß die inzwischen von Fittig und Velguth endeckte Isophtalsäure ein 1 · 3 - Derivat ist, so gelangte Graebe[4]) zu folgender Ortsbestimmung: „Für die Terephtalsäure bleiben also nur die Plätze 1 · 4 übrig. Hierdurch ist die Konstitution der drei Benzoldicarbonsäuren aufgeklärt. Die Terephtalsäure gehört in die Parareihe, da sie aus dem Bromtoluol, welches Parabrombenzoesäure liefert, erhalten werden kann, wenn man aus demselben zuerst nach der Fittigschen Methode Xylol oder nach der Kekuléschen Toluylsäure darstellt. Die Verbindungen der Parareihe haben mithin die Stellung 1 · 4. Es bleibt also noch zu entscheiden, ob die Orthoreihe 1 · 3 oder 1 · 2 ist. Dies würde sich sofort ergeben, wenn man nachweisen könnte, welcher Phtalsäure die Verbindungen der Orthoreihe entsprechen, was durch die bisher bekannten Tatsachen nicht möglich ist. Einen Anhaltspunkt zur Lösung dieser Frage glaube ich jedoch in meiner Untersuchung der Chinongruppe gegeben zu haben."

[1]) Bull. Acad. de Belgique [2] **24**, 166 (1867).

[2]) A. **142**, 333 (1867).

[3]) Die Bezeichnung Carboxyl hatte Baeyer für CO · OH in A. **135**, 307 (1865) vorgeschlagen.

[4]) A. **149**, 27 (1869).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0314-0 DFG

Da Hydrochinon das einzige der drei Dioxybenzole war, das man in ein Chinon überführen konnte, so nahm er als wahrscheinlich an, daß es zu den 1 · 2-Derivaten gehöre. Weil Körner und auch Kekulé das Hydrochinon als ein Orthoderivat bezeichneten, so wählte Graebe für die 1 · 2-Reihe den Namen Ortho und bezeichnete als Hauptrepräsentanten der drei Reihen die folgenden:

Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
1 · 2	1 · 3	1 · 4
Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
Oxybenzoesäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoesäure
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure

Die Einreihung der Oxybenzoesäure entsprach der Synthese der Methoxybenzoesäure aus demjenigen Bromphenol, das Körner in dieselbe Reihe wie Hydrochinon aufgenommen hatte.

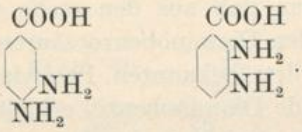
Graebes Ansicht über die Konstitution der Phtalsäuren wurde in der Folge als Grundlage von Ortsbestimmungen vielfach benutzt. Auch hat sie sich dauernd als richtig erwiesen. Für die drei Dioxybenzole sowie für Salicylsäure und Oxybenzoesäure ergab sich aber, daß seine Ansicht nicht richtig war. Daß die Paraoxybenzoesäure der 1 · 4-Reihe angehört, zeigte sich bald nachher auch aus Beobachtungen von Hübner und Petermann, welche 1869 beim Nitrieren von Brombenzoesäure zwei isomere Nitrobrombenzoesäuren erhalten hatten, die beide beim Behandeln mit Natriumamalgam Anthranilsäure liefern. Aus dieser Tatsache ergibt sich, worauf Ladenburg hinwies[1]), daß weder die Anthranilsäure noch die zu jenen Versuchen benutzte Brombenzoesäure der Parareihe angehören können. So ergab sich also, daß Salicylsäure und Oxybenzoesäure nicht die Stellung 1 · 4 besitzen, doch blieb noch zu entscheiden, welche derselben der Phtalsäure und welche der Isophtalsäure entspricht.

Um dieses Problem zu lösen, versuchte V. Meyer, ob eine dieser beiden Säuren mit einer der Phtalsäuren in Zusammenhang zu bringen sei. Doch zeigte es sich, daß keine der bekannten Methoden hierzu geeignet war. Nachdem er dann gefunden hatte, daß aromatische Sulfonsäuren sich durch Erhitzen mit ameisensauren Salzen in Carbonsäuren überführen lassen[1]), fand er, daß durch Zusammenschmelzen von sulfobenzoesaurem Kalium mit Natriumformiat Isophtalsäure entsteht[2]). Hiermit war mit großer Wahrscheinlichkeit bewiesen, daß die Oxybenzoesäure der 1 · 3 Reihe angehört, da, wie Barth 1868 mitgeteilt hatte, aus derselben Sulfobenzoesäure durch Schmelzen mit Alkalien Oxybenzoesäure gebildet wird. Für die Salicylsäure blieb nur die Stellung 1 · 2 übrig.

[1]) B. **2**, 141 (1869).
[2]) A. **156**, 273 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0315-5 DFG

Nachdem Griess[1]) aus der Amidobenzoesäure zwei isomere Diamidobenzoesäuren dargestellt und nachgewiesen hatte, daß beide durch Abspalten von Kohlensäure das vorher nicht bekannte bei 99° schmelzende Phenylendiamin liefern, konnte V. Meyer einen weiteren wichtigen Schritt in der Ortsbestimmung tun. Aus jenen Tatsachen gelangte er in einer gemeinschaftlich mit Wurster veröffentlichten Abhandlung[2]) zu der Folgerung: „Da diese Säuren sich beide von der nämlichen 1·3-Amidobenzoesäure ableiten, so erklärt sich die Isomerie der beiden Säuren einfach durch folgende Formeln:



Hiernach würde sich für das bei 99° schmelzende Phenylendiamin die Stellung 1·2 ergeben."

Mit der Aufgabe, die Stellungen der beiden anderen Phenylendiamine und daran anschließend die der Dioxybenzole zu ermitteln, hat sich Th. Petersen[3]) beschäftigt. Ausgehend von der Annahme, daß die Paranitrobenzoesäure ein 1·4- und die Nitrobenzoesäure ein 1·3-Derivat ist, entwickelte er die Ansicht, daß im Dinitrotoluol die beiden NO_2-Gruppen in 1·3-Stellung zueinander stehen und übertrug dies auf das Dinitrobenzol. Er nahm daher an, daß das bei 63° schmelzende Phenylendiamin der 1·3-Reihe angehört. Da nun das Phenylendiamin von Griess eine 1·2-Verbindung ist, so ergab sich, daß das aus Nitroanilin erhaltene β-Phenylendiamin ein 1·4-Derivat sein muß. Infolge der Umwandlungen dieser Verbindungen gelangte Petersen zu der Ansicht, daß das Brenzcatechin der 1·2-, das Resorcin der 1·3- und das Hydrochinon der 1·4-Reihe angehört. Seine damals wohl nicht mit der nötigen Deutlichkeit entwickelten Folgerungen fanden anfangs keine Anerkennung. Ihre Richtigkeit wurde bald darauf aber durch Arbeiten anderer Chemiker, wie namentlich durch Wurster[4]) und H. Salkowski[5]) erwiesen. Auch die von Petersen für eine größere Zahl von Benzoldiderivaten angegebenen Stellungen bewährten sich als zutreffend.

---

[1]) B. **5**, 201 (1872).

[2]) B. **5**, 635 (1872).

[3]) Theodor Petersen (1836—1918) war zu Hamburg geboren und hat in Göttingen und Heidelberg studiert. Er hatte sich in Karlsruhe habilitiert und dann in Frankfurt a. M. ein privates Laboratorium für technisch-chemische Untersuchungen errichtet.

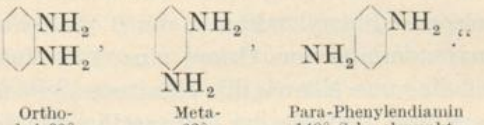
[4]) B. **6**, 368 (1873).

[5]) B. **6**, 1542 (1873).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0316-1 DFG

Die Grundlage für alle diese Ortsbestimmungen beruhten auf derjenigen für Phtalsäure als 1·2 und der Paraoxybenzoesäure als 1·4 sowie der Oxybenzoesäure als 1·3. Da sie sich jedoch vielfach gegenseitig bestätigten, so konnte ihnen mit Recht, wie es damals geschah, eine große Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden. Von größtem Wert wurde es für dieses Problem, daß ganz unabhängig von jenen Grundlagen, es im Jahre 1874 Griess und Körner gelang, die Stellung der Benzolderivate zu ermitteln. Durch dieselben wurde auch die Richtigkeit obiger Annahme einwandsfrei bewiesen.

Griess war es bei Untersuchungen über die Dinitrobenzoesäuren gelungen, nachzuweisen, daß aus den sechs der Benzolformel von Kekulé entsprechenden Diaminobenzoesäuren durch Abspalten von Kohlensäure nur die drei bekannten Phenylendiamine entstehen[1]). Das bei 99° schmelzende Diaminobenzol erhielt er aus zwei, das vom Schmelzpunkt 63° aus drei und das bei 149° schmelzende Paraphenylendiamin nur aus einer jener Säuren. Er konnte daher mit Recht die Wichtigkeit dieser Versuche für die Ortsbestimmung hervorheben[2]). „So ist die Überführung dieser Säuren in die drei isomeren Phenylendiamine von besonderem Interesse, indem dadurch zugleich der unumstößliche Beweis geliefert wird, daß die für die letzteren neuerdings, namentlich von V. Meyer, Wurster und Salkowski, aufgestellten Konstitutionsformeln unbedingt richtig sind. Diesen Chemikern gemäß nehmen die Amidogruppen in den Phenylendiaminen die folgenden Stellungen ein:

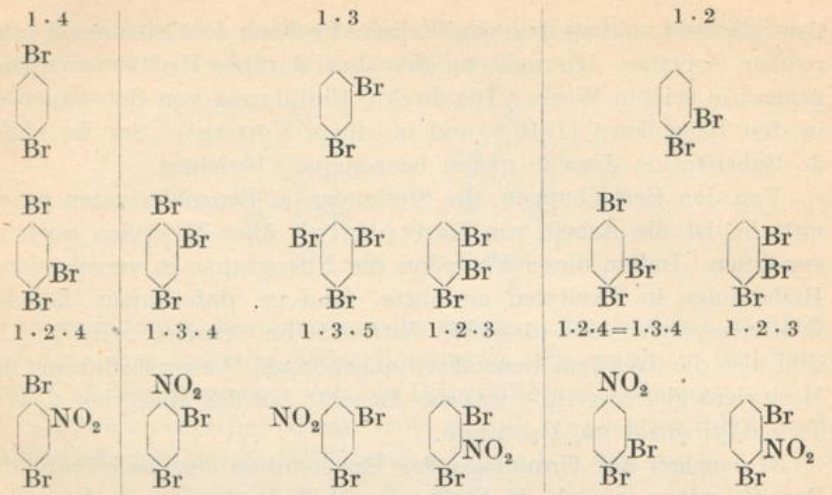


Ortho- bei 99° — Meta- 63° — Para-Phenylendiamin 140° Schmelzpunkt

Während Griess diese Beweisführung auf den Abbau von Trisubstitutionsprodukten begründete, hat Körner bei seiner Methode der Ortsbestimmung den umgekehrten Weg eingeschlagen. Durch eine umfangreiche und mit außerordentlicher Sorgfalt ausgeführte Untersuchung[3]) hat er die drei Dibrombenzole in die Tribrom- und die Nitrodibromderivate übergeführt und experimentell bewiesen, daß sich aus dem bei 93° schmelzenden Dibrombenzol nur ein Triderivat, aus dem flüssigen drei und dem bei 1° schmelzenden zwei darstellen lassen. Das erste gehört also zur 1·4-, das zweite zur 1·3- und das dritte zur 1·2-Reihe. Er veranschaulichte dies durch folgende Übersichtstabelle:

[1]) B. 7, 1008 (1874).
[2]) B. 7, 1227 (1874).
[3]) Studi sull' isomeria delle cosi dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio, G. 4, 305 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0317-7 DFG



Von diesen Bestimmungen ausgehend hat Körner für eine große Zahl von Verbindungen die Stellungen in einer Tabelle zusammengestellt, in der er die 1 · 4-Reihe als die Ortho-, die 1 · 3- als die Para- und die 1 · 2- als die Metareihe bezeichnet. Da sich aber inzwischen die Bezeichnungen, Ortho = 1 · 2, Meta = 1 · 3 und Para = 1 · 4, allgemein eingebürgert hatten, so wurde diese letzteren an Stelle der des Originals in dem ausführlichen, die Körnersche Abhandlung betreffenden Artikel, der im Jahresbericht der Chemie für 1875 erschienen ist[1]) und durch den dieselbe allgemeiner bekannt wurde, benutzt.

Körner hat in seiner hervorragenden Abhandlung auch noch die Frage erörtert, welche Stellung beim Übergang eines Monoderivats in ein Biderivat der zweite Substituent einnimmt, und hat folgende Regeln aufgestellt:

1. Wenn Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure auf Chlor-, Brom- oder Jodbenzol, auf Anilin, Phenol oder Toluol einwirkt, so bildet sich immer als Hauptprodukt ein 1 · 4-Derivat und als Nebenprodukt (in Mengen von 14 bis 45%) ein 1 · 2-Derivat, und zwar um so mehr, je heftiger die Reaktion ist (bei Phenol und Toluol gleichzeitig auch in variabler Menge ein 1 · 3-Derivat).

2. Enthält das Benzol eine saure Gruppe: COOH, NO_2, SO_3H, so entsteht wesentlich ein Körper aus der 1 · 3-Reihe, neben verhältnismäßig kleinen Mengen von 1 · 2-, zuweilen auch von 1 · 4-Derivaten.

Durch eine Tabelle hat er diesen orientierenden Einfluß des im Benzol schon vorhandenen Substituenten auf den hinzutretenden veranschaulicht und durch seine Betrachtungen auch die Grundlage für die Lehre von den Substitutionsregelmäßigkeiten gegeben.

[1]) J. **28**, 299—366; erschienen 1877.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0318-3 DFG

Anschließend an dieselben wurde dieses Problem der Gegenstand zahlreicher Arbeiten. In neuester Zeit hat darüber Hollemann eingehend in seinem Werke „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern (1910)“ und in einem Vortrag[1]) „Sur les règles de Substitution dans le noyau benzénique“ berichtet.

Von den Bestrebungen, die Stellungen in Benzolderivaten zu ermitteln, ist die Arbeit von Ladenburg[2]) über Mesitylen noch zu erwähnen. Indem dieser Chemiker die Nitrogruppe in verschiedener Reihenfolge in Mesitylen einführte, fand er, daß immer dasselbe Dinitromesitylen und dasselbe Nitromesidin erhalten wird[3]): „Es sind also die drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwertig“, was die Ansicht, daß das Mesitylen 1 · 3 · 5-Trimethylbenzol ist, bestätigte.

Wesentlich auf Grundlage der Konstitution der Biderivate des Benzols gelang es auch, die Stellungen der Substituenten in den höher substituierten Derivaten zu ermitteln.

Einundfünfzigstes Kapitel.

Die Modifikationen der Benzolformel.

Kekulés Ansicht, daß im Benzol eine ringförmige Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist, gelangte sehr rasch zu allgemeiner Anerkennung, dagegen tauchten Zweifel auf, ob die Idee von abwechselnd einfachen und doppelten Bindungen richtig sei. Gegen diese Annahme machte Claus[4]) geltend, daß das Benzol sehr beständig ist, daß aber Äthylen und seine Derivate geringere Beständigkeit zeigen als die Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome nur durch je eine Valenz unter sich zusammenhängen[5]). Er hielt es daher für wahrscheinlicher, „daß in dem Kern C_6 jedes Atom mit drei verschiedenen Atomen je eine Affinität austauscht, so daß also eine mehrfache Bindung zweier Atome untereinander ausgeschlossen

[1]) Bl. [4] **9**, I (1911).

[2]) Albert Ladenburg (1842—1911) war in Mannheim geboren, hatte in Heidelberg studiert und dann in den Laboratorien von Kekulé in Gent und von Würtz in Paris gearbeitet. 1867 hatte er sich in Heidelberg habilitiert, 1873 wurde er an die Universität Kiel und 1889 nach Breslau berufen. Sein Arbeitsfeld war hauptsächlich die organische Chemie. Seine in Heidelberg gehaltenen Vorträge „Über die Entwicklungsgeschichte der Chemie“ hat er 1869 als Buch herausgegeben; die vierte Auflage erschien 1889. Nachruf auf ihn ist in B. **45**, 3597 veröffentlicht.

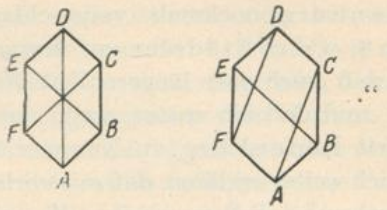
[3]) B. **7**, 1135 (1874).

[4]) Adolf Claus (1840—1900), in Kassel geboren, war Schüler von Kolbe und Wöhler. Zuerst als Privatdozent und dann als Professor wirkte er an der Universität Freiburg i. Br. Außer zahlreichen Experimentaluntersuchungen veröffentlichte er viele theoretische und kritische Abhandlungen. Nekrolog J. p. [2] **62**, 127.

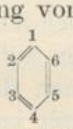
[5]) Ber. d. naturf. Ges. Freiburg 1867, 116.

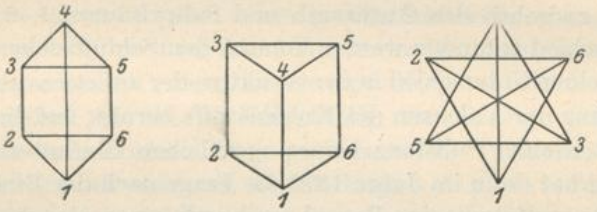
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0319-1 DFG

ist. Es würde sich hiernach die Möglichkeit zweier verschiedener Konstitutionen ergeben, wie die beiden Formeln:



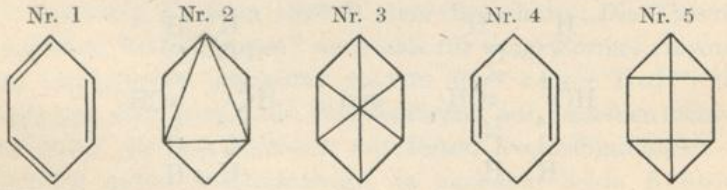
Von denselben bevorzugte er die erstere und nahm sie ausschließlich in seinen späteren Abhandlungen an. Sie wurde in der Folge daher als die Claussche oder als Diagonalformel bezeichnet.

Ladenburg[1]) hat dann 1869 darauf hingewiesen, daß nach Kekulés Hypothese die Stellung von $1 \cdot 2 = 1 \cdot 6$ und von $1 \cdot 3 = 1 \cdot 5$ ist, daß aber nach der Formel  „$1 \cdot 2$ und $1 \cdot 6$ ungleich sein müßten, während man über die Identität der Plätze 3 und 5 verschiedener Ansicht sein könne. „Jene beiden Proportionen werden aber durch andere Formeln erfüllt, die, soviel ich weiß, noch nicht vorgeschlagen wurden. In derselben wird angenommen, daß jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in direkter Beziehung steht



In der zweiten Mitteilung gab er an, daß er „nicht drei Formeln hat geben wollen, sondern nur eine einzige, die in verschiedenen Stellungen gezeichnet ist". Er bevorzugte später die als Prisma gezeichnete. Diese wurde daher Ladenburgsche oder Prismenformel genannt.

Kekulé sagte[2]) darauf in einer Beurteilung der von ihm und von anderen vorgeschlagenen Formeln:



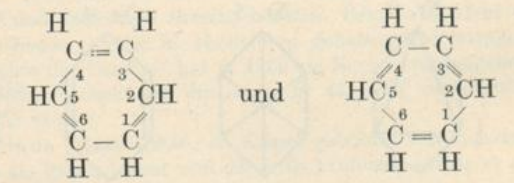
[1]) B. 2, 140 und 272 (1869).
[2]) B. 2, 362 (1869).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0320-2 DFG

„Der Hypothese 1 hatte ich den Vorzug gegeben; Claus hatte Nummer 3 und 5 diskutiert, entschied sich aber für 3; Nummer 5 wurde von Ladenburg nochmals vorgeschlagen. Wichelhaus empfahl Nummer 4, wie es Städeler vor ihm getan hatte. Ich bekenne zunächst, daß auch mir längere Zeit Nummer 3 besonders eingeleuchtet hat, und daß ich später, wenn auch von anderem Gesichtspunkt aus wie Ladenburg, in Nummer 5 viel Schönes fand. Dabei muß ich gleich weiter erklären, daß mir vorläufig die Hypothese 1 immer noch die wahrscheinlichste scheint. Sie erklärt ebenso einfach wie eine der anderen und wie mir scheint, eleganter und symmetrischer die Bildung des Benzols aus Acetylen und die Synthese des Mesitylens aus Aceton; sie zeigt mindestens ebenso schön, wenn nicht schöner wie andere, die Beziehungen zwischen Benzol, Naphtalin und Anthracen; und sie scheint mir namentlich die Bildung der aus dem Benzol entstehenden Additionsprodukte in befriedigenderer Weise zu deuten als die anderen. Die Gründe aber, die gegen die Hypothese vorgebracht worden sind, scheinen mir vorläufig nicht allzu gewichtig. Ich glaube, daß Ladenburg auf die mögliche oder wahrscheinliche Verschiedenheit 1 · 2 und 1 · 6 zu viel Wert legt."

Im Anschluß an Untersuchungen über zweifach-substituierte Benzole[1]) sprach sich V. Meyer zugunsten von Kekulés Hypothese aus, und sagte in betreff jenes Einwandes: „Man wird aus der Tatsache, daß zwischen den Anthranil- und Salicylsäuren 1 · 2 und 1 · 6 kein Unterschied gefunden werden konnte, den Schluß ziehen müssen, daß ein so feiner Unterschied in der Struktur, der auf etwas abweichender Verteilung der Valenzen des Kohlenstoffs beruht, auf die äußeren Eigenschaften einer Substanz keinen merklichen Einfluß ausübt."

Kekulé hat dann im Jahre 1872 die Frage nach der Bindung der sechs Kohlenstoffatome im Benzol nochmals einer eingehenden Erörterung unterzogen[2]). Ausgehend von der Ansicht, „die Atome müssen in den Systemen, die wir Moleküle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden", entwickelte er die Hypothese, die Wertigkeit beruhe auf der Anzahl der Stöße, die ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. Diese Hypothese führt ihn nun zu der Annahme, daß die beiden Formeln:

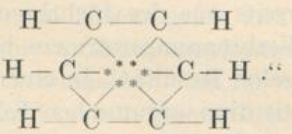


[1]) A. **156**, 295 (1870).
[2]) A. **162**, 77 (1872).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0321-8 DFG

nur Phasen der Atombewegung veranschaulichen. „Die gewöhnliche Benzolformel drückt nur die in einer Zeiteinheit erfolgenden Stöße, also die eine Phase aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen der 1·2 und 1·6 müßten notwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgeteilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, daß diese Verschiedenheit nur eine scheinbare aber keine wirkliche ist."

Genau zu gleicher Zeit suchte L. Meyer diese Frage durch folgende Ansicht zu lösen[1]): „Mit der von Kekulé gewählten Schablone nahezu identisch ist die Annahme ringförmiger Verkettung und je einer freien Affinität an jedem Atome.



Von dieser Formel sagte er: „Wir haben also in Übereinstimmung mit der Erfahrung drei verschiedene Substitutionsprodukte, in welchen zwei H ersetzt sind. Für die Kekulésche Schablone in ihrer ersten Gestalt ist dies nicht ganz richtig, da in dieser Betrachtung kein Unterschied gemacht ist zwischen einfacher und doppelter Bindung der C-Atome."

In dem letzten Kapitel seiner großen Abhandlung aus dem Jahre 1874 hat sich Körner im Anschluß an die Beobachtungen über „den lockernden Einfluß", den die Gruppe NO_2 auf die Vertretbarkeit von Chlor und von Br, J, $NH_2 \cdot OCH_3$ usw. ausübt, sich zugunsten der Clausschen Formel ausgesprochen. Die Tatsache, daß dieser lockernde Einfluß sich auf die Stellungen 1·2 (1·6) und 1·4 beschränkt und nicht erfolgt, wenn jene Gruppe sich in 1·3 (oder 1·5) befindet, sei, wie Körner entwickelt, nicht mit dem ursprünglichen Schema von Kekulé zu verstehen. Sie lasse sich aber nach der Clausschen Formel erklären, da in dieser die mit den Wasserstoffatomen 4, 2 und 6 verbundenen Kohlenstoffatome direkt mit dem Kohlenstoff, das den Wasserstoff 1 trägt, verbunden sind, während bei 3 und 5 dies nicht der Fall ist.

Ladenburg ist dann 1876 in einer Broschüre „Die Theorie der aromatischen Verbindungen" nochmals für seine Formel eingetreten. Diesen Darlegungen gegenüber machte aber van't Hoff[2]) darauf aufmerksam, daß gerade die Prismenformel auf dieselben Schwierigkeiten stößt, wie das Sechseck mit festen Doppelbindungen. „Die Möglichkeit zweier Orthoderivate, je nachdem beide Kohlenstoff-

[1]) Die moderne Theorie der Chemie, 2. Aufl. S. 183 (1872).
[2]) B. 9, 1881 (1876).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0322-4 DFG

atome im Sechseck durch eine doppelte oder einfache Bindung vereinigt sind, findet sich in der Prismenformel wieder.“ Nachdem er dies durch Zeichnungen dargelegt hat, gelangte er zu der Folgerung: „Wo nun durch eine bestimmte Auffassung der Doppelbindungen, wie schon Kekulé sie gab, wenigstens die Möglichkeit dargetan ist, im Sechseck die Schwierigkeit zu beseitigen, bleiben sie bloß der Ladenburgschen Formel anhaften. Somit ist die ursprüngliche Auffassung Kekulés nicht nur die einfachere, sondern auch die den Tatsachen am meisten gemäße Formel des Benzols.“

Im Jahre 1880 wurden auch die physikalischen Eigenschaften zur Beurteilung des Benzolproblems herangezogen, doch führten die Folgerungen, die einerseits aus der Lichtbrechung in Flüssigkeiten, anderseits aus den Verbrennungswärmen hergeleitet wurden, zu keinem übereinstimmenden Resultat. In einer umfangreichen Arbeit „Die chemische Konstitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen, das Licht fortzupflanzen“ hat Brühl[1]) gefunden, daß die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen einen wesentlichen und konstanten Einfluß auf den Refraktionskoeffizienten ausübt. Die von ihm ermittelten Zahlen entsprechen der Annahme, daß im Benzol die Kohlenstoffatome mittels drei einfachen und drei doppelten Bindungen untereinander im Zusammenhang stehen. Er kam daher zu der Folgerung, daß „die geniale Hypothese von Kekulé über die Konstitution des Benzols in der Tat die einzige ist, welche sowohl dem chemischen wie dem physikalischen Verhalten der aromatischen Verbindungen Rechnung trägt“.

Julius Thomsen hatte aus den Resultaten seiner thermochemischen Untersuchung die Folgerung gezogen, „daß bei der einfachen und der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome eine gleich große Energie entwickelt wird, daß aber bei der dreifachen Bindung die entwickelte Energie gleich Null anzusehen ist“. Nachdem er die Verbrennungswärme des Benzols bestimmt hatte, benutzte er den erhaltenen Wert zur Beurteilung der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs[2]) und kam zur Ansicht: „Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind durch neun einfache Bindungen mit einander verknüpft, und die bisherige Annahme einer Konstitution des Benzols mit drei einfachen und drei zweifachen Bindungen stimmt nicht mit der Erfahrung überein.“

In demselben Jahre ist auf Grund chemischer Beobachtungen Barth gleichfalls zu dieser letzteren Auffassung gelangt[3]). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin hatte er die

[1]) A. **200**, 228 (1880).
[2]) B. **13**, 1808 (1880).
[3]) M. **1**, 869 (1880).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0323-9 DFG

von Gruber 1879 aus Protocatechusäure dargestellte und als Carboxytartronsäure $C(OH)(CO_2H)_3$ angesehene Säure erhalten. Infolge seiner Beobachtung nahm nun Barth an, „daß im Benzol jedenfalls ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden sein muß und daß dies auch für die fünf anderen anzunehmen sei, und im Benzol also nicht drei doppelte und drei einfache Bindungen vorhanden sind; mit einem Wort, daß wir die Ringformel verlassen, und zur sogenannten Prismenformel oder einer anderen, dieselbe Bindung erfüllenden übergehen müssen."

Diese Schlußfolgerung veranlaßte zu Anfang der achtziger Jahre viele Chemiker, wie z. B. Beilstein in seinem Handbuch, R. Meyer in dem zweiten Band von Erlenmeyers Lehrbuch und Henniger im Dictionnaire de Chimie[1]), die Prismenformel als die den Tatsachen am besten entsprechende anzusehen. Da für die Carboxytartronsäure aber nur die Analyse des krystallwasserhaltigen Natronsalzes und die Beobachtung vorlag, daß dieses durch Erhitzen in tartronsaures Natron übergeht, so unternahm es Kekulé, jene Säure näher zu untersuchen[2]). Es ergab sich nun, daß dieselbe sich in Weinsäure überführen und auch aus der Nitroweinsäure darstellen läßt, daß sie also als Dioxyweinsäure

$$\begin{array}{l} C(OH)_2 - CO_2H \\ | \\ C(OH)_2 - CO_2H \end{array}$$

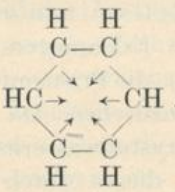
aufgefaßt werden muß. Jetzt sagte Kekulé: „So ist ihre Bildung aus Brenzcatechin kein Argument gegen die von mir ursprünglich ausgesprochene Ansicht über die Konstitution des Benzols", fügte aber hinzu: „Ich will damit nicht behaupten, die Erkenntnis der Konstitution der sogenannten Carboxytartronsäure beweise die Richtigkeit dieser Ansicht und das Irrtümliche der durch die Prismenformel ausgedrückten. — Dabei ist indes wohl kaum zu verkennen, daß sich die Bildung der Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin leichter erklären lasse, wenn man für das Benzol die Sechseckformel, als wenn man die Prismenfomel annimmt."

Drei Jahre später hat dann Baeyer gefunden, daß der Dioxyterephtalsäureäther bei der Reduktion Succinylobernsteinsäureäther liefert, in dem, entsprechend seiner Synthese aus Bernsteinsäureäther, die Carboxyle und Hydroxyle in Parastellung stehen und daraus die Folgerung gezogen[3]): „Die Prismenformel ist demnach unhaltbar." Von da an ist sie kaum mehr bei den Erörterungen über die Konstitution des Benzols berücksichtigt worden, dagegen kam es jetzt zur Aufstellung der zentrischen Formel.

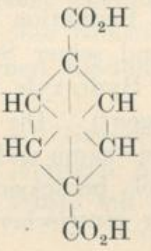
[1]) Supplement I, 210.
[2]) A. **221**, 230 (1883).
[3]) B. **19**, 1801 (1886).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0324-5 DFG

Bezugnehmend auf die Einwürfe, die gegen Kekulés Ansicht gemacht wurden, suchte Armstrong eine einwandfreie Formel aufzustellen und entwickelte diese folgendermaßen[1]: „I venture to think that a symbol free from all objections may be based on the assumption that of the twenty-four affinities of the six carbon-atoms twelve are engaged in the formation of the six-carbon ring and six retaining the six hydrogen-atoms; while the remaining six react upon each other, acting towards a centre as it were, so that the affinity may be said to be uniformly and symmetrically distributed. I would, in fact, make use of he following symbol:



Baeyer, der zu derselben Zeit seine Untersuchungen über die Konstitution des Benzols begonnen hatte, war durch das Studium der Hydroterephtaläuren zu der Ansicht gelangt[2], „daß die Terephtalsäure eine Konstitution besitzt, welche durch keine der bisherigen Theorien erklärt wird. — Stellt man sich vor, daß die sechs Valenzen im gewöhnlichen Sinne in Freiheit sind, so kommt man allerdings zu einer unzulässigen Formel, da ein solcher Körper jedenfalls äußerst reakionsfähig sein müßte. Nimmt man aber an, daß die sechs Kohlenstoffatome sich infolge der Anziehung der freien Valenzen so um die durch die Seiten des Sechsecks gebildeten Achsen drehen, daß ihre Richtung nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt, so liegen diese sechs Angriffspunkte im Innern des Ringes in völlig symmetrischer Lage und können sich dort so gegenseitig paralysieren, daß sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, was identisch mit dem Ausdruck ist: Der Kohlenstoff im Benzol ist dreiwertig". Dieser Ansicht nach erteilte Baeyer der Terephtalsäure die Formel:



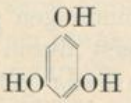
[1]) Soc. **51**, 264 (1887).
[2]) A. **245**, 120 und 122 (1888).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0325-1 DFG

und die entsprechende Formel des Benzols bezeichnete er als „Zentrische Formel des Benzols".

Baeyer, der bei Abfassung seiner Abhandlung es übersehen hatte, daß L. Meyer eine in der Form mit der zentrischen übereinstimmende Benzolformel aufgestellt hatte, übersandte nachträglich eine Anmerkung[1]), die durch ein Versehen statt in Band 245 erst in A. 246, 382 abgedruckt ist und in der er folgendes angab: „L. Meyer hat die freien Affinitäten in der Richtung nach dem Mittelpunkt gezeichnet, ohne diesem Umstand eine besondere Bedeutung beizulegen."

Als nun Baeyer im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über die Konstitution des Benzols für das Phloroglucin zu der Formel



gelangte, nahm er an, daß es auch Verbindungen gibt, in denen die Kekulésche Benzolformel anzunehmen ist. In seiner Rede bei der Benzolfeier sagte er daher[2]): „Wir haben die Überzeugung gewonnen, daß das Verhalten des Benzols in seinen verschiedenen Verbindungen teils der Kekuléschen teils der zentrischen Formel entspricht." Zwei Jahre später änderte er diese Ansicht in der Art, daß er auf Grund neuer Beobachtungen, die Claussche Formel an Stelle der zentrischen bevorzugte und erklärte dies durch folgenden, für seine Methode des Forschens charakteristischen Satz[3]): „Die Aufgabe, welche ich mir bei Beginn dieser Untersuchungen gestellt habe, war, auf experimentellem Gebiet die Konstitution des Benzols zu ermitteln, und nicht, die Richtigkeit irgendeiner Hypothese durch das Experiment nachzuweisen." Wenn es ihm nicht gelungen ist, das Benzolproblem endgültig zu lösen, so hat er durch die Inangriffnahme jener Arbeiten die organische Chemie in außerordentlich wichtiger Weise gefördert und bereichert. Sie wurden zum Ausgangspunkt seiner klassischen Untersuchungen über hydroaromatische Verbindungen.

Hier darf wohl des Zusammenhanges wegen noch darauf hingewiesen werden, daß im Laufe der neunziger Jahre in höherem Maße eine Rückkehr zur alten Kekuléschen Formel erfolgte. Während zum Beispiel am Anfang der achtziger Jahre, wie oben erwähnt, im Dictionnaire de Chimie die Prismenformel bevorzugt wurde, sprach sich Friedel[4]) ein Jahrzehnt später in einem Artikel, in dem er sehr eingehend diese Frage behandelte, sich zugunsten der Kekuléschen

[1]) A. **245**, 120 und 122 (1888).
[2]) B. **23**, 1286 (1890).
[3]) A. **269**, 176 (1892).
[4]) Dict. de Chimie, zweiter Supplementband I, 451.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0326-7 DFG

Ansicht aus. „Il nous semble que toutes ces considérations justifient l'emploi qui est fait dans cet ouvrage de la formule de M. Kekulé pour le benzène et de celle de M. Erlenmeyer pour le naphtalène." Aber auch in der neuesten Zeit ist in betreff der Frage, welche der Benzolformeln am besten den Tatsachen entspricht, noch keine vollkommene Übereinstimmung erreicht worden. Näher hierauf einzugehen muß dem zweiten Band dieser Geschichte vorbehalten bleiben.

Zweiundfünfzigstes Kapitel.

Benzolderivate mit ungesättigten Seitenketten.

Daß es aromatische Verbindungen gibt, die ungesättigte Seitenketten enthalten, wurde zuerst durch das Studium der Zimtsäure nachgewiesen. Nachdem Chiozza gefunden hatte, daß die Zimtsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoe- und Essigsäure gespalten wird, sagte er[1]: „L'acide cinnamique présente avec l'acide benzoïque les mêmes rapports que l'acide angélique avec l'acide propionique." Rochleder stellte dann für die Zimtsäure eine Formel mit zwei Lücken auf, die nach unserer Schreibweise der folgenden entspricht:

$$C_6H_5 - C - CH_2 \cdot CO_2H\,.$$

Daß sich die Zimtsäure mit zwei Atomen Wasserstoff und gleichfalls durch Addition mit zwei Atomen Brom verbindet, wurde von Erlenmeyer und Alexejew und von A. Schmidt gefunden. Nachdem Kekulé seine Benzoltheorie veröffentlicht hatte, machte Erlenmeyer[2]) alle die Atomgruppierungen, die für die Zimtsäure als möglich erscheinen, zum Gegenstand einer Besprechung und entschied sich für die folgende:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO_2H\,.$$

Auch sprach er die Vermutung aus, daß der aus Zimtsäure durch Abspalten von Kohlensäure erhaltene Kohlenwasserstoff C_8H_8 Phenyläthylen

$$C_6H_5 - CH = CH_2$$

sei. Gerhardt und Cahours, die denselben 1841 aus Zimtsäure durch Erhitzen mit Ätzbaryt erhalten hatten, nannten ihn cinnamène. Spätere Versuche[3]) machten es wahrscheinlich, daß er mit dem im flüssigen Styrax vorkommenden Styrol identisch ist. Von da an bürgerte sich letzterer Namen ein.

[1]) A. ch. [3] **39**, 435 (1853).
[2]) A. **137**, 351 (1866).
[3]) Blyth und Hofmann A. **53**, 289 (1845).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0327-3 DFG

Glaser, der im Laufe der sechziger Jahre umfangreiche Untersuchungen über Derivate der Zimtsäure ausgeführt hatte, bevorzugte anfangs eine Zimtsäureformel, in der ein Kohlenstoffatom mit zwei freien Valenzen vorhanden ist, nahm aber, nachdem er die Phenylpropiolsäure $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ und das Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ entdeckt hatte[1]), die Erlenmeyersche Ansicht an.

Unter den aromatischen Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette ist auch das Cumarin als Ausgangspunkt interessanter Arbeiten zu erwähnen. Aus dieser zuerst in den Tonkabohnen und dann auch im Waldmeister aufgefundenen, wohlriechenden Substanz hatte Delalande 1842 durch Kochen mit Alkalien eine neue Säure, acide cumarique, und dann bei stärkerer Einwirkung Salicylsäure erhalten. Chiozza hat dann in der oben erwähnten Abhandlung angegeben, daß das Zerfallen der Cumarsäure in Salicylsäure und Essigsäure ganz dem der Zimtsäure entspreche. Als nun Perkin in der Absicht, den Salicylaldehyd zu acetylieren, dessen Natriumverbindung mit Essigsäureanhydrid erhitzte, erhielt er Cumarin[2]). Da er annahm, bei dieser Synthese bilde sich zuerst Acetylsalicylaldehyd und dann durch Wasserabspaltung Cumarin, stellte er folgende Gleichung auf:

$$\left.\begin{matrix}\begin{pmatrix}CO\,,\ H\\ C_6H_4\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}CO\\ CH_3\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}O - H_2O = \left.\begin{matrix}\begin{pmatrix}CO\\ C_6H_3\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}CO\\ CH_3\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}O\,.$$

Acetosalicylwasserstoff — Cumarin

Fittig, der in einer Abhandlung[3]) „Über die Konstitution des Cumarins, der Cumarsäure und der Melilotsäure" auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Formeln hinwies, erklärte den Vorgang durch die Annahme, „daß die von Perkin entdeckte Reaktion in derselben Weise verläuft, wie die von Bertagnini bei der künstlichen Darstellung der Zimtsäure aus Bittermandelöl und Acetylchlorid. Er nahm daher an, daß sich zuerst Cumarsäure $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ CH = CH \cdot CO_2H\end{matrix}\right.$ und daraus das Cumarin $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\text{———}\\ CH = CH \cdot CO\end{matrix}\right.$ durch Wasserabspaltung bilde.

Perkin gelang es einige Jahre nachher, sein Verfahren zu verbessern und zu einer allgemeinen Darstellungsmethode zu erweitern. Er zeigte, daß es zweckmäßig ist, den Salicylaldehyd mit einem Gemenge von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen und daß man in analoger Weise auch Zimtsäure und andere ungesättigte

[1]) Z. **11**, 138 (1868).
[2]) Soc. [2] **6**, 53 (1868).
[3]) Z. **11**, 595 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0328-8 DFG

aromatische Säuren vorteilhaft darzustellen kann[1]). Dieses von da an als Perkinsche Reaktion bezeichnete Verfahren ist außerordentlich fruchtbar geworden. Über den Verlauf derselben haben sich die Ansichten aber erst allmählich geklärt. Perkin nahm an, daß bei seiner Methode, die er 1877 ausführlich beschrieben hat[2]), das Anhydrid mit den Aldehyden in Reaktion tritt und daß das Natriumacetat nur die Wasserabspaltung fördere und veranschaulichte durch folgende Gleichung den Reaktionsverlauf:

$$2\,C_6H_5\cdot COH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!> = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH = CH \\ C_5H_5\cdot CH = CH \end{matrix}\!\!> O + 2\,H_2O\,.$$

Durch Einwirkung des Wassers gehe dann das so gebildete Anhydrid in Zimtsäure über.

Für die aus Bittermandelöl und den Anhydriden von Propionsäure und Buttersäure sowie deren Natriumsalzen erhaltenen Säuren stellte er daher folgende Formeln auf:

Phenylcrotonsäure $C_6H_5\cdot CH = CH - CH_2\cdot CO_2H$
Phenylangelicasäure $C_6H_5\cdot CH = CH - CH_2 - CH_2 - CO_2H$.

Mit diesen stand aber die Markownikowsche Regel[3]), nach der in Säuren, wie Propionsäure, Buttersäure usw., die dem Carboxyl benachbarten Wasserstoffatome am leichtesten vertreten werden, nicht in Übereinstimmung. Gabriel und Michael, die hierauf aufmerksam machten, erklärten daher es wahrscheinlicher, daß bei der Perkinschen Reaktion der Aldehydrest in α-Stellung eintrete[4]). Hiermit übereinstimmend hat Fittig für obige Säuren folgende Formeln[5]) aufgestellt:

$$C_6H_5 - CH = C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CO\cdot OH \end{matrix}, \qquad C_6H_5 - CH = C\!<\!\begin{matrix} CH_2 - CH_3 \\ CO\cdot OH \end{matrix}.$$

Phenylcrotonsäure Phenylangelicasäure

Daß diese Annahme richtig ist, wurde im Jahre 1880 für die Phenylangelicasäure durch Baeyer und Jackson[6]) und für die Phenylcrotonsäure durch Bischoff[7]) experimentell bewiesen.

Auch wurde zu derselben Zeit die Frage gelöst, ob bei der Reaktion von Perkin das Anhydrid oder die im Natriumsalz enthaltene Säure mit dem Aldehyd sich verbindet. Oglialoro[8]) hatte schon in den

[1]) B. **8**, 1599 (1875).
[2]) Soc. **31**, 388 (1877).
[3]) Markownikow war zu dieser Regel bei Besprechung des Einflusses, den der Sauerstoff auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt, gelangt. A. **146**, 348 (1868).
[4]) B. **11**, 1016 (1878).
[5]) A. **195**, 172 (1879).
[6]) B. **13**, 115 (1880).
[7]) A. **204**, 188 (1880).
[8]) G. **8**, 429 (1878); **9**, 428 und 533 (1879).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0329-7 DFG

Jahren 1878 und 1879 mitgeteilt, daß bei Einwirkung von phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf Bittermandelöl, Salicylaldehyd oder Anisaldehyd nicht Zimtsäure, und deren Derivate, sondern Phenylzimtsäure, Phenylcumarin und Methoxyphenylzimtsäuren entstehen. Fittig, der sich gleichfalls mit dem Studium dieser Vorgänge beschäftigte, gelangte 1881 bei seinen umfangreichen Untersuchungen über ungesättigte Säuren und Lactone zu folgenden Sätzen[1]):

„1. Daß die Kondensation nicht, wie von Perkin und seitdem allgemein angenommen wird, zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, sondern zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt und das Anhydrid nur die Rolle des wasserentziehenden Agens spielt.

2. Daß bei diesen Reaktionen nicht gleich Wasserabspaltung, sondern zunächst eine Kondensation nach Art der Würtzschen Aldolbildung stattfindet.“ In den darauf folgenden Jahren teilte er die experimentellen Beweise mit, die diese Sätze rechtfertigen.

Als bei Beginn der technischen Gewinnung des künstlichen Indigos die Zimtsäure als Ausgangsmaterial diente, fand H. Caro[2]), daß man diese Säure auch direkt aus Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ durch Erhitzen mit Natriumacetat darstellen kann und der Umweg über Benzaldehyd nicht nötig ist, um die Zimtsäure synthetisch aus Toluol zu erhalten. Damals kam auch die Beobachtung von Glaser, daß man von der Zimtsäurereihe zu der Phenylpropiolsäurereihe gelangen kann, zu wichtiger wissenschaftlicher und technischer Anwendung, worauf im Kapitel über Indigo zurückzukommen ist.

Dreiundfünfzigstes Kapitel.

Die Additionsprodukte aromatischer Verbindungen.

Wie Mitscherlich gefunden hatte, verbinden sich Chlor und Brom mit Benzol, ohne daß Wasserstoff austritt. Es wurden daher für die so entstandenen Verbindungen Konstitutionsformeln aufgestellt, die den Ansichten über das Öl der holländischen Chemiker entsprachen. Gerhardt bezeichnete das Mitscherlichsche Chlorbenzin als trichlorure de benzine $= C_6H_6 + 3\,Cl_2$, Kolbe dagegen als Dichlorphenylchlorür-Trichlorwasserstoff: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl \cdot 3\,HCl$. Kekulé hat bei Aufstellung seiner Benzoltheorie diese Verbindung nicht in Betracht gezogen und es in seinem Lehrbuch noch unentschieden gelassen, ob das Chlorderivat $C_6H_6Cl_6$ als eine Molekularverbindung oder als das Chlorid eines sechsatomigen Radikals anzusehen sei.

[1]) B. **14**, 1824 (1881) und A. **216**, 115 (1882).
[2]) D. R. Patent vom 14. Aug. 1880.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0330-8 DFG

Die Additionsprodukte aus der Benzolreihe erlangten erst größere Bedeutung, als die hydroaromatischen Verbindungen entdeckt und genauer untersucht wurden. Die älteste Beobachtung in dieser Beziehung rührt von Kolbe her, der 1861 angab[1]), daß aus Benzoesäure beim Behandeln mit Natriumamalgam neben Bittermandelöl eine ölige Säure entsteht, deren Untersuchung er W. Herrmann[2]) überließ. Dieser stellte fest, daß diese Säure, der er den Namen Benzoleinsäure gab, die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_4$ (C = 6 und O = 8) besitzt. Er betrachtete sie als ein intermediäres Glied zwischen Benzoesäure und Önanthylsäure. Graebe hat dann, entsprechend älteren und eigenen Beobachtungen, darauf hingewiesen, daß die Chinasäure[3]) wie die Benzoleïnsäure und das Mitscherlichsche Benzolchlorür eine besondere Klasse der aromatischen Verbindungen bilden und nicht zu den Fettkörpern gehören.

Es war dann wesentlich das Studium der Reduktionsprodukte von Phtalsäure und Mellitsäure, wodurch die Erkenntnis dieser Körperklasse gefördert wurde. Über die Inangriffnahme dieser Untersuchungen hat Baeyer später folgendes veröffentlicht[4]): „Als Kekulé im Jahre 1865 seine Benzolformel entwickelt hatte, kam ich auf den Gedanken, die Richtigkeit derselben zu prüfen. Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß Natriumamalgam auf Phtalsäure schon in der Kälte einwirkt, gab ich dieses Thema dem Praktikanten Born zu weiterer Bearbeitung, der aber damit nicht zustande kam. Anderweitig hinreichend beschäftigt, bat ich Graebe, der durch seine Studien über Chinasäure Interesse für die hydroaromatischen Körper gewonnen hatte, die Sache in die Hand zu nehmen, so entstand die Abhandlung von Graebe und Born über Hydrophtalsäure. Noch in demselben Jahre erschien Dr. Scheibler in meinem Laboratorium und brachte eine kleine Schachtel mit Honigsteinkrystallen zur Untersuchung. Da Wöhler für die Mellitsäure die Formel $C_4H_2O_4$ aufgestellt hatte, erwartete ich bei der Destillation derselben mit Kalk Acetylen zu bekommen, erhielt aber Benzol und erkannte sie als Benzolhexacarbonsäure. Bei dem Abbau leistete mir die Reduktion mit Natriumamalgam treffliche Dienste und ich war imstande, die Konstitution aller als Abbauprodukte erhaltenen mehrbasischen Säuren festzustellen. Dagegen habe ich bei der Diskussion des Grundes der Isomerie der beiden Formen der Hexahydromellitsäure die Cistransisomerie nicht erkannt.“ Baeyer hat seine erste kurze Mitteilung über Mellitsäure 1867 in den Annalen[5]) veröffentlicht.

[1]) A. **118**, 122 (1861).
[2]) A. **132**, 75 (1864).
[3]) A. **138**, 197 (1866).
[4]) Gesammelte Werke XXXII.
[5]) A. **141**, 171 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0331-4 DFG

In demselben Jahre teilten Graebe und Born[1]) mit, daß bei der Reduktion die Phtalsäure sich mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet und eine zweibasische Säure bildet, die sie Hydrophtalsäure nannten. Die Untersuchung derselben ergab, daß sie sich mit Leichtigkeit wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandelt. Bei Einwirkung der verschiedenartigsten Reagenzien wird Benzol, Benzoesäure oder Phtalsäure gebildet. Graebe gelangte dadurch zur Ansicht, daß in der Hydrophtalsäure die ringförmige Bindung der sechs Kohlenstoffatome erhalten geblieben sei. Da er nun feststellte, daß unter denselben Bedingungen Benzoesäure, Salicylsäure und Methylsalicylsäure durch Natriumamalgam nur schwierig hydriert werden, so nahm er an, daß die leichte Reduzierbarkeit der Phtalsäure durch das Vorhandensein zweier Carboxyle in Orthostellung bedingt sei und der Hydrophtalsäure vermutlich folgende Formel zukommt:

$$CH = CH - CH = CH - CH(CO_2H) - CH(CO_2H).$$

In einer Abhandlung[2]) „Über die sogenannten Additionsprodukte" hat er dann darauf hingewiesen, daß alle dieser Gruppe angehörigen Substanzen als Derivate dreier Kohlenwasserstoffe C_6H_8, C_6H_{10} und C_6H_{12} anzusehen sind, deren Kohlenstoffatome ringförmig miteinander in Verbindung stehen. Für die Chinasäure als ein Derivat des Hexahydrobenzols stellte er die Formel $C_6H_7(OH)_4 \cdot CO_2H$ auf.

Im Anschluß an seine vorläufige Mitteilung, in der er schon angab, daß sich Mellitsäure mit sechs Atomen Wasserstoff verbindet, veröffentlichte Baeyer in den Jahren 1870 und 1873 seine beiden ausführlichen Abhandlungen über diese Säure[3]). Durch Reduzieren und darauf folgendes Behandeln mit Schwefelsäure entdeckte er zwei neue Tetracarbonsäuren des Benzols und zwei neue dreibasische Säuren. Dann wies er nach, daß auch die von Erdmann erhaltene Pyromellitsäure zu jenen vierbasischen Säuren gehört. So konnte er in der zweiten Abhandlung angeben: „Mit Ausnahme der fünfbasischen Säure sind jetzt alle Carbonsäuren des Benzols, welche nach Kekulés Theorie möglich sind, dargestellt." Versuche, durch vorsichtigen Abbau der Hydromellitsäure zur fünfbasischen Säure zu gelangen, zeigten, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, sie zu erhalten. Dieselbe wurde 1884 von Friedel und Crafts durch Oxydation von Pentamethylbenzol dargestellt.

[1]) A. **142**, 330 (1867).
[2]) A. **146**, 66 (1868).
[3]) A. Suppl. **7**, 1 (1870) und A. **166**, 233 (1873).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0332-9 DFG

Da Baeyer fand, daß die drei Benzoltetracarbonsäuren bei der Reduktion in Tetrahydrosäuren übergehen, so machte er darauf aufmerksam, daß bei den Benzolpolycarbonsäuren die Anzahl der aufgenommenen Wasserstoffatome der Zahl der Carboxyle entspricht. Auf indirektem Wege, durch Abbau der Hydromellitsäure, erhielt er jedoch die Tetrahydro- und die Hexahydrophtalsäure. Beim Erhitzen der Hydromellitsäure mit Salzsäure auf 180° beobachtete er die Umwandlung in eine isomere Säure[1]). Später hat sich aus der Aufstellung der Stereochemie ergeben, daß hier, wie im vierundsechzigsten Kapitel besprochen ist, ein Fall von Cistransisomerie vorliegt. Es war dies das erste Beispiel einer derartigen Isomerie bei einer ringförmigen Verbindung.

Alle die in diesem Kapitel besprochenen Reduktionen waren, wie früher die von Malein- und Fumarsäure, mittels Natriumamalgam erhalten worden. Im Laufe der sechziger Jahre ist als zweites Hydrierungsmittel die Jodwasserstoffsäure, deren reduzierende Wirkung vorher nur benutzt wurde, um organischen Verbindungen Sauerstoff zu entziehen, in Anwendung gekommen. Berthelot hatte als erster 1867 gezeigt, daß man mit Hilfe dieser Säure ungesättigte in gesättigte Verbindungen überführen kann, wie Äthylen und Acetylen in Äthan und Jodallyl in Propan. Nach diesem Verfahren, das er als Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques[2]) beschrieb, hat er die verschiedenartigsten Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper bis zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert, und dann angegeben, daß auch die aromatischen Verbindungen sich in diese überführen lassen. Durch längeres Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 275—280° erhielt er aus Benzol, Phenol und anderen Benzolderivaten einen bei 69° siedenden Kohlenwasserstoff, von dem er annahm, daß er mit Hexan identisch sei. Ferner gab er an, daß auf gleiche Weise aus Toluol, Benzoesäure usw. Heptan entstehe und sich auch kohlenstoffreichere Substanzen, wie Naphtalin, Anthracen, Terpene usw., in Glieder der Grubengasreihe von der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen verwandeln lassen. Spätere Versuche zeigten freilich, daß die Reduktion nicht so weit geht. Berthelots Mitteilungen hatten aber zum ersten Male gezeigt, daß sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff verbinden lassen.

Baeyer, dem es in Anbetracht seiner Beobachtungen über das Verhalten der aromatischen Säuren gegen Natriumalmagam unwahrscheinlich erschien, daß durch Jodwasserstoff die aromatischen Kohlenwasserstoffe in die Grubengasreihe übergehen, unternahm es daher,

[1]) B. **1**, 119 (1868).
[2]) C. r. **64**, 760 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0333-5 DFG

nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen, wählte aber an Stelle von Jodwasserstoff als Reduktionsmittel Jodphosphonium, um das Freiwerden von Jod zu vermeiden[1]). Aus seinen Versuchen ergab sich, daß Benzol beim Erhitzen von Jodphosphonium selbst bei 350° nicht angegriffen wird, Toluol sich aber mit zwei, Xylol mit vier und Mesitylen sich mit sechs Atomen Wasserstoff verbindet. Aus Naphtalin erhielt er Tetrahydronaphtalin, das sich, wie Graebe angab[2]), bequemer mittels Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und rotem Phosphor durch Erhitzen auf 220° darstellen läßt. Daß Benzol, Toluol, Xylol und Cumol, auch wenn man genau nach Berthelots Vorschrift arbeitet, sich nicht in die Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe überführen lassen, hat Wreden[3]) nachgewiesen. Jene aromatischen Kohlenwasserstoffe hatten sich niemals mit mehr als sechs Atomen Wasserstoff verbunden.

Eine neue Epoche des Studiums aromatischer Hydroverbindungen begann kurz nach Mitte der achtziger Jahre. Zwei Jahrzehnte nach Aufstellung der Theorie der aromatischen Verbindungen hatte es Baeyer von neuem unternommen, zu ermitteln, ob im Benzol Doppelbindungen der Kohlenstoffatome vorkommen. Im Jahre 1886 publizierte er die erste jener mustergültigen Abhandlungen, durch die er die Chemie der hydroaromatischen Verbindungen außerordentlich bereicherte und die Konstitution derselben ermittelte. Diese vortrefflichen Arbeiten, sowie auch diejenigen der zu derselben Zeit begonnenen ausgezeichneten Untersuchungen Wallachs über Terpene gehören einer späteren Periode an, die erst im zweiten Band dieser Geschichte zu besprechen ist.

Ebenso kann hier nur auf die Anfänge der Arbeiten hingewiesen werden, durch die zuerst nachgewiesen wurde, daß außer der Gruppe des Hexahydrobenzols auch kohlenstoffärmere Verbindungen existieren, die als ringförmige Polymethylenverbindungen anzusehen sind. Im Jahre 1882 entdeckte A. Freund das Trimethylen und 1883 erschien die erste der Abhandlungen von W. H. Perkin (junior) über Carbonsäuren von Tri- und Tetramethylen, die er dann ausführlich zugleich mit den von ihm entdeckten Pentamethylenverbindungen unter dem Titel „On the Synthetical Formations of Closed Carbon-chains" beschrieben hat.

[1]) A. **155**, 266 (1870).
[2]) B. **5**, 678 (1872).
[3]) A. **187**, 163 (1877).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0334-1 DFG

Vierundfünfzigstes Kapitel.

Untersuchungen über Indigo.

Ein Vierteljahrhundert nach der Entdeckung des Isatins, hat Baeyer dasselbe zum Ausgangspunkt von Untersuchungen gemacht, die zu den hervorragendsten gehören, die wir auf dem Gebiet der organischen Chemie besitzen. Es gelang ihm, die Muttersubstanz und wichtige Umwandlungsprodukte des Indigos zu entdecken, diesen Farbstoff synthetisch darzustellen und durch seine Arbeiten die Fabrikation des künstlichen Indigos zu begründen. In einem Vortrag „zur Geschichte der Indigo-Synthese", hat er über die Veranlassung zur Inangriffnahme dieser Untersuchungen folgendes mitgeteilt[1]: „Als ich mich eines Tages mit den Eigenschaften des Isatins beschäftigte, fiel mir die große Ähnlichkeit mit dem Alloxan auf." Nachdem er dann darauf hingewiesen, daß die Versuche, das Isatins zu reduzieren, nur zu komplizierten Produkte geführt hatten, sagte er: „Indessen stand zu hoffen, daß die leitenden Gedanken, welche mich durch das uferlose Meer komplizierter Harnsäurederivate zu dem Malonylharnstoff geführt, auch bei dem Isatin gute Dienste leisten würden."

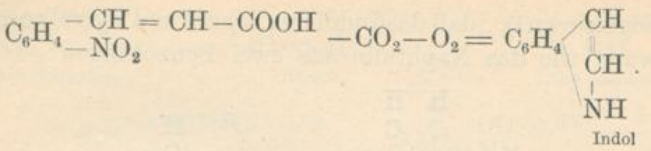
Er unternahm es daher, in Gemeinschaft mit C. A. Knop[2], die Reduktion des Isatins zu studieren, was zur Entdeckung zweier neuer Körper $C_8H_7NO_2$ und C_8H_7NO führte, die sie als Hydroxylderivate einer hypothetischen Verbindung, des Indols C_8H_7N, ansahen. Die erstere bezeichneten sie als Dioxindol, die andere als Oxindol. Nachdem Baeyer eine neue Methode aufgefunden hatte, um schwer reduzierbaren Substanzen, wie Phenol, durch Erhitzen mit Zinkstaub den Sauerstoff zu entziehen, gelang es ihm, das Indol aus Oxindol zu erhalten[3]. Auf diese Weise entdeckte er die Muttersubstanz der Indigogruppe.

Drei Jahre später erhielten Baeyer und Emmerling[4] das Indol auch auf synthetischem Wege, wobei sie von der Überlegung ausgingen, daß, um dies zu verwirklichen, „man in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und beide miteinander verbinden muß". Durch Zusammenschmelzen von Nitrozimtsäure mit Kalihydrat und etwas Eisen gelang es ihnen, die Synthese des Indols zu verwirklichen. Bildung und Konstitution veranschaulichten sie durch die Gleichung:

---

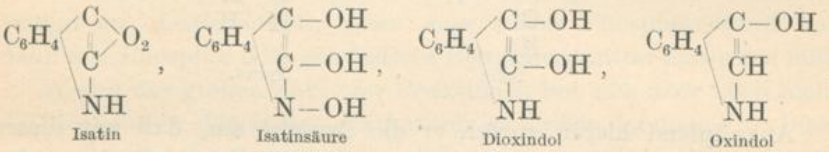
[1]) B. **33**, Sonderheft LI (1890).
[2]) A. **140**, 1 (1866).
[3]) A. **140**, 295 (1866).
[4]) B. **2**, 679 (1869).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0335-7 DFG



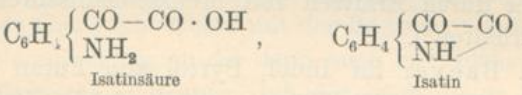
Indol

Zugleich stellten sie für Isatin und seine Umwandlungsprodukte folgende Formeln auf:



Isatin Isatinsäure Dioxindol Oxindol

Gegen diese Auffassung erhob Kekulé den Einwand[1]): „Die von Baeyer ausgesprochene Ansicht, die Isatinsäure sei Trioxindol, hat wenig Wahrscheinlichkeit. Da zur schrittweisen Reduktion der Isatinsäure drei verschiedene Reduktionsmittel angewandt werden müssen, so liegt die Vermutung nahe, die Isatinsäure enthalte drei in verschiedener Weise verbundene Sauerstoffatome.“ Kekulé nahm daher als wahrscheinlich an, dieselbe sei ein Aminoderivat der damals noch unbekannten Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ und das Isatin dem Carbostyryl, dem Hydrocarbostyryl usw. vergleichbar:



Isatinsäure Isatin

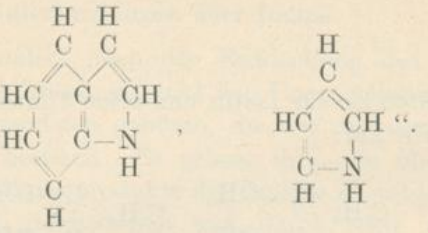
In betreff von Dioxindol und Oxindol sagte er, ihre Konstitution lasse verschiedene Deutung zu. „Der erstere Körper ist vielleicht ein Aldehyd; beim Oxindol hat wohl schon direktere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden. Wird endlich Indol erzeugt, so geht die Kohlenstoffbindung noch weiter; das Indol erscheint als Amidoderivat des von Glaser entdeckten Acetenylbenzols, und zwar als $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C \equiv CH \\ NH_2 \end{matrix} \right.$“; doch sei „durch neue Versuche festzustellen, ob diese Formeln wirklich die Konstitution der in Rede stehenden Körper ausdrücken“. Spätere Untersuchungen zeigten dann die Richtigkeit der Kekuléschen Ansicht für Isatinsäure und Isatin. Für das Indol war dies aber nicht der Fall; die von Baeyer und Emmerling aufgestellte Formel hat sich dauernd als zutreffend bewiesen.

Nachdem V. Meyer nachgewiesen hatte, daß die Salicylsäure der 1, 2-Reihe angehört, hat Baeyer jene Formel weiter aufgelöst und

[1]) B. 2, 748 (1869).

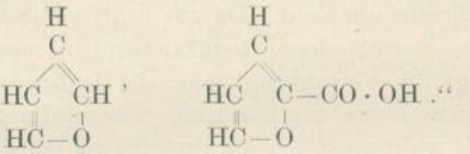
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0336-2 DFG

darauf hingewiesen[1]), „daß das Indol aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, wie das Naphtalin aus zwei Benzolringen:



Indol Pyrrol.

Anknüpfend hieran sprach er die Ansicht aus, daß mit dieser Formel für Pyrrol, sich auch „die sauerstoffhaltigen Derivate der Brenzschleimsäure leicht in Einklang bringen lassen, wenn man die Gruppe NH durch O ersetzt:



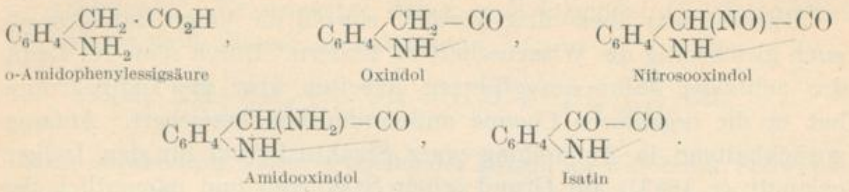
Tetraphenol Limprichts[2]) Brenzschleimsäure

Das später Furan genannte Tetraphenol hatte Limpricht einige Monate vorher durch Erhitzen von brenzschleimsaurem Baryt mit Natronkalk erhalten[2]).

Diese von Baeyer für Indol, Pyrrol und Furan aufgestellten Formeln sowie diejenige, die Körner zu der gleichen Zeit für Pyridin vorschlug, wurden die Musterbeispiele für die später als heterocyclische Verbindungen bezeichneten Substanzen. In derselben Abhandlung, in der Baeyer diese Ansichten entwickelte, teilte er auch die in Gemeinschaft mit Emmerling aufgefundene Tatsache mit, daß sich das Isatin durch Erwärmen mit phosphorhaltigem Phosphorchlorür in Indigo zurückverwandeln läßt. Diese Beobachtung war der erste Schritt zur Synthese des Indigos, die er acht Jahre später, als er seine Untersuchungen über das Isatin wieder aufnahm, zu einer vollständigen machte, indem er die Phenylessigsäure in Isatin überführte und so das Problem der künstlichen Darstellung des Indigos löste[3]). Aus der o-Nitrophenylessigsäure erhielt er durch Reduktion Oxindol und aus diesem das Isatin. Kekulés Formel für letzteres adoptierend, veranschaulichte Baeyer jetzt durch folgende Formeln den Übergang von obiger Nitrosäure in Isatin:

[1]) B. **3**, 517 (1870).
[2]) B. **3**, 90 (1870).
[3]) B. **11**, 582, 1228, 1296 (1878).

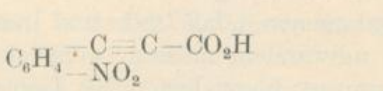
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0337-8 DFG



o-Amidophenylessigsäure, Oxindol, Nitrosooxindol, Amidooxindol, Isatin

Er zeigte dann, daß man einfacher und glatter als früher den Indigo aus Isatin erhält, wenn man zuerst Phosphorchlorid und dann erst Phosphor oder ein anderes Reduktionsmittel einwirken läßt.

Wegen der großen Zahl von Reaktionen bot sich aber noch nicht die Möglichkeit, den Indigo synthetisch im großen darzustellen. Diese erfolgte erst, als Baeyer zwei Jahre[1]) später die o-Nitrophenylpropiolsäure



entdeckte.

Wie Baeyer in seinem Patent vom 19. März 1880 und dann im Dezember desselben Jahres durch seine Mitteilung an die Berichte[1]) angab, scheidet sich aus den Lösungen dieser Säure in verdünnten wässerigen Alkalien beim Erwärmen mit Trauben- oder Milchzucker der Indigo in Form feiner blauer Nädelchen aus. Nachdem er diese Beobachtungen gemacht hatte, wandte er sich wegen deren technischen Verwertung an Caro und schloß mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik eine Vereinbarung, in die dann auch die Höchster Farbwerke eintraten. Es zeigte sich aber, daß der nach dieser Synthese dargestellte Indigo wegen der zu großen Herstellungskosten nicht mit dem natürlichen Indigo in Konkurrenz treten konnte. Dagegen gelang es Caro, ein Verfahren auszuarbeiten, das es möglich machte, die o-Nitrophenylpropiolsäure zur Erzeugung von Indigo auf der Faser anzuwenden. So kam dann in dieser Form der künstliche Indigo, wenn auch in beschränkterer Menge zur technischen Verwertung. Die dazu erforderliche Nitrophenylpropiolsäure wurde als „Propiolsäure" in den Handel gebracht.

Von den übrigen von Baeyer entdeckten Synthesen hatte namentlich die von ihm in Gemeinschaft mit Drewsen aufgefundene Indigobildung aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton[2]) große Hoffnungen erweckt. Aber trotz der großen Mühe, die auf die Verwendung von o-Nitrobenzaldehyd zur Fabrikation des künstlichen Indigos angewandt wurde, gelang es nicht, denselben billig genug darzustellen[3]).

[1]) Über die Beziehungen der Zimtsäure zu der Indigogruppe B. **13**, 2254 (1880).
[2]) B. **15**, 2856 (1882).
[3]) Vgl. Bernthsens Nekrolog auf Caro B. **45**, 2028.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0338-4 DFG

Baeyer war aber eifrig bemüht, sowohl die junge Industrie als auch gleichzeitig die Wissenschaft zu fördern. Durch seine im Laufe der achtziger Jahre ausgeführten Arbeiten über die Indigogruppe hat er die organische Chemie außerordentlich bereichert. Anfangs zurückhaltend in Aufstellung einer Strukturformel für den Indigo, gelangte er 1883[1]) auf Grund seiner Synthesen und namentlich der aus Dinitrodiphenylbiacetylen $NO_2C_6H_4-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4NO_2$, zu der folgenden, alle Tatsachen befriedigend erklärenden Indigoformel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 .$$

In derselben Abhandlung war er auch zu dem theoretisch interessanten Ergebnis gekommen, „daß Isatin und Indoxyl sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustand gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wassertoffatome zurückzuführen.“ Diese labilen Substanzen bezeichnete er als Pseudoverbindungen:

Stabile Form	Labile Form
$\begin{matrix}C_6H_4-CO\\ \vert \qquad \vert\\ N=C\cdot OH\end{matrix}$, Isatin	$\begin{matrix}C_6H_4-CO\\ \vert \qquad \vert\\ HN-CO\end{matrix}$, Pseudoisatin
$\begin{matrix}C_6H_4-C\cdot OH\\ \vert \qquad \Vert\\ HN-CH\end{matrix}$, Indoxyl[2])	$\begin{matrix}C_6H_4-CO\\ \vert \qquad \vert\\ HN-CH_2\end{matrix}$, Pseudoindoxyl

Anknüpfend an diese Betrachtungen hat Laar in den Jahren 1885 und 1886 seine Theorie der Tautomerie entwickelt. Auch hat an dieselben die spätere Entwicklung der großen Indigoindustrie angeknüpft. Sie erlangten also nach diesen beiden Richtungen die größte Bedeutung.

Durch dieselben veranlaßt, hat es Heumann[3]) unternommen, „jenes Pseudoindoxyl darzustellen, um so von ihm aus zum Indigo

[1]) B. **16**, 2204 (1883).

[2]) Als Indoxyl hatten Baumann und Brieger im Jahre 1879 die im Harnindican an Schwefelsäure gebundene Substanz bezeichnet. Siehe S. 377.

[3]) Carl Heumann (1850—1894) war in Darmstadt geboren und hat in seiner Vaterstadt, in Heidelberg und in Berlin studiert. Er habilitierte sich in Darmstadt an der technischen Hochschule und wurde 1877 zum Professor und Assistenten an dem technisch-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich ernannt. Er starb, ehe seine Entdeckung industriell von Erfolg gekrönt war.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0339-2 DFG

zu gelangen[1])". Er versuchte daher nach folgender Gleichung dem Phenylglykokoll Wasser zu entziehen:

$$C_6H_5 \cdot NH - CH_2 \cdot CO \cdot OH = H_2O + C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH_2 .$$

Da die Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink, Schwefelsäure usw. ein negatives Resultat gab, erhitzte er Phenylglykokoll mit Ätzkali bei Luftabschluß auf 260°. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser erfolgte durch Einwirkung der Luft eine voluminöse Ausscheidung von Indigo. In der zweiten Mitteilung gab er an, daß sich auch die aus Anthranilsäure dargestellte Phenylglycin-o-carbonsäure

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO_2H \\ NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} \right.$$

in gleicher Weise verhält, und daß bei dieser die Reaktion sogar leichter verläuft.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik übernahm die Ausarbeitung dieser überraschenden Entdeckungen. Es bedurfte aber noch einer während mehreren Jahren mit größter Ausdauer fortgesetzten Arbeit, bis es gelang, den künstlichen Indigo konkurrenzfähig zu machen. Wesentlich ist durch die Energie und den Wagemut Bruncks es erreicht worden, daß im Jahre 1897 der künstliche Indigo auf den Markt kam. Von da an entwickelte sich dessen Fabrikation so gewaltig, daß es im Laufe der folgenden Jahre gelang, den natürlichen Indigo vollständig zu ersetzen.

In vortrefflicher Weise sind die wissenschaftlichen und technischen Leistungen, durch deren erfolgreiches Zusammenarbeiten jenes schöne Ziel erlangt wurde, in einer Festsitzung der deutschen chemischen Gesellschaft geschildert worden[2]). Baeyer sprach über „die Geschichte der Indigosynthese" und Brunck über „die Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation". Von den beiden von Heumann patentierten Verfahren war es das zweite, das anfangs allein die genügende Ausbeute lieferte. Daß dasselbe im großen zur Ausführung gelangen konnte, beruhte einerseits auf dem von Hoogewerff und van Dorp 1891 aufgefundenen Methode die Anthranilsäure aus Phtalimid darzustellen und anderseits auf dem in der Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgefundenen Verfahren, die Phtalsäure aus Naphtalin durch Oxydation mittels Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber zu gewinnen.

Die Bildung des Indigos aus Phenylglykokoll wurde erst industriell brauchbar, nachdem J. Pfleger im Jahre 1901 die interessante

[1]) B. **23**, 3043 und 3431 (1890).
[2]) B. **33**, Sonderheft (1900).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0340-3 DFG

Beobachtung machte, daß sich dieselbe zweckmäßiger statt mit Alkali durch Natriumamid bewirken läßt. Von da an waren beide Verfahren in Anwendung und wurden daher zur Gewinnung des künstlichen Indigos außer Essigsäure sowohl Naphtalin wie Benzol als Rohmaterial benutzt.

Fünfundfünfzigstes Kapitel.

Die Chinone und die Konstitution von Naphtalin und Anthracen.

Als Kekulé seine Theorie der aromatischen Verbindungen entwickelte, sprach er sich über die Chinone in folgender Weise aus[1]): „Die offene Kette findet sich im Chinon, im Chloranil und den wenigen Verbindungen, die zu beiden in naher Beziehung stehen.“ Graebe, dem diese Ansicht nicht mit dem leichten Übergang von Chinon in Hydrochinon im Einklang zu stehen schien, suchte[2]) „durch eine experimentelle Untersuchung zu prüfen, ob es nicht richtiger sei, das Chinon entsprechend der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$$

auf die geschlossene Kette zurückzuführen“. Da Chinon damals noch eine schwer zugängliche Substanz war, so wählte er das Chloranil als Ausgangspunkt seiner Arbeit. Nachdem er gefunden hatte, daß aus diesem beim Erhitzen mit Phosphorchlorid entsprechend der Gleichung

$$C_6Cl_4O_2 + 2\,PCl_5 = C_6Cl_6 + Cl_2 + 2\,POCl_3\,,$$

Hexachlorbenzol entsteht, sagte er: „Diese Reaktion sowie das Verhalten des Chinons gegen reduzierende Substanzen, durch welche ein Dioxybenzol und nicht der Körper $C_6H_6(OH)_2$ entsteht, der sich bilden müßte, wenn im Chinon wie im Aceton der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden wäre, lasse sich am einfachsten durch Annahme obiger Formel erklären. Die einfachsten Verbindungen der Chinonreihe sind dann folgendermaßen aufzufassen:

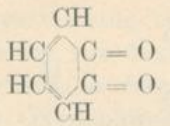
$C_6H_4(O_2)''$ Chinon
$C_6Cl_4(O_2)''$ Chloranil
$C_6Cl_2(H_2N)_2(O_2)''$ Chloranilamid
$C_6Cl_2(HO)_2(O_2)''$ Chloranilsäure.“

In der ausführlichen Abhandlung über die Chinongruppe[3]) hatte Graebe jedoch auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß das

[1]) A. **137**, 134 (1866).
[2]) Z. **10**, 39 (1867).
[3]) A. **146**, 1 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0341-9 DFG

Chinon zu den Additionsprodukten des Benzols gehöre und daß die beiden Sauerstoffatome, wie es die Formel



veranschaulicht, mit ihren beiden Valenzen mit den Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen. Auch diese Annahme mache es möglich, das Verhalten der Chinone zu erklären, doch seien „diese Erklärungen weniger einfach und klar, wie diejenigen, welche sich aus der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ ergeben". Diese Peroxydformel fand auch damals fast allgemein Anerkennung.

Die Ansicht, daß es richtiger sei, die Chinone als Diketone zu betrachten, knüpfte an die 1872 von Kekulé und Franchimont gemachte Beobachtung an, daß beim Erhitzen von benzoesaurem Kalk außer dem Hauptprodukt, dem Benzophenon, auch Anthrachinon entsteht. Dies veranlaßte zu der gleichen Zeit Zincke[1]) und Fittig[2]) für Anthrachinon die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

als wahrscheinlich zu bezeichnen. Letzterer ging sofort einen Schritt weiter und erklärte, „daß das Anthrachinon, über dessen Konstitution jetzt kaum noch ein Zweifel bestehen kann, auf das deutlichste zeigt, daß bei der Chinonbildung durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine zum Zusammenhang des Moleküls überflüssige Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird. Alle über das Verhalten der Chinone bekannten Tatsachen lassen sich mit dieser Annahme ebenso gut, zum Teil viel besser in Einklang bringen, als mit Graebes Hypothese".

Eine Bestätigung der Auffassung des Anthrachinons als ein Diketon lieferte die von Behr und van Dorp[3]) aufgefundene, durch Wasserabspaltung aus o-Benzoylbenzoesäure erfolgte Bildung von Anthrachinon.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot C_6H_5\\CO\cdot OH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O\,.$$

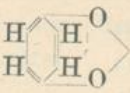
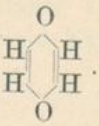
Es war dies das erste Beispiel einer derartigen Ringschließung.

Während diese Auffassung dann auch allgemein adoptiert wurde, war dies für das Chinon selbst noch nicht der Fall. Nachdem die

[1]) B. **6**, 137 (1873).
[2]) B. **6**, 168 (1873).
[3]) B. **7**, 578 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0342-5 DFG

Stellung 1, 4 für Hydrochinon bewiesen war, befinden sich in der Literatur folgende beiden aufgelösten Formeln:

I  , II  .

Die der Figur II entsprechende Fittigsche Formel gelangte erst allgemein zur Anerkennung, nachdem H. Goldschmidt 1884 gefunden hatte[1]), daß sich das Chinon in ein Oxim überführen läßt.

Da bei seinen Untersuchungen über die Chinongruppe Graebe zu der Ansicht gekommen war, daß, abgesehen von den Nitroderivaten, alle gefärbten organischen Verbindungen dem Chinontypus angehören, so hat er die von Hesse[2]) entdeckten gefärbten thiochronsauren und euthiochronsauren Salze, deren Analysen nicht damit übereinstimmten, einer Untersuchung unterworfen. Aus seinen Analysen wie aus dem Studium des Verhaltens ergab sich, daß sie zu den Chinonen gehören und daß bei ihrer Bildung durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chloranil das Chlor durch SO_3K ersetzt wird. Sie sind daher die ersten Beispiele von sulfonsauren Salzen, die mittels Alkalisulfiten erhalten wurden. Wie Strecker fand, läßt sich in analoger Weise diese Reaktion auch bei den Fettkörpern durchführen. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumsulfit erhielt dieser Chemiker „sulfoäthylsaures Kali" $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OK$[3]).

Die Erkenntnis, daß die Chloranilsäure zu den hydroxylierten Chinonen gehört, veranlaßte Graebe[4]), die von Laurent entdeckten chlor- und sauerstoffhaltigen Naphtalinderivate, oxynaphtalose und acide chlornaphtalique, zu untersuchen, wobei er zu dem Resultat gelangte, daß sie Derivate von einem noch unbekannten Naphtochinon sind, und zwar entsprechend folgenden Formeln:

$$C_{10}H_4Cl_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle \text{ Dichlornaphtochinon,}$$

$$C_{10}H_4Cl \left\{ \begin{matrix} (O_2)'' \\ OH \end{matrix} \right. \text{ Chloroxynaphtochinon,}$$

(Chlornaphtalinsäure).

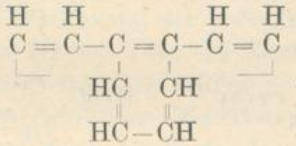
Als Beweis führte er an, daß diese beiden gefärbten Verbindungen wie die Benzolchinone durch Reduktion farblose Hydroderivate liefern, aus denen sie durch Oxydation wieder regeneriert werden, und daß Fünffachchlorphosphor das Dichlornaphtochinon genau so

[1]) B. **17**, 213 (1884).
[2]) A. **114**, 313 (1860).
[3]) Z. **11**, 213 (1868).
[4]) Über die Konstitution des Naphtalins und der Naphtochinone Z. **11**, 114 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0343-1 DFG

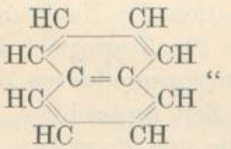
wie das Trichlorchinon verwandelt. Die Sauerstoffatome werden durch zwei Chloratome ersetzt und das hierbei freiwerdende Chlor bildet aus der Tetrachlorverbindung ein Pentachlornaphtalin. Er teilt ferner mit, daß auch die von Martius und Griess aus dem Dinitronaphtalin erhaltene und als eine mit Alizarin isomere Säure beschriebene Substanz als Oxynaphtochinon anzusehen sei. Hierdurch sei auch der Beweis geliefert, daß in den aus Naphtalin dargestellten Säuren, die noch 10 Atome Kohlenstoff enthalten, kein Carboxyl vorhanden ist, was in Übereinstimmung mit der von Erlenmeyer vorgeschlagenen Naphtalinformel stehe.

Im Anschluß an Betrachtungen über Polymerisation hatte Erlenmeyer[1]) folgende Fußnote veröffentlicht: „Das Naphtalin kann man sich zusammengesetzt denken:



Es wäre freilich auch denkbar, daß in dem Kohlenwasserstoff C_8H_8 an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff eine Affinität Kohlenstoff getreten wäre, welche im Acetylen mit Wasserstoff verbunden ist.“ Weiteres hat er hierüber nicht mitgeteilt.

Graebe wies nun darauf hin, daß nach der Erlenmeyerschen Formel „das Naphtalin aus zwei Benzolkernen besteht, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben:



und daß daher bei der Oxydation des Naphtalins zur Phtalsäure sowohl der eine wie der andere Kern angegriffen und die Carboxyle liefern könne. Experimentell ließe sich dies nur auf die Art nachweisen, daß man durch Einführung anderer Elemente ins Naphtalin zu unterscheiden imstande sei, welcher Kern oxydiert werde und welcher erhalten bleibe. Es sei ihm nun gelungen, einen derartigen Beweis aufzufinden. Wie schon Laurent fand, liefert das Dichlornaphtochinon Phtalsäure, es werde also der Kern angegriffen, dessen Kohlenstoffatome mit Chlor und Sauerstoff verbunden sind. Dagegen bilde sich aus dem oben erwähnten Pentachlornaphtalin bei der Oxydation Tetrachlorphtalsäure und in diesem Falle liefere also der andere

[1]) A. **137**, 346 (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0344-7 DFG

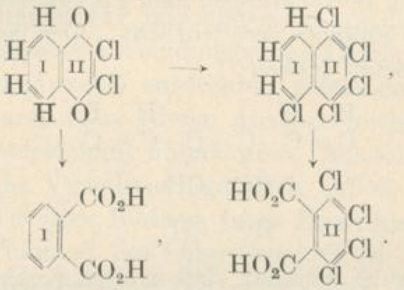
Kern die Carboxyle. Graebe hat in der ausführlichen Abhandlung[1]) über Naphtalin seine Beweisführung durch Formeln veranschaulicht, die er auf Naphtalin $= C_4H_4(C_2)C_4H_4$ bezog:

$$\underset{\text{Dichlornaphtochinon}}{C_4H_4(C_2)C_4Cl_2(O_2)} \longrightarrow \underset{\text{Pentachlornaphtalin}}{C_4H_3Cl(C_2)C_4Cl_4}\,,$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$\underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4(CO_2H)_2}\,, \qquad \underset{\text{Tetrachlorphtalsäure}}{(CO_2H)_2C_6Cl_4}\,.$$

Geht man von der Diketonformel für Chinon und der Ermittelung, daß das hier in Betracht kommende Naphtochinon der Reihe 1 · 4 angehört, aus, so kann man obige Schreibweise durch folgende ersetzen:



Bei der Bildung der Phtalsäure wird der Ring I erhalten, bei der der Tetrachlorphtalsäure aber zerstört.

Nachdem Monnet, Reverdin und Nölting[2]) mitgeteilt hatten, daß bei der Oxydation von Naphtylamin Phtalsäure entsteht, ergab sich aus dieser Tatsache und aus der älteren Beobachtung Marignacs, daß Nitronaphtalin Nitrophtalsäure liefert, eine einfachere Beweisführung für die Konstitution des Naphtalins.

Wie aus der obigen Strukturformel hervorgeht, müssen zwei Reihen von Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins existieren. Die einzige aus früherer Zeit beobachtete Tatsache einer derartigen Isomerie, war die Angabe von Faraday über die Existenz zweier gleichzusammengesetzter Sulfosäuren. Diese Tatsache war aber nicht beachtet und so gut wie vergessen worden. In dem Handbuch von Gmelin ist die zweite Faradaysche Säure, die des sogenannten verglimmenden Barytsalzes, mit einem Fragezeichen versehen und in den Lehrbüchern von Gerhardt, von Kolbe und von Limpricht ist sie überhaupt nicht erwähnt. Es ist das Verdienst von Merz[3]),

[1]) A. **149**, 1 (1869).

[2]) B. **12**, 2306 (1879).

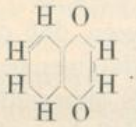
[3]) Victor Merz (1839—1904) war in Odessa geboren, studierte unter Städeler in Zürich, habilitierte sich daselbst an der Universität, an der er 1870 zum Professor und Direktor des Laboratoriums ernannt wurde. 1893 zog er sich ins Privatleben zurück. Von seinen vielen wertvollen, die organische Chemie betreffenden Arbeiten hat er einen großen Teil zusammen mit dem sieben Jahre jüngeren Freunde W. Weith ausgeführt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0345-2 DFG

die Richtigkeit der Faradayschen Beobachtungen nachgewiesen und jene zweite Säure, die er β-Naphtalinsulfosäure nannte, genauer untersucht zu haben[1]). Die in dem mit Flamme verbrennenden Barytsalz enthaltene Säure bezeichnet er mit α. Diese Unterscheidung in Alpha- und Beta-Derivate kam später auch für höher substituierte Derivate des Naphtalins zur Anwendung, namentlich so lange es noch nicht möglich war, das schon 1869 von Graebe vorgeschlagene Schema:

zu benutzen.

Daß die meisten der damals bekannten Derivate, wie das Nitronaphtalin und dessen Umwandlungsprodukte, der α-Reihe angehören, ergab sich aus der Überführung der α-Naphtalinsulfonsäure in dasselbe Naphtol, welches Griess 1866 aus Naphtylamin erhalten hatte. Auch der erste technisch zur Anwendung gekommene Naphtalinfarbstoff, das nach dem Entdecker Martiusgelb genannte Dinitronaphtol ist ein Derivat des α-Naphtols, da es aus dem Naphtylamin dargestellt war. Noch lagen aber keine Tatsachen vor, um zu entscheiden, ob die α-Stellung den Ziffern 1, 4, 5 und 8 oder 2, 3, 6 und 7 entspricht. Einige Jahre später hat Petersen in seiner Abhandlung über die Konstitution der Benzolkörper folgende Formel für das 1873 von Groves durch Oxydation von Naphtalin erhaltene Naphtochinon aufgestellt[2]):



Liebermann[3]) hat dann 1876 im Verlauf seiner Studien über die Naphtalingruppe nachgewiesen, daß das Naphtochinon sich auch aus demjenigen Naphtylendiamin und dem Aminonaphtol bildet, deren beide Substituenten den α-Stellungen entsprechen und in einem

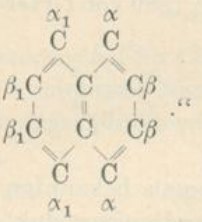
[1]) Z. **11**, 393 (1868).

[2]) B. **6**, 402 (1873).

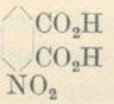
[3]) Karl Liebermann, am 23. Februar 1842 zu Berlin geboren, studierte in seiner Vaterstadt und in Heidelberg. Er hat unter Baeyer seine Doktorarbeit über Derivate des Allylens ausgeführt und darauf, um sich der Industrie zu widmen, zuerst in einer Fabrik in Mülhausen und dann in der seinem Vater gehörenden Kattundruckerei gearbeitet. 1867 kehrte er in das Laboratorium von Baeyer zurück, zu dessen Nachfolger an der Gewerbeakademie er 1872 ernannt wurde. Bis zum Jahre 1914 hat er unermüdlich und erfolgreich als Professor der organischen Chemie an der Technischen Hochschule unterrichtet und seine zahlreichen Untersuchungen ausgeführt und ist, bald nachdem er in den Ruhestand getreten war, am 28. Dezember 1914 gestorben. Der Nekrolog auf ihn ist von Wallach und Jacobson verfaßt, B. **51**, 1135.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0346-8 DFG

der Naphtalinringe enthalten sind. Ausgehend davon, daß das Hydrochinon zur 1·4 Reihe gehört, gelangte er zu folgender Ansicht[1]): „So muß man sehr geneigt werden, dem Naphtochinon, welches in allen äußeren Verhältnissen dem Benzochinon ungemein gleicht, ebenfalls die Stellung der Sauerstoffatome 1·4 zuzuschreiben. Hieraus würde sich folgendes Naphtalinschema ergeben:

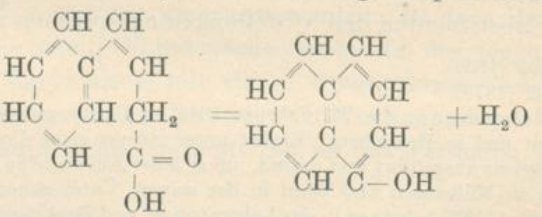


Diese damals sehr wahrscheinliche Ansicht verlor ihre Beweiskraft, als im darauf folgenden Jahre Stenhouse und Groves ein zweites Naphtochinon entdeckten, das ebenfalls die beiden Sauerstoffatome in demselben Kern enthält. Im Jahre 1880 wiesen dann Reverdin und Nölting[2]) darauf hin, daß, wie aus in den Jahren 1878 und 1879 von O. Miller und von Schall veröffentlichten Versuchen hervorgeht, die aus α-Nitronaphtalin erhaltene Nitronaphtalsäure die Konstitution:



besitzt, und „so ist nachgewiesen, daß die α-Stellung die den beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen benachbarte ist". Auch konnte jetzt Liebermanns Schema als einwandfrei angesehen werden.

Eine schöne Bestätigung, daß den α-Derivaten die Stellung 1, 4, 5 und 8 zukommt, lieferte die 1883 von Fittig und H. Erdmann entdeckte Synthese des α-Naphtols durch Erhitzen von Isophenylcrotonsäure. Von dieser der folgenden Gleichung entsprechenden Reaktion



sagten dieselben[3]): „Es kann diese sehr interessante Naphtolbildung wohl als eine Bestätigung der heute fast allgemein angenommenen

[1]) A. **183**, 257 (1876).
[2]) B. **13**, 36 (1880).
[3]) B. **16**, 43 (1883).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0347-4 DFG

Formel des Naphtalins und zugleich davon angesehen werden, daß die α-Wasserstoffe des Naphtalins an Kohlenstoffatomen sitzen, die der Verbindungsstelle benachbart sind."

Das oben erwähnte zweite Chinon hatten Stenhouse und Groves[1]) aus Nitroso-β-napthol erhalten und daher als β-Naphtochinon bezeichnet. Daß es ein Orthonaphtochinon ist und die Sauerstoffatome die Stellung 1 · 2 besitzen, haben Liebermann und Jacobson[2]) bewiesen.

An dieser Stelle mag noch erwähnt werden, daß zum ersten Male am Anfang der achtziger Jahre aufgefunden wurde, daß auch einige Derivate des Naphtalins im Pflanzenreich vorkommen. Cannizzaro und Carnelutti[3]) erhielten 1882 durch Abbau aus Santonin Dimethylnaphtalin und 1884 teilte Bernthsen[4]) mit, daß das in den Walnußschalen vorkommende Juglon beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin liefert und die Zusammensetzung eines Oxynaphtochinons besitzt. Die Zahl der in der Natur vorkommenden Naphtalinverbindungen blieb aber eine sehr beschränkte. Einen um so umfangreicheren Raum nehmen aber die künstlich aus dem Naphtalin dargestellten Verbindungen in der chemischen Literatur ein. Nachdem der Wert derselben für die Gewinnung der Azofarben erkannt war, wurden eine große Zahl von Sulfonsäuren der Oxy- und Aminoderivate des Naphtalins industriell dargestellt.

Graebes Ansicht, daß die Chlornaphtalinsäure sowie die von Martius und Griess aus Dinitronaphtol erhaltene und als ein Isomeres des Alizarins beschriebene Verbindung $C_{10}H_6O_3$ zu den Chinonen gehören, ließ es als wahrscheinlich erscheinen, daß auch das Alizarin eine Chinonsäure sei und machte den Wunsch geltend, auch die Konstitution dieses Farbstoffs aufzuklären. Meist wurde derselbe damals, wie z. B. in den Lehrbüchern von Gerhardt und von Limpricht als ein Abkömmling des Naphtalins angesehen[5]). Es fehlte aber noch ein experimenteller Beweis. Als nun Graebe und Liebermann den Entschluß faßten, das Alizarin zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, waren sie so glücklich, die von Baeyer, in dessen Laboratorium sie arbeiteten, entdeckte Reduktionsmethode mittels Zinkstaub benutzen zu können. Beim Erhitzen von Alizarin mit Zinkstaub erhielten sie einen festen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse und Eigenschaften darauf hinwiesen, daß er mit dem von Dumas und Laurent im Teer entdeckten und dann 1862 von Anderson etwas genauer untersuchten Anthracen identisch ist.

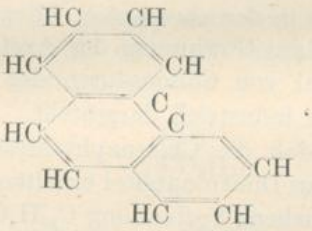
[1]) A. **189**, 153 (1877).
[2]) A. **211**, 63 (1882).
[3]) G. **12**, 293 (1882).
[4]) B. **17**, 1943 (1884).
[5]) Siehe fünfundzwanzigstes Kapitel, S. 120.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0348-0 DFG

Hieraus ergab sich die Tatsache, daß das Alizarin vierzehn Atome Kohlenstoff enthalten muß. Auch zeigte eine Durchmusterung der älteren Analysen, daß dieselben gut mit der Formel $C_{14}H_8O_4$ übereinstimmen. Diese wurde dann von Graebe und Liebermann, „gestützt auf die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Alizarins mit denen der Chlornaphtalinsäure und des Oxynaphtochinons", in folgender Weise weiter aufgelöst:

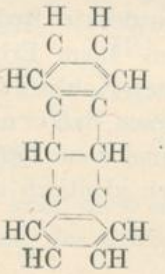
$$C_{14}H_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ (O_2)'' \end{cases}.$$

Anknüpfend hieran sagten sie: „Der Nachweis, daß das Alizarin ein Derivat des Anthracens ist, erlaubt auch einen Schluß auf die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs." Von der Tatsache ausgehend, daß aus dem Alizarin Phtalsäure entsteht und daß Benzol, Naphtalin und Anthracen ein Reihe von Kohlenwasserstoffen bilden, deren Formeln sich durch C_4H_2 unterscheiden, nahmen sie an, daß „das Anthracen in derselben Weise aus drei Benzolringen bestehe, wie das Naphtalin aus zweien gebildet ist:



". (I)

Auch haben sie darauf hingewiesen, daß diese Formel mit der von Limpricht 1866 entdeckten Anthracensynthese[1]), durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°, übereinstimmt. In ihrer ausführlichen Abhandlung über Anthracen und Alizarin[2]), haben Graebe und Liebermann jedoch angegeben, daß sowohl diese Synthese, wie die Bildung von Phtalsäure aus Alizarin ebensogut folgender Formel entspricht:



(II)

[1]) A. **139**, 307 (1866).
[2]) A. Suppl. **7**, 257 (1869).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0349-8 DFG

Sie bevorzugten aber damals die Formel I, weil sie die von Berthelot[1]) aufgefundene Bildung des Anthracens aus Styrol und Benzol einfacher veranschauliche. Aus der Entdeckung und dem Studium des Phenanthrens[2]) ergab sich sodann 1872, daß die Formel I dem Phenanthren zukommt, und daher für Anthracen die Formel II anzunehmen ist. Bestätigt wurde dieselbe durch die in demselben Jahre von van Dorp[3]) aufgefundene Anthracenbildung beim Durchleiten von Benzyltoluol $C_6H_4 \begin{matrix} -CH_2 \cdot C_6H_5 \\ -CH_3 \end{matrix}$ durch eine glühende Röhre und dann später durch die Synthesen von Oxyanthrachinonen aus Phtalsäure und Hydroxylderivaten des Benzols.

Graebe und Liebermann unternahmen sofort, nachdem sie das Alizarin zu Anthracen reduziert hatten, Versuche, dasselbe aus diesem Kohlenwasserstoff künstlich darzustellen. Obwohl anfangs die Schwierigkeit, Anthracen zu erhalten, die Arbeit sehr erschwerte, konnten sie im November 1868 Patente auf die künstliche Gewinnung von Alizarin einreichen. Ihr Verfahren beruhte auf Umwandlung von Anthracen in Anthrachinon, Einführen von Brom in dasselbe und Ersatz des Broms durch Hydroxyl.

Als Anthrachinon bezeichneten sie die von Laurent durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen erhaltene Anthracenuse, die Anderson 1862 auf gleiche Weise darstellte und Oxanthracen genannt hatte. Graebe und Liebermann gaben in ihrem Patent schon an, daß man zur Darstellung desselben an Stelle von Salpetersäure zweckmäßiger Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Essigsäure anwendet. Später teilten sie mit, daß für Gewinnung kleiner Mengen Chromsäure und Eisessig noch geeigneter sind. Die Überführung in Alizarin gelang durch Erwärmen des Anthrachinons mit Brom auf 100° und Erhitzen des entstandenen Bromprodukts mit ganz konzentrierter Kalilauge bis etwas über 180°. Aus der in Wasser gelösten Schmelze schied sich auf Zusatz von Salzsäure Alizarin aus. So wurde die erste Synthese eines in dem Pflanzenreich vorkommenden Farbstoffs aufgefunden.

Graebe und Liebermann hatten auch schon versucht, das Anthrachinon in Sulfonsäuren überzuführen, aber dabei nicht höher erhitzt, als es bei den Darstellungen von Sulfonsäuren üblich war. Ein glücklicher Zufall führte dann Caro[4]), wie sich der Verfasser

[1]) A. ch. [4] **12**, 27 (1867).

[2]) Siehe Kapitel 56.

[3]) B. **5**, 1070 (1872).

[4]) Heinrich Caro (1834—1910), zu Posen geboren, war von 1852—1855 Schüler des Gewerbeinstituts in Berlin, dann einige Zeit in Mülheim a. Ruhr in einer Kattundruckerei in Stellung, wurde 1859 in Manchester Assistent von John Dale. Nachdem er ein Patent auf eine Verbesserung der Mauveindarstellung genommen hatte, wurde er Associé von Roberts Dale & Cie. Nach Deutschland zurückgekehrt, trat er 1868

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0350-9 DFG

dieses Buches, der damals mit ihm zusammen an der Verwertung des Alizarinpatents arbeitete, erinnert und wie auch Bernthsen angab[1]), auf den richtigen Weg. Caro wollte durch Erhitzen von Anthrachinon mit Oxalsäure und Schwefelsäure eine der Rosolsäure analoge Verbindung darstellen. Als er den Versuch schon als resultatlos hatte aufgeben wollen, wurde er abgerufen. Nach seiner Rückkehr war Überhitzung eingetreten und in der Schale eine Masse zurückgeblieben, deren Aussehen für Bildung einer Sulfonsäure sprach. Dieser Beobachtung verdankt das am 25. Juni 1869 eingetragene, aber schon früher übersandte englische Patent von Caro, Graebe und Liebermann seine Entstehung. Durch Schuld des Patentagenten war eine Verzögerung eingetreten. Am 26. Juni reichte Perkin auf dasselbe Verfahren ein Patent ein.

In ihrer ausführlichen Abhandlung über Anthracen und Alizarin haben Graebe und Liebermann auch die Frage diskutiert, in welcher Weise die Sauerstoffatome im Anthrachinon und Alizarin enthalten sind. Infolge des Verhaltens dieser beiden Verbindungen gegen Oxydationsmittel gelangten sie zu der Ansicht, daß die Chinonsauerstoffe dem mittleren, die Hydroxyle einem der äußeren Ringe angehören, wie folgende Formeln zeigen:

$$\underset{\text{Anthrachinon}}{C_{14}\left\{\begin{array}{c} H_4 \\ \hline O_2 \\ \hline H_4 \end{array}\right.}, \qquad \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}\left\{\begin{array}{c} H_4 \\ \hline O_2 \\ \hline H_2(OH)_2 \end{array}\right.}.$$

Eine Bestätigung dieser Anthrachinonformel ergab sich aus der Beobachtung, daß das Anthrachinon in der Kalischmelze in Benzoesäure übergeführt wird, also eine Spaltung des mittleren Ringes erfolgt[2]). Weitere Beweise lieferte das von Kekulé und Franchimont 1872 mitgeteilte Auftreten von Anthrachinon als Nebenprodukt bei der Benzophenondarstellung und die Bildung von Oxyanthrachinonen aus Oxybenzoesäuren sowie bei Einwirkung von Phenol und Hydrochinon auf Phtalsäureanhydrid.

Bei der Untersuchung der Anthrachinonderivate hatten Graebe und Liebermann gefunden, daß Monobromanthrachinon beim

in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik ein, wurde Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums und später Mitglied des Vorstandes. Von 1899 bis zu seinem Tode gehörte er dem Verwaltungsrat dieser Fabrik an. In diesen verschiedenen Stellungen beteiligte er sich von den ersten Anfängen der Teerfarbenindustrie an aufs erfolgreichste an deren Entwicklung, die er auch in interessanter Weise in B. **25**, R. 955 (1892) geschildert hat. In dem von Bernthsen auf Caro verfaßten Nachruf, B. **45**, 1987, ist gleichfalls viel wertvolles Material zur Geschichte jener Industrie enthalten.

[1]) S. 2003 des Nekrologs auf Caro. In demselben hat auch Bernthsen die Schwierigkeiten geschildert, die mit der Patentierung verbunden waren.

[2]) B. **3**, 634 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0351-5 DFG

Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin liefert, sich also genau so verhält wie das Trichlorchinon, das durch Alkalien in Chloranilsäure übergeführt wird. In einer Ergänzung[1]) zu ihrer früheren Abhandlung teilten sie 1871 mit, daß auch die Anthrachinonmonosulfosäure Alizarin liefert und, daß dabei zuerst ein Oxyanthrachinon entsteht, dessen Auftreten schon Glaser und Caro als Nebenprodukt bei der Alizarinfabrikation beobachtet hatten und das in der Schmelze zu Alizarin oxydiert wird. Es ergab sich dann, wie von den in der Industrie beschäftigten Chemikern gefunden wurde, als vorteilhaft, der Schmelze die berechnete Menge von Kaliumchlorat oder auch Salpeter hinzuzufügen, um eine vollständige Umwandlung des Oxyanthrachinons in Alizarin zu bewirken. Daß die Anthrachinondisulfonsäuren sich ebenso verhalten, wurde von Caro und Perkin bei der Ausarbeitung der Alizarinfabrikation beobachtet. Es entstehen zuerst Dioxyanthrachinone, die Anthraflavinsäure und die Isoanthraflavinsäure, und dann die technisch wertvollen Trioxyanthrachinone, das Anthrapurpurin und das Flavopurpurin.

Daß die von Robiquet 1836 durch Erwärmen von Gallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Rufigallussäure ein Anthracenderivat und als Hexaoxyanthrachinon aufzufassen ist, hat Benno Jaffé 1870 bewiesen[2]). Diese Reaktion wurde dann durch Barth[3]) und Senhofer auf Dioxybenzoesäure und Oxybenzoesäure angewandt[4]); sie erhielten aus der ersteren das Anthrachryson und aus der anderen ein Dioxyanthrachinon, das mit der Anthraflavinsäure aus Anthrachinon identisch ist. Alle die aus den Oxysäuren dargestellten Verbindungen enthalten ihrer Bildung nach die Hydroxyle zwischen den beiden äußeren Ringe verteilt und liefern daher bei der Oxydation keine Phtalsäure. Ebenso verhalten sich im Gegensatz zum Purpurin die beiden künstlich aus den Anthrachinondisulfonsäuren entstehenden Trioxyanthrachinone.

Die Stellung der Hydroxyle im Alizarin wurde 1874 durch die schönen Untersuchungen von Baeyer und Caro[5]) „Synthesen von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure" ermittelt. Dieselben erhielten durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenol neben dem bekannten Oxyanthrachinon dessen Isomeres, das sie Erythroxyanthrachinon nannten und von dem sie

[1]) A. **160**, 132 (1871).

[2]) B. **3**, 694 (1870).

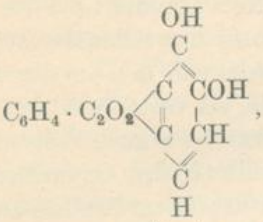
[3]) Ludwig Barth von Barthenau (1839—1890), in Roveredo geboren, war ein Schüler von Hlasiwetz, zu dessen Nachfolger in Innsbruck er 1867 ernannt wurde. 1876 wurde er an die Universität in Wien berufen. Sein Forschergebiet betrifft wie das seines Lehrers wesentlich die Untersuchung pflanzlicher Produkte und die der hydroxylierten aromatischen Verbindungen. Nekrolog in B. **24**, Ref. 1089.

[4]) A. **164**, 113 (1872) und **170**, 100 (1873).

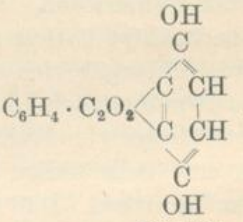
[5]) B. **7**, 968 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0352-1 DFG

nachwiesen, daß es ebenso wie das Oxyanthrachinon durch Schmelzen mit Alkalien in Alizarin verwandelt wird. Da sie nun ferner aus Phtalsäure und Brenzcatechin Alizarin und aus Phtalsäure und Hydrochinon ein neues Dioxyanthrachinon, das Chinizarin, erhielten, so war es ihnen möglich, folgende Formeln für diese Farbstoffe aufzustellen:



Alizarin



Chinizarin

Gleichfalls durch Synthese wurde auch die Stellung der drei Hydroxyle im Purpurin aus Krapp ermittelt. F. de Lalande[1]) hatte 1874 Alizarin durch Oxydation mittels Braunstein in diesen Farbstoff übergeführt. Baeyer und Caro[2]) erhielten denselben nach diesem schönen Verfahren auch aus Chinizarin, woraus sich die Stellung für Purpurin 1·2·4 ergab. Demnach mußte das mit demselben isomere, aus Gallussäure und Benzoesäure erhaltene Anthragallol 1·2·3-Trioxyanthrachinon sein. Diese Tatsache hatte zugleich den ersten Beweis, daß in der Pyrogallussäure die Hydroxyle die Stellung 1·2·3 einnehmen, geliefert.

Aus Reduktionsversuchen des Chinizarins ergab sich die Stellung des Hydroxyls in den beiden Monooxyanthrachinonen. Wie Liebermann 1878 mitteilte, läßt sich aus diesem Dioxyanthrachinon Erythroxyanthrachinon erhalten[3]). Letzteres gehört also der Reihe 1 und das Oxyanthrachinon der Reihe 2 an, wenn man für die Wasserstoffatome des Anthrachinons dieselben Ziffern verwendet wie für Naphtalin. Die Ermittlung dieser Stellungen wurde eine wichtige Grundlage für die der anderen Abkömmlinge des Anthracens.

Aus der Untersuchung des im folgenden Kapitel zu besprechenden Phenanthrens ergab sich zum ersten Male die Tatsache, daß es, außer den Chinonen, in denen, wie im Benzo-, Naphto- und Anthrachinon, die beiden mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome sich in Parastellung befinden, auch solche gibt, die als Orthochinone zu bezeichnen sind. Wie in demselben Kapitel angegeben ist, wurde dann auch für Chrysochinon die Zugehörigkeit zu dieser Gruppe erwiesen. Ferner zeigte sich, daß, wie oben erwähnt, das β-Naphtochinon zu derselben gehört.

[1]) C. r. **79**, 69 (1874).
[2]) B. **7**, 152 (1875).
[3]) B. **11**, 1610 (1878) und A. **212**, 23 (1882).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0353-6 DFG

Während infolge der Entwicklung der Alizarinindustrie es in den siebziger Jahren möglich war, die an Kohlenstoff reichen Chinone leicht zu erhalten, war das einfachste Chinon wie dessen Hydroverbindung noch so lange ein schwierig zu verschaffender Körper, bis Nietzki[1]) die Beobachtung machte, daß bei der Oxydation von Anilinschwarz mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure reichlich Chinon entsteht[2]). Er teilte dann 1877 mit, daß mittels dieses Oxydationsmittels sich aus Anilin sowohl Hydrochinon wie Chinon leicht darstellen läßt. Genauer hat er seine vortreffliche Methode in dem folgenden Jahr beschrieben. Wie erwünscht sie für diejenigen war, die Hydrochinon benutzen wollten, zeigt sofort eine Abhandlung[3]) von Eckstrand, der am Anfang derselben angab: „Nachdem das Hydrochinon durch Nietzkis schöne Darstellungsmethode ein sehr leicht zugänglicher Körper geworden, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer die von Grimm begonnene, aber wegen Mangel an Material nicht weiter geführte Untersuchung des Hydrochinonphtaleïns wiederaufgenommen."

Nietzki selbst benutzte seine Methode zum weiteren Ausbau der Chinongruppe und gelangte dann in den achtziger Jahren, nachdem er seine Stellung in der Industrie aufgegeben hatte, durch eine Reihe mustergültiger Untersuchungen zu sehr interessanten Resultaten. Ausgehend von der schon 1877 gemachten Entdeckung der Nitranilsäure erhielt er 1885 in Gemeinschaft mit Benckiser das Hexaoxybenzol, das Tetroxychinon und Di- und Trichinoylderivate des Benzols, also eine neue Art von Verbindungen, in denen die für Chinon charakteristische Gruppe zwei- oder dreimal enthalten ist. Zugleich konnte er nachweisen, daß das Kohlenoxydkalium ein Benzolderivat $C(OK)_6$ ist, und die Konstitution der aus demselben erhaltenen Rhodizon- und Krokonsäure aufklären[4]).

Am Schluß dieses Kapitels ist noch darauf hinzuweisen, daß das Studium der Chinone zu Aufstellung einer Theorie über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der organischen Verbindungen geführt hat, deren Entstehung und Weiterbildung Baeyer

[1]) Rudolf Nietzki (1847—1917), in Heilsberg (Ostpreußen) geboren, widmete sich anfangs der Apothekerlaufbahn, zog es aber 1871 vor, Privatassistent von A. W. Hofmann zu werden. 1874 wurde er Analytiker in einer Schwefelsäurefabrik. Da ihm diese Tätigkeit nicht zusagte, nahm er 1876 eine Assistentenstelle bei Franchimont in Leyden an. 1879 trat er in das wissenschaftliche Laboratorium der Farbenfabrik von Kalle & Co. ein. Vier Jahre später gab er diese Stellung auf und habilitierte sich an der Universität Basel. 1887 wurde er daselbst außerordentlicher und 1895 ordentlicher Professor. Der Anfang einer schweren Krankheit nötigte ihn, im Jahre 1911 seine Entlassung zu nehmen. Ein von H. Rupe verfaßter Nekrolog ist in Ch. Z. 1918, S. 101 erschienen.

[2]) B. **10**, 1934 (1877) und **11**, 1610 (1878).

[3]) B. **11**, 713 (1878).

[4]) B. **18**, 499 (1885).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0354-2 DFG

in seinem schönen Vortrag über Anilinfarben[1]) folgendermaßen schilderte:

„Die erste Theorie des Zusammenhanges zwischen Farbe und chemischer Konstitution verdankt man Carl Graebe. Dieser hatte Mitte der sechziger Jahre in meinem Laboratorium in Berlin eine Untersuchung über das Chinon angestellt, und war durch den Farbenreichtum in dieser Gruppe zu der Überzeugung gelangt, daß die meisten Farbstoffe Abkömmlinge des Chinons sind. So wurde er zur Untersuchung des Krappfarbstoffs geführt, den er mit Liebermann ausführte. Eine Frucht dieser Arbeit war die im Jahre 1868 von beiden veröffentlichte Abhandlung[2]): ‚Über den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen', in der die noch heute geltende Theorie der Farbstoffe aufgestellt wurde. Witt führte diese Gedanken in seiner acht Jahre später erschienenen Abhandlung[3]) ‚Zur Kenntnis des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen', noch weiter aus und stellte den Satz auf, daß neben der farbgebenden Gruppe, dem Chromophor, zur Bildung eines Farbstoffes auch noch eine salzbildende Gruppe, das Auxochrom, erforderlich sei. Die Ansichten von Graebe, Liebermann und Witt werden heute noch von den meisten Chemikern geteilt, und namentlich hat der ursprüngliche Gedanke von Graebe, daß die Chinongruppe in den meisten Farbstoffen das farberzeugende Prinzip sei, unter dem Namen der chinoiden Theorie der Farbstoffe immer mehr Anhänger gefunden."

Sechsundfünfzigstes Kapitel.

Pyrogene Synthesen und die Bestandteile des Steinkohlen- und Buchenholzteeres.

Einwirkung höherer Hitze war von alters her eines der am meisten angewandten Mittel zur Gewinnung organischer Umwandlungsprodukte. Mit wenig Ausnahmen wurden hierbei aus kompliziert zusammengesetzten Verbindungen einfachere erhalten. Auch in jenen wenigen Fällen, in denen, wie bei der Bildung von Aceton oder von Cyangas, aus kohlenstoffärmeren Stoffen kohlenstoffreichere entstehen, wurde anfangs Zersetzung angenommen. Der erste, der den Begriff von pyrogener Synthese schuf und durch ein reiches Beobachtungsmaterial begründete, war Berthelot. Er zeigte, wie aus zwei der einfachsten Kohlenwasserstoffe, aus Acetylen und Äthylen, unter dem Einfluß hoher Temperatur sich jene Verbindungen

[1]) Z. Ang. **19**, 1287 (1906).
[2]) B. **1**, 106 (1868).
[3]) B. **9**, 522 (1876).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0355-8 DFG

bilden, die er als carbures pyrogénés bezeichnete. Dieses Arbeitsgebiet, über das er im Laufe der zweiten Hälfte der sechziger Jahre eine große Zahl von Abhandlungen veröffentlichte, hat er im Anschluß an seine Untersuchungen über Acetylen in Angriff genommen[1]: „Ayant été conduit par la suite de mes expériences à observer l'action de la chaleur sur l'acétylène, j'ai reconnu, non sans étonnement, que ce carbure se détruit avec une extrême facilité sous l'influence d'une très haute température: résultat en apparence contradictoire avec la stabilité extraordinaire qui est attestée par les conditions de la synthèse de l'acétylène. L'explication de ce paradoxe peut être trouvée, en examinant de plus près l'action de la chaleur sur l'acétylène et sur divers autres carbures d'hydrogène, soit purs, soit mélangés entre eux, soit enfin mis en présence de certains corps étrangers." So gelangte er zu der für pyrogene Synthesen grundlegenden Beobachtung[2], daß beim Erhitzen von Acetylen in einer gebogenen Röhre bis zum Weichwerden des Glases, infolge von Polymerisation, sich Benzol bildet.

Da er beobachtete, daß gleichzeitig auch geringe Mengen eines höher siedenden Produkts auftraten, leitete er das Benzol durch eine bis zu lebhafter Rotglut erhitzte Porzellanröhre und erhielt[3]) auf diese Weise das von Fittig entdeckte Biphenyl. Entsprechend seinen damaligen Ansichten über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe erklärte Berthelot diesen Vorgang folgendermaßen: „Je représente ce carbure comme engendré par la substitution d'une molécule de benzine $C^{12}H^6$ à un volume égal d'hydrogène H^2 dans une autre molécule de benzine,

$$\text{diphényle } C^{12}H^4(C^{12}H^6)\,."$$

Von allen derartigen synthèses pyrogénées ist die Biphenylbildung die glatteste und wird auch heute noch zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs benutzt.

Viel komplizierter erfolgt die Umwandlung des Toluols bei hoher Temperatur. Berthelot fand, daß neben viel flüssigen Produkten Anthracen entsteht. Daß sich auch gleichzeitig Phenanthren bildet, hat Graebe nachgewiesen. Auch die Produkte, die bei hoher Temperatur durch Einwirkung von Acetylen und namentlich von Äthylen auf Benzol, Styrol und Naphtalin entstehen, hat Berthelot untersucht[4]). Aus Benzol und Äthylen erhielt er Styrol, Naphtalin und Anthracen. Reichlicher bildeten sich Naphtalin und Anthracen aus Äthylen und Styrol. Naphtalin lieferte bei der Kondensation mit

[1]) C. r. **62**, 905 (1866); A. ch. [4] **9**, 455 (1866).
[2]) C. r. **63**, 479 (1866).
[3]) C. r. **63**, 788 (1866).
[4]) A. ch. [4] **12**, 5 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0356-4 DFG

Äthylen oder Acetylen das Acenaphten, das er auch bei seinen Untersuchungen des Steinkohlenteers[1]) aufgefunden hatte und das er als „le plus beau peut-être des carbures contenus dans le goudron" bezeichnete. Berthelot hat zur Erkennung dieser Kohlenwasserstoffe, die von Fritzsche 1857 gemachte Beobachtung, daß Benzol, Naphtalin und Anthracen mit Pikrinsäure charakteristische Verbindungen bilden, in allen diesen Arbeiten benutzt.

Da bei dem synthetischen Aufbau der Kohlenwasserstoffe durch pyrogene Reaktion immer freier Wasserstoff entsteht, so hat Berthelot auch die entgegengesetzte Reaktion studiert und gefunden, daß in jenen Kohlenwasserstoffen durch Wasserstoff bei hoher Temperatur Spaltungen bewirkt werden. Auf diesen Vorgang ist, wie er ausführlich durch Formeln veranschaulichte, der komplizierte Verlauf der pyrogenen Umwandlungen zurückzuführen. Die hierbei auftretenden Zersetzungen bezeichnete er im Gegensatz zu der synthèse pyrogénée als analyse pyrogénée und erklärte mit Hilfe der letzteren die Bildung von Teerbestandteilen, die er durch die erstere nicht erhalten konnte.

Toluol, das beim Durchleiten von Benzol und Methan durch eine glühende Röhre nicht entstanden war, befand sich in dem bei hoher Temperatur durch Einwirkung von Wasserstoff auf Styrol auftretenden Produkte[2]), was er durch folgende Gleichung veranschaulichte:

$$\underset{\text{Styrolène}}{2\,C^6H^4(C^2H^4)} + H^2 = \underset{\text{Méthylbenzine}}{2\,C^6H^4(CH^4)} + \underset{\text{Acéthylène}}{C^2H^2}\,.$$

Diese Formeln entsprechen dem Abdruck seiner Abhandlungen in dem Werk „Les Carbures d'Hydrogène". In den ursprünglichen Publikationen waren sie noch nach Äquivalenten geschrieben. Berthelot nahm dann an, daß auch in den Retorten der Gasfabriken dieselbe Reaktion das Toluol erzeugt. Die Entstehung von Xylol führte er ebenfalls auf Styrol zurück, das durch Aufnahme von Wasserstoff in Äthylbenzol übergehe, das dann sich in Xylol umlagere.

Da er ferner gefunden hatte, daß bei Rotglühhitze aus Benzol und Ammoniak sich etwas Anilin bildet, so führte er die Bildung der hauptsächlichsten Bestandteile des Steinkohlenteers auf Kondensation einer kleinen Zahl einfacher Verbindungen, und zwar wesentlich auf Acetylen, Äthylen und Ammoniak zurück. „Deux conditions générales président au développement du goudron, savoir: La distillation sêche de la houille, c'est-à-dire la décomposition

[1]) C. r. **65**, 507 (1867).
[2]) A. ch. [4] **12**, 81 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0357-0 DFG

d'une matière organique complexe, sous l'influence d'une température croissante jusqu'au rouge vif, et l'action prolongée de la température rouge sur les produits formés d'abord pendant la distillation sêche. Suivant que l'une et l'autre de ces conditions prédomine, les produits changent de nature et de proportion relative. Dans la destillation industrielle de la houille, la seconde condition, c'est-à-dire l'influence de la température rouge, est d'ordinaire rendue prépondérante. Les principes du goudron énumérées plus haut[1]) prennent surtout naissance dans cette condition. — Les corps développés sous l'influence prolongée de la température rouge sont formés non seulement au dépens de la houille, mais aussi aux dépens d'une multitude d'autres substances organiques: c'est pourquoi ils doivent être engendrés par la transformation et par les actions réciproques d'un petit nombre de principes, produits ultimes de toute décomposition." In betreff des Auftretens von Naphtalin bei der trockenen Destillation hat schon Reichenbach 1831 auf Grund seiner Versuche die Ansicht aufgestellt, daß es sich aus den entstandenen Dämpfen durch Einwirkung höherer Temperatur bilde.

Wenn auch Berthelot wiederholt vorgeworfen wurde, er habe sich bei seinen Feststellungen zu sehr auf qualitative Reaktionen verlassen, so haben sich seine Angaben über die pyrogenen Synthesen doch im großen und ganzen bestätigt, wie es sich vor allem aus den in größerem Maßstab in der allerletzten Zeit ausgeführten Versuchen über pyrogene Acetylen-Kondensationen ergeben hat[2]). Inwieweit aber bei der Bildung des Teers neben dem Aufbau aus den einfachen Kohlenwasserstoffen auch die Zersetzung von in den Steinkohlen enthaltenen komplizierten Stoffen eine wesentliche Rolle spielt, wird wohl das ebenfalls in der letzten Zeit begonnene Studium der chemischen Natur der Steinkohlen aufklären. Berthelot verbleibt jedenfalls das Verdienst, zuerst das Problem über die Teerbildung auf Grund eigener experimenteller Untersuchungen in seinen wesentlichsten Gesichtspunkten entwickelt zu haben.

In älterer Zeit war der Gasteer noch ein unerwünschtes Nebenprodukt gewesen, das nur eine beschränkte Anwendung zum Konservieren von Holz und zur Fabrikation von Dachpappe gefunden hatte. Vergeblich hatte Runge versucht, es zu verwerten. Ein wertvolles Rohprodukt und eine reiche Fundgruppe zahlreicher wichtiger und interessanter Körper wurde es erst, als die Industrie der Teerfarben sich entwickelte. Die Entdeckung von Naphtalin, Anthracen und Phenol ist schon früher erwähnt worden. Nach-

[1]) Es sind dies Benzol, Toluol, Xylol, Styrol, Cumol, Naphtalin, Acenaphten, Anthracen, Phenol und Anilin.

[2]) R. Meyer, B. **45**, 1609 (1912) und **46**, 3183 (1913).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0358-5 DFG

zutragen ist noch, daß in verschiedenen chemischen Werken schon angegeben war, im Teer sei auch Benzol enthalten, bestimmt nachgewiesen wurde dies aber erst durch Hofmann[1]), der 1845 mitteilte, daß aus den leicht flüchtigen Anteilen sich Anilin darstellen läßt. 1847 nahm dann Mansfield ein Patent auf Anwendung des Teerbenzols zur Darstellung von Nitrobenzol, das bald darauf als künstliches Bittermandelöl oder Essence de Mirbane in den Handel kam. Derselbe zeigte auch, wie sich reines Benzol aus Teerölen gewinnen läßt und fand, daß auch Toluol in denselben enthalten ist[2]). Als Muspratt und Hofmann vier Jahre vorher Toluol zu ihrer Arbeit über Toluidin nötig hatten, mußten sie es aus Tolubalsam gewinnen. Ebenso hatte Fittig 1862 bei seinen ersten Arbeiten über Benzolderivate diesen Kohlenwasserstoff noch aus Benzoesäure dargestellt, da er in reinem Zustand noch nicht käuflich war. Für die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe sowie für Phenol änderte sich dies erst in dem Maße, als durch die Fabrikation der Anilinfarben auch die Teerdestillation zu besserer Entwicklung gelangte.

Die Gewinnung des künstlichen Alizarins machte es dann auch möglich, die über 300° siedenden Bestandteile des Teers für wissenschaftliche Arbeiten zu verwerten. Laurent hatte 1837 Chrysen und Pyren aus einem Material isoliert, das er aus einer Fabrik erhielt, die Öle und Fette zur Leuchtgasbereitung benutzte. Williams konnte dann 1855 nachweisen, daß im Steinkohlenteer Chrysen vorkommt, Pyren fand er in demselben nicht. Auch Berthelot hat bei seinen pyrogenen Synthesen das Auftreten von Chrysen, aber nicht von Pyren beobachtet. Von einer Fabrik, welche die Destillation von Teer bis auf Koks ausführte, erhielten Ende der sechziger Jahre Graebe und Liebermann eine feste Masse, die sich durch Schwefelkohlenstoff in einen schwer und einen leicht löslichen Teil trennen ließ. Liebermann[3]) konnte aus dem ersteren Chrysen isolieren, es genauer untersuchen und die Richtigkeit der von Galletly 1864 aufgestellten Formel $C_{18}H_{12}$ bestätigen. Graebe[4]) stellte aus dem leicht löslichen Teil mit Hilfe der sehr charakteristischen Pikrinsäureverbindung das Pyren rein dar, ermittelte seine Zusammensetzung und fand, daß dasselbe zu den Kohlenwasserstoffen gehört, die bei der Oxydation Chinone liefern.

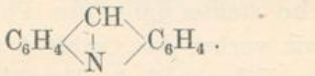
Aus einem gleichfalls aus der Verarbeitung des Teers auf Anthracen stammenden Material haben Fittig und Gebhardt 1877[5]) außer Pyren noch einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$, den sie Fluoran-

[1]) A. **55**, 200 (1845).
[2]) A. **69**, 162 (1849).
[3]) B. **3**, 152 (1870).
[4]) B. **3**, 742 (1870).
[5]) B. **10**, 2143 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0359-4 DFG

then nannten, erhalten. Zu der gleichen Zeit hat G. Goldschmiedt[1]) bei den Untersuchungen des sogenannten Stuppfetts, welches in Idria bei der Destillation der Quecksilbererze gewonnen wurde, sowohl Pyren wie den von ihm Idryl genannten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ isoliert[2]). Aus einem Vergleich der unabhängig voneinander ausgeführten Arbeiten ergab sich die Identität von Idryl und Fluoranthen. Seit jener Zeit ist weder das Pyren noch das Fluoranthen mehr im Steinkohlenteer aufgefunden worden. Es ist daher recht wahrscheinlich, daß der damals erhaltene Teer zum Teil aus Gasfabriken stammte, die auch Öle oder bituminöse Substanzen verarbeiteten.

Infolge der Verwertung der hochsiedenden Destillate des Teers zur Anthracengewinnung wurden auch neue Bestandteile entdeckt. Durch Ausziehen von Rohanthracen mit Säuren erhielten Graebe und Caro 1870 eine Base, die auf die Haut und namentlich die Schleimhäute heftig reizend einwirkt und der sie daher den Namen Acridin gaben[3]). Als sie nach einer Unterbrechung ihre Untersuchung wiederaufnahmen, fanden sie[4]), daß diese Base, für die sie anfangs die Formel $C_{12}H_9N$ angenommen hatten, in naher Beziehung zum Chinolin steht. Sie hatten durch Oxydation des Acridins eine Chinolindicarbonsäure erhalten. Riedel[5]) gelangte dann in einer Arbeit über Chinolincarbonsäure zur Ansicht, daß die Zusammensetzung des Acridins der Formel $C_{13}H_9N$ entspricht und als Anthracen anzusehen sei, in dem ein CH durch Stickstoff ersetzt und ihre Konstitution daher die folgende ist:



Beweisend für diese Ansicht wurde die zu derselben Zeit von Bernthsen und Bender aufgefundene schöne Synthese des Acridins aus Diphenylamin und Ameisensäure[6]).

Ein zweiter stickstoffhaltiger Körper wurde aus Rohanthracen beim Destillieren desselben über Ätzkali erhalten. Dieses Verfahren wurde zur Reinigung des Anthracen im großen angewandt[7]). Glaser,

[1]) Guido Goldschmiedt (1850—1915), war zu Triest geboren, hatte in Wien und Heidelberg und dann in Straßburg unter Baeyer studiert. Er wurde 1875 Privatdozent in Wien, 1891 Professor in Prag und 1911 an die Universität Wien berufen. Das Stuppfett hat er ausführlich untersucht und dann sich neben anderen Arbeiten eingehend mit dem Studium des Papaverins beschäftigt. Nekrolog in B. **49**, 893 (1916).

[2]) B. **10**, 2022 (1870).

[3]) B. **3**, 746 (1870).

[4]) B. **13**, 99 (1880).

[5]) B. **16**, 1611 (1883).

[6]) B. **16**, 1805 (1883).

[7]) Hierüber wurde erst 1880, A. **202**, 23 Mitteilung gemacht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0360-5 DFG

der mit der Fabrikation von Alizarin beschäftigt war, suchte die Wirkungsweise des Alkalis aufzuklären und fand, daß hierbei ein Rückstand entsteht, der bei stärkerem Erhitzen sich vollständig zersetzt, aber nach Behandeln mit Wasser beim Sublimieren einen bei 230° schmelzenden farblosen Körper liefert, der sich wie ein Kohlenwasserstoff verhält und den er in Gemeinschaft mit Graebe untersuchte. Wie sie in ihrer gemeinschaftlichen Arbeit[1]) angaben, entspricht dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_9N$. Da derselbe in Säuren und Alkalien unlöslich ist und wie die Kohlenwasserstoffe eine gefärbte Verbindung mit Pikrinsäure liefert, so nannten sie ihn Carbazol. Einen näheren Einblick in seine Konstitution lieferte die Synthese. Graebe fand, daß das Carbazol aus Diphenylamin beim Durchleiten durch eine glühende Röhre entsteht und stellte daher folgende Formel für es auf[2]):

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > NH .$$

Ein anderer Begleiter des Anthracens wurde gleichzeitig von Graebe und Glaser[3]) sowie von Fittig und Ostermeyer[4]) entdeckt. Aus der Untersuchung ergab sich, daß er mit Anthracen isomer ist. Da bei der Oxydation des Phenanthrenchinons eine Diphenyldicarbonsäure entsteht, so prägte Fittig den Namen Phenanthren und wies darauf hin, wie schon auf S. 335 angegeben ist, daß demselben die früher für Anthracen bevorzugte Formel zukommt. Graebe stellte dann das Phenanthren synthetisch in ähnlicher Weise wie vorher das Carbazol dar. Er erhielt es sowohl aus Stilben wie aus Dibenzyl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre. Dieses Verfahren, welches er später auch zur Synthese des von Berthelot 1867 im Steinkohlenteer aufgefundenen Fluorens anwandte, hatte er dann als Diphenylbildung innerhalb des Moleküls[5]) bezeichnet und nachgewiesen, daß bei derselben Wasserstoff nur in geringer Menge auftritt, dagegen ein Teil der ursprünglichen Substanz zerlegt wird, wie z. B. folgende Gleichung für die Entstehung des Phenanthrens zeigt:

$$3 \begin{array}{l} C_6H_5 - CH \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5 - CH \end{array} = 2 \begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{array} + 2\, C_6H_5 \cdot CH_3 .$$

Bei der Bildung des Carbazols entstehen als Spaltungsprodukte Benzol und Ammoniak oder Anilin. Da diese Reaktion bei ver-

[1]) B. **5**, 13 und A. **163**, 343 (1872).
[2]) B. **5**, 376 (1872).
[3]) B. **5**, 861 (1872).
[4]) B. **5**, 934 (1872).
[5]) A. **174**, 177 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0361-1 DFG

hältnismäßig niederer Temperatur (dunkle Rotglut) erfolgt, so erfahren die Spaltungsprodukte keine wesentlich weitere Umwandlung.

Auf Grund eines Vergleichs des Verhaltens und der Eigenschaften von Chrysochinon und Phenanthrenchinon hatte Graebe für Chrysen die Formel

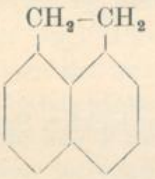
$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4-CH \end{array}$$

aufgestellt[1]) und dann in Gemeinschaft mit Bungener gefunden, daß dieser Kohlenwasserstoff beim Durchleiten von Naphtylphenyläthan $C_{10}H_7-CH_2-CH_2-C_6H_5$ durch eine glühende Röhre entsteht[2]).

Im Anschluß an seine frühere Untersuchung fand Berthelot in Gemeinschaft mit Bardy, daß Acenaphten sich aus Äthylnaphtalin beim Leiten durch eine rotglühende Röhre erhalten[3]) läßt. Nachdem dann Behr und van Dorp gefunden hatten, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Oxydation eine von ihnen Naphtalsäure genannte Naphtalindicarbonsäure liefert, stellten diese Chemiker für Acenaphten folgende Formel auf[4]):

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right. .$$

Bamberger und Philip gelang es dann vierzehn Jahre später[5]) zu beweisen, daß jene Säure ein 1·8 Derivat ist und daß obige Acenaphtenformel sich in folgender Weise weiter auflösen läßt:



Bei dieser Gelegenheit schlugen sie auch für die Bezeichnung der der Reihe 1·8 angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins das Präfix „Peri" vor.

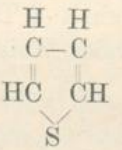
Im Anschluß an die von Riedel entwickelte Formel für Acridin zeigte Graebe[6]), daß auch dieser Teerbestandteil durch pyrogene Synthese, und zwar aus o-Tolylanilin erhalten wird.

Nachdem infolge der Farbenfabrikation auch die Teerindustrie sich wissenschaftlicher entwickelt hatte, wurden die oben erwähnten Substanzen zugänglicher und daher der Gegenstand zahlreicher

[1]) B. **7**, 782 (1874).
[2]) B. **12**, 1078 (1878).
[3]) C. r. **74**, 1463 (1872).
[4]) B. **6**, 60 (1873).
[5]) B. **20**, 237 (1887).
[6]) B. **17**, 1370 (1884).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0362-6

Untersuchungen. Auch wurden später neue interessante Bestandteile, wie Cumaron und Inden, im Steinkohlenteer aufgefunden. Hier kann nur noch, als in den Rahmen dieses Abschnittes fallend, die interessante Entdeckung des Thiophens erwähnt werden. Baeyer hatte 1879 angegeben, daß beim Schütteln von in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem Isatin mit käuflichem, als rein bezeichnetem Benzol ein blauer Farbstoff entsteht. Diese Reaktion wollte V. Meyer, wie er in seinem Buch über Thiophen mitteilte, benutzen, um in der Vorlesung die Bildung von Benzol aus Benzoesäure nachzuweisen. Die Blaufärbung trat aber nicht ein. Der Versuch war also nicht so verlaufen, wie er nach Vorversuchen mit käuflichem Benzol erwartet hatte, dagegen führte er zur Entdeckung des Thiophens. V. Meyer ermittelte sofort[1]), daß alle Proben von Teerbenzol jene Reaktion geben, aber durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure diese Eigenschaft verlieren. Dann gelang es ihm[2]), aus der hierbei gebildeten Sulfonsäure eine bei 84° siedende Flüssigkeit zu isolieren, deren Analyse und Dampfdichte der Formel C_4H_4S entsprach und die die Veranlassung ist, daß Benzol aus Teer sich leicht braun färbt. Er nannte sie Thiophen und nahm schon am Anfang seiner Untersuchung an, daß dasselbe vermutlich folgende, dem Furfuran entsprechende Konstitution



besitze. Die bald darauf entdeckten Synthesen lieferten Stützpunkte für diese Ansicht.

In Gemeinschaft mit Sandmeyer fand V. Meyer, daß beim Durchleiten von Äthylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel neben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff Thiophen entsteht[3]). Dann teilte er mit, daß es auch beim Durchleiten von Schwefeläthyl durch eine glühende Röhre gebildet wird[4]). Im gleichen Jahre zeigten Volhard und H. Erdmann[5]), daß man es auch bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Bernsteinsäureanhydrid erhält. In seinem 1888 erschienenen Buch, „Die Thiophengruppe", hat dann V. Meyer die Resultate seiner zahlreichen vortrefflichen Untersuchungen sowie die von Anderen erhaltenen zusammengestellt.

[1]) B. **15**, 2893 (1882).
[2]) B. **16**, 1465 (1883).
[3]) B. **16**, 2176 (1883).
[4]) B. **18**, 217 (1885).
[5]) B. **18**, 454 (1885).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0363-2 DFG

Nachdem in früherer Zeit Kreosot und Carbolsäure meist als identisch angesehen wurden, ergab sich aus späteren Untersuchungen, daß dies nicht der Fall ist und daß im Holzteer alkalilösliche Substanzen vorkommen, die im Steinkohlenteer nicht enthalten sind. Reichenbach hatte schon beobachtet, daß sein Kreosot mit Ätzkali eine krystallinische Verbindung bildet. Von dieser Angabe ausgehend, gelangte Hlasiwetz 1858[1]) dazu, einen der Bestandteile, den er Kreosol nannte, in reinem Zustand zu isolieren und seine Zusammensetzung $= C_8H_{10}O_2$ nachzuweisen. Die Konstitution desselben wurde durch Hugo Müller[2]) ermittelt, indem dieser fand, daß das Kreosol beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure unter Abspalten von Jodmethyl in Oxykresylsäure (Homobrenzcatechin) übergeht und also als methylierte Oxykresylsäure zu betrachten ist. Gorup-Besanez[3]) zeigte dann, daß in den etwas niedriger siedenden Anteilen des Holzteers eine Verbindung vorkommt, die mit dem 1826 von Unverdorben durch trockene Destillation von Guajacharz erhaltenen Guajacol identisch ist. Er fand dann, daß auch dieses ein Methyläther, und zwar methyliertes Brenzcatechin ist[4]).

Unklar blieb aber, warum die Analysen der nur durch Destillation voneinander getrennten Bestandteile des Buchenholzteers, mehrere Prozente Kohlenstoff mehr ergaben, als dem Guajacol und dem Kreosol entspricht. Auch die von Gorup-Besanez beobachtete Bildung gechlorter Chinone aus Kreosot ließ sich schwer erklären. Marasse gelang es, diese Tatsachen aufzuklären[5]), indem er nachwies, daß im Buchenholzteer auch Phenol und seine Homologen vorkommen und daß das Kreosot aus zwei Reihen von Verbindungen besteht, von denen nur die Guajacolreihe krystallisierte Salze bildet. Er veranschaulichte durch folgende Formeln, daß in beiden Reihen Verbindungen von fast gleichen Siedepunkten vorkommen, wodurch sich das Verhalten beim Destillieren erklärt.

Phenolreihe	Siedepunkt	Guajacolreihe	Siedepunkt
$C_6H_5 \cdot OH$	184°	—	—
$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$	203°	$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$	200°
$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\CH_3\end{cases}$	220°	$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH_3\end{cases}$	219°

[1]) A. **106**, 339 (1858).

[2]) Z. **7**, 703 (1864).

[3]) E. von Gorup-Besanez (1817—1878) war zu Graz geboren, hatte in München Medizin studiert, sich dann aber mit chemischen Untersuchungen beschäftigt. Er wurde 1849 in Erlangen zum außerordentlichen und 1855 zum ordentlichen Professor ernannt. Am bekanntesten wurde er durch seine vortrefflichen Lehrbücher.

[4]) A. **143**, 129 (1867).

[5]) A. **152**, 59 (1869).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0364-8 DFG

In betreff der Ansicht, daß die Bildung der Teerbestandteile unabhängig von der Natur des angewandten Materials sei, sagte Marasse: „Es ist wahrscheinlicher, daß eigentümliche im Holz vorkommende Stoffe die Veranlassung zur Bildung des Guajacols und des Kreosols sind.“ Hiermit stimme auch überein, daß, wie Julius Erdmann gefunden hat, aus Holz durch Schmelzen mit Ätzkali Brenzcatechin erhalten wird.

In den siebziger Jahren wurde die Konstitution des von Reichenbach als Picamar beschriebenen, höher wie Kreosot siedenden Bestandteils des Buchenholzteers aufgeklärt. Hofmann erkannte, daß es aus den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und deren Homologen besteht[1]). Auch zeigte er, daß Reichenbachs Cedriret aus dem Pyrogalloldimethyläther gebildet wird und mit der bei der Holzessigfabrikation erhaltenen gefärbten Verbindung übereinstimmt, die Liebermann als Cörulignon bezeichnet hatte und für die dieser Chemiker die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_2 \\ \quad\quad\ \backslash O \rangle \\ C_6H_2 \langle\ \ O \\ \quad\quad\ \backslash (OCH_3)_2 \end{array}$$

aufstellte. Es ist dies das erste Beispiel eines Zweikernchinons.

Im darauffolgenden Jahre wies Hofmann nach[2]), daß die in dem blauen Reichenbachschen Pittakal enthaltene Eupittonsäure sich in analoger Weise bildet wie das Pararosanilin aus Anilin und Toluidin und veranschaulichte dies durch die Gleichung:

$$\underset{\substack{\text{Pyrogallussäure}\\ \text{Dimethyläther}}}{2\,C_8H_{10}O_3} + \underset{\substack{\text{Methylpyrogallussäure}\\ \text{Dimethyläthre}}}{C_9H_{12}O_3} = \underset{\text{Eupittonsäure}}{C_{25}H_{26}O_9} + 3\,H_1$$

Er betrachtete daher die Eupittonsäure als sechsfach methoxylierte Rosolsäure[3]):

$$C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3\,.$$

[1]) B. **11**, 329 (1878).
[2]) B. **12**, 1371 (1879).
[3]) Sie wird jetzt richtiger als ein Aurinderivat bezeichnet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0365-4 DFG