



Die Benzolformel

von

Klaus-Peter Zeller*, Felix Bächle, Peter Haiss und Jochen Neumaier

* Korrespondenzautor: kpz@uni-tuebingen.de



MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT

Chemie / Institut für Organische Chemie



Zusammenfassung:

In dieser Abhandlung wird die Geschichte der Benzolformel von der geschlossenen Kette (1865) und der Oszillationshypothese (1872) Kekulé's bis zur quantenmechanischen Behandlung durch E. Hückel (1931) und L. Pauling (1933) nachgezeichnet. Die erstmalige Formulierung des Benzolmoleküls als Sechseck mit abwechselnd Doppel- und Einfachbindungen geht auf Claus (1866) zurück. Die heftig diskutierte Frage, ob Loschmidt bereits 1861 eine ringförmige Verkettung von sechs C-Atomen zur Wiedergabe des Benzolkerns entwickelt hat, wird sorgfältig untersucht. Die Gründe, die in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zur Aufstellung alternativer Formeln geführt haben, werden diskutiert: Diagonalformel (Claus 1866), Prismenformel (Claus 1866, Ladenburg 1869), Dewar-Formel (Städeler 1868, Dewar 1869), Zentrische Formel (L. Meyer 1872, Armstrong 1887, Baeyer 1887), Thiele-Formel (1899). Die zentrische und die Thiele-Formel kommen unserer heutigen, elektronentheoretisch begründeten Auffassung von der Natur des Benzols am nächsten. Eine Benzolformel, die das Molekül mit einer besonderen Packung von sechs C-Tetraedern beschreibt, geht auf Marsh (1882), Loschmidt (1890) und Erlenmeyer jun. (1901) zurück.

Armstrong (1890), Bamberger (1893) und Crocker (1922) haben die Idee des aromatischen Sextetts entwickelt, allerdings ohne diesen Begriff einzuführen. Sie umschrieben das aromatische Sextett mit *double ring* (Hexagon mit hinein gesetztem "c"), *hexazentrischen Valenzen* und *six aromatic electrons*. Die endgültige Formulierung mit einem Kreis im Hexagon stammt von Robinson (1925). Später hat Clar (1972) mit seiner aromatischen π -Sextett-Regel ein Ordnungsprinzip für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen.

In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelten E. Hückel (1931) und Pauling (1933) die Valence-Bond- bzw. Resonanztheorie und erklärten damit die besonderen Eigenschaften des Benzols auf quantenmechanischer Grundlage. Das zweite quantenmechanische Verfahren, die Hückel-Molekülorbital-Methode (1931), zeigt, dass alle planaren Ringe mit $4n+2$ π -Elektronen abgeschlossene, energetisch stabilisierte Elektronenkonfigurationen ausbilden. Die Weiterentwicklung der quantenmechanischen Verfahren hin zu den *ab-initio*-Methoden hat zu immer genaueren und detaillierteren Erkenntnissen der Bindungsverhältnisse des Benzolmoleküls geführt.

Schlagworte:

Bicarburet of Hydrogen, Benzin, Benzol, Benzene, Benzène, Phène, Geschlossene Kette (Chaîne Fermée), Benzolsymmetrie, Kekulé-, Claus-, Ladenburg-, Dewar-, Loschmidt-Formel, Zentrische Formel (L. Meyer, H. E. Armstrong, A. Baeyer), Thiele-Formel, Marsh/ Loschmidt/ Erlenmeyer-Formel, Oszillationshypothese, Aromatisches Sextett, Valence-Bond-Methode,

Mesomerie, Resonanz, Hückel-Molekül-Orbital-Methode, Hückel-Regel, Frost-Kreis, Benzolgeometrie, Aromatizitätskriterien.

Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Kondensierte Aromaten, Clars Aromatische π -Sextett-Regel, Acene, Helicene, Circulene, Kekulen.

Summary:

This essay depicts the history of the benzene formula reaching from the closed chain (chaîne fermée 1865) and the oscillation hypothesis (1872) of Kekulé to the quantum mechanical treatment of E. Hückel (1931) and L. Pauling (1932). The first formulation of the benzene molecule as a hexagon with alternating double and single bonds can be found in a report written by Claus (1866). A graphical representation of benzene by Loschmidt (1861) awoke a heated controversy about the question whether this scientist was the first to describe the benzene nucleus as a cyclic linkage of six carbon atoms. This problem is carefully analysed. The reasons why several alternative benzene formulae were established in the second half of the 19th century are discussed: diagonal formula (Claus 1866), prism formula (Claus 1866, Ladenburg 1869), Dewar formula (Städeler 1868, Dewar 1869), centric formula (L. Meyer 1872, Armstrong 1887, Baeyer 1887), Thiele formula (1899). The centric and the Thiele formula reveal close similarities to our present understanding based on electronic theory. A benzene formula describing the molecule as a special packing of six carbon tetraeders was developed by Marsh (1882), Loschmidt (1890) and Erlenmeyer jun. (1901).

Armstrong (1890), Bamberger (1893) and Crocker (1922) inaugurated the idea of the aromatic sextet, however, without using this term. Instead, they used the following paraphrases "double ring" (expressed by placing "c" for centric into the hexagon), "hexacentric valencies" and "six aromatic electrons". In 1925 Robinson symbolized the concept of the aromatic sextet by drawing a circle into the benzene hexagon. Later, in 1972, Clar created on the basis of his "aromatic π -sextet rule" a classification principle for polycyclic aromatic hydrocarbons.

In the 1930s E. Hückel (1931) and L. Pauling (1933) developed the valence bond or resonance theory to explain the particular properties and structure of benzene on a quantum theoretical base. The second quantum theoretical procedure, the Hückel molecular orbital theory (1931) provided the cognition that, in general, all planar rings having $4n+2$ π -electrons possess stable closed-shell electronic configurations. The progress of the quantum theoretical procedures (ab initio methods) yielded increasingly precise and detailed insights into the bonding conditions of the benzene molecule.

Key Words:

Bicarburet of Hydrogen, Benzin, Benzol, benzene, benzène, phène, closed chain (chaîne fermée), symmetry of benzene, Kekulé formula, Claus formula, Ladenburg formula, Dewar formula, Loschmidt formula, centric formula (L. Meyer, H. E. Armstrong, A. Baeyer), Thiele formula, Marsh/ Loschmidt/ Erlenmeyer formula, oscillation hypothesis, aromatic sextet, valence bond theory, mesomerism, resonance, Hückel molecular orbital theory, Hückel's rule, Frost's Circle, geometry of benzene, criteria for aromaticity.

Naphthalene, anthracene, phenanthrene, condensed aromatics, Clars' aromatic π -sextet rule, acene, helicene, circulene, kekulene.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Überblick	1
2	Die Entdeckung des Benzols.....	6
3	Die Benzolformel im 19. Jahrhundert	7
3.1	Die Kekulé-Formel.....	7
3.1.1	Die geschlossene Kette (chaîne fermée).....	7
3.1.2	Die Oszillationshypothese.....	13
3.1.3	Der Beweis der Äquivalenz der sechs H-Atome des Benzols.....	18
3.1.4	Die Bestimmung des Substitutionsmusters	21
3.1.5	Die Loschmidt-Kontroverse.....	23
3.1.6	Die Traumlegende.....	25
3.1.7	Die Kekulé-Formel und Eigenschaften des Benzols	26
3.2	Die alternativen Benzolformeln	27
3.2.1	Die Claus- und die Ladenburg-Formel.....	29
3.2.2	Die zentrische Formel (L. Meyer (1872), Armstrong (1887), Baeyer (1887)) ...	45
3.2.3	Die Dewar-Formel	51
3.2.4	Vergleichende Betrachtung der Kekulé- und der alternativen Formeln nach Claus, Ladenburg, L. Meyer/Armstrong/Baeyer und Dewar. Eine Zwischenbilanz.....	54
3.3	Die Thiele-Formel.....	58
3.4	Die Marsh-Loschmidt (II)- Erlenmeyer-Formel	59
4	Die Benzolformel im 20. Jahrhundert	65
4.1	Vorbemerkungen	65
4.2	Vor-quantenmechanische Beschreibungen (Das aromatische Sextett).....	66
4.3	Die Quantenmechanische Beschreibung des Benzols.....	70
4.3.1	Valence-Bond-Methode, Mesomerie, Resonanz.....	70
4.3.2	Hückel-Molekülorbital-Theorie (HMO)	74
4.4	Die Benzolgeometrie	79
4.5	Der problematische Aromatizitätsbegriff.	81
4.6	Die Kekulé-Grenzstruktur als Reaktionsformel.....	84

5	Die Benzolformel von August Kekulé bis E. Hückel und L. Pauling. Eine Zusammenfassung.....	86
6	Kondensierte Aromaten	89
6.1	Naphthalin.....	89
6.2	Anthracen und Phenanthren	97
6.3	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Clars Aromatische π -Sextett-Regel.	100
7	Anhang.....	107
7.1	Das Kekulé-Denkmal in Bonn (Titelseite)	107
7.2	Bicarburet of Hydrogen. Faradays Entdeckung des Benzols (Kap. 2).....	107
7.3	Feiern zur Benzolentdeckung im Wandel der Zeit (Kap. 2).....	109
7.4	F.W. Findig, Zur Constitution des Benzols, Berichte der durstigen chemischen Gesellschaft 1886.....	110
7.5	Sechsfache Äquivalenz der H-Atome des Benzols (Kap. 3.1.3)	111
7.6	Ozonolyse des Benzols (Kap. 3.1.7).....	113
7.7	Cancerogenität des Benzols und anderer Aromaten (Kap. 3.1.7).....	114
7.8	Oxidation der isomeren Dihydro-ortho-Phthalsäuren (Kap. 3.2.1)	115
7.9	Ladenburg-Mesitylen (Kap. 3.2.1).....	116
7.10	Decarboxylierung der Dioxobernsteinsäure I (Kap. 3.2.1).....	116
7.11	Der Mills-Nixon-Effekt.....	116
8	Danksagungen.....	125
	Literaturliste und Anmerkungen:	126

1 Einleitung und Überblick

Mit dieser Abhandlung wollen wir die Geschichte der Benzolformel von August Kekulé bis zu Erich Hückel und Linus Pauling nachzeichnen. Die Struktur des 1825 von Michael Faraday aus den Rückständen der Londoner Leuchtgasfabrikation isolierten und 1833 von Eilhard Mitscherlich durch Decarboxylierung der Benzoesäure erstmals synthetisierten Benzols war über ein Jahrhundert Gegenstand widerstreitender Theorien bis Anfang der 1930er Jahre die Anwendung der neuen quantentheoretischen Valenzlehre eine befriedigende Antwort geben konnte. Benzol ist nicht einfach nur ein Vertreter unter den 15 bis 20 Millionen heute bekannten organischen Verbindungen. Es ist, um es mit den Worten von Hiberty und Shaik auszudrücken, ein Paradigma, das wie kaum ein anderes Molekül unser Verständnis der chemischen Bindung bereichert hat.



Kekulé



Claus / Ladenburg



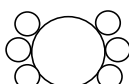
Dewar



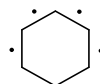
L. Meyer /
Armstrong / Baeyer



Thiele



Loschmidt



Crocker



Robinson

Im Jahre 1865 veröffentlichte Kekulé eine kurze Notiz, die als Geburtsstunde der Benzolformel gilt. In der zur Wiedergabe der Molekülstruktur benutzten Symbolik der geschlossenen Kette wird kaum ein heutiger Chemiestudent die Kekulé-Formel wiedererkennen. Auf der Basis der bekannten di-, tri- und tetrasubstituierten isomeren Benzolderivaten postulierte Kekulé die Äquivalenz der sechs H-Atome des Benzols. Den Beweis dieser Symmetrie (D_{6h}) erbrachten heute fast vergessene Wissenschaftler auf experimentell und intellektuell anspruchsvollen Wegen, die uns größten Respekt abverlangen. Spätestens die Transformation der geschlossenen Kette in eine hexagonale Valenzstrichschreibweise zeigte allerdings, dass Kekulés Vorschlag im strengen Sinne die Symmetriebedingung nicht erfüllt. Dieses Manko behob Kekulé 1872 mit der Oszillationshypothese. Dabei handelt es sich um ein mechanisches Modell, in dem die beiden zeichenbaren Kekulé-Strukturen sich ständig ineinander umwandeln. Als zeitlicher Mittelwert resultiert dann die vollkommene Symmetrie. Es gibt Auslegungen, die in der Oszillationshypothese kein Gleichgewicht, sondern eine vor-quantenmechanische Formulierung der Resonanzvorstellung sehen.

Bemerkenswert ist die Überschrift, mit der Kekulé seine vielleicht wichtigste Arbeit zur Benzolstruktur versah: „Ueber einige Condensationsprodukte des Aldehyds“. Auch bei anderen Publikationen Kekulés wird ein Hang zu kryptischen Titeln deutlich.

Eine Legende besagt, dass Kekulé die Idee zur Benzolformel zuflog, als er an seinem Lehrbuch arbeitend in seinem Genter Arbeitszimmer vor dem brennenden Kamin saß und in einen Halbschlaf verfiel. Auf dem ihm zu Ehren 1890 in Berlin veranstalteten „Benzolfest“ erzählte er in seiner Dankesrede, dass vor seinem geistigen Auge sich schlängelnde Atomketten erschienen, von denen sich einige zu Ringen schlossen. Kekulé benutzte in seiner Nacherzählung ein Vierteljahrhundert später das Bild einer sich in den Schwanz beißenden Schlange. Dieses Traumerlebnis muss in das Jahr 1864 datiert werden, da Kekulé nach dem Hinscheiden seiner ersten Frau Stephanie an Kindbettfieber (3.5.1863) erst wieder im Laufe des Jahres 1864 sich aufraffen konnte, seine Arbeit am Lehrbuch fortzusetzen. Nach der Niederschrift des Artikels zur Benzolformel ließ er noch einige Zeit verstreichen, bis er das Manuskript bei der Société Chimique in Paris einreichte.

Kekulés Traum wurde und wird bis in unsere Tage hinein bei jeder Gelegenheit bemüht, weiter ausgeschmückt und mit dem aus der ägyptischen und griechischen Mythologie überlieferten Orouborus-Symbol, das auch in der Alchimie eine Rolle spielte, in Verbindung gebracht.

Es gibt noch eine mehrere Jahre frühere Traumgeschichte, die sich während Kekulés Aufenthalt in London (1854/55) auf dem Oberdeck eines Omnibusses ereignet haben soll. Danach verbrachte Kekulé einen Abend bei seinem Freund Hugo Müller in Islington, um strukturchemische Fragen zu diskutieren. Auf der Rückfahrt zu seinem Quartier in der Clapham Road nickte er ein und sah, noch angeregt von der abendlichen Diskussion, im Halbschlaf sich bewegende und vereinigende Atome. Kekulé berichtete, dass ihm dabei entscheidende Ideen zu seiner 1858 veröffentlichten Strukturtheorie zufielen (Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, unverzweigte und verzweigte C-Ketten), mit denen er Ordnung in die Vielfalt der Kohlenstoffverbindungen bringen konnte.

Das mag alles stimmen, denn dass Kekulé erschöpft von dem Ringen mit schwierigen Problemen von diesen bis in seine Träume hinein verfolgt wurde, ist leicht nachvollziehbar. Befremdlich ist, dass die Traumdeuterei mit ihren immer weiter getriebenen Auslegungen und Überinterpretationen so sehr die Diskussion beherrschen, dass das eigentliche Thema, nämlich die Strukturchemie und die Benzolformel, in den Hintergrund zu geraten droht. Grotesk wird es, wenn der Autor einer theoretischen Arbeit zur Aromatizität im Jahre 2000 auf die Traumgeschichten glaubt zurück greifen zu müssen, diese dabei durcheinanderbringt und die Idee zur Benzolformel mit der Omnibusfahrt in London verbindet.

Loschmidt publizierte 1861 eine Schrift, in der er mit einer eigenen, aber leicht dechiffrierbaren Symbolik die Strukturen zahlreicher Moleküle wiedergab. Viele dieser Strukturwiedergaben sind richtig, bis auf ausgerechnet jene des Benzols. Das Benzolmolekül wird mit einem großen Kreis für die Agglomeration von sechs C-Atomen (C_6^{VI} -Kern) ausgedrückt, an dem sechs H-Atome als kleine Kreise so fixiert sind, dass ein Gebilde mit D_{2h} -Symmetrie resultiert. Den großen Kreis beschrieb Loschmidt als die Projektion der Wirkungssphäre des C_6^{VI} -Kerns auf die Papierebene. Darin sind keinerlei Angaben zur Verknüpfung der sechs C-Atome enthalten. Loschmidt selbst hat nach dem Erscheinen der Kekulé-Formel für Benzol nie einen Prioritätsanspruch erhoben. Dies taten später Andere bis hinein in journalistische Kreise.

Wenn auch die Kekulé-Formel mit den Bildungsreaktionen, z.B. Trimerisierung des Acetylens, gut harmoniert und in der erweiterten Fassung der Oszillationsformel die Symmetrieverhältnisse des Benzols wiedergibt, so ist sie doch ungeeignet, die Reaktionsträgheit im Vergleich zu den Olefinen zu erklären. Dies und der Umstand, dass die Oszillationshypothese die damaligen Vorstellungen vieler Chemiker überforderte, waren gute Gründe, alternative Benzolformeln vorzuschlagen.

Im Jahre 1866 hat Claus in einem Versammlungsbericht zwei Formeln dem Kekulé-Benzol gegenübergestellt, die Diagonalformel und die Prismenformel. Letztere ging später als Ladenburg-Formel in die Literatur ein. Durch den Verzicht auf Doppelbindung, der durch die Einführung verschieden langer Einfachbindungen erkauft wurde, sollten sie das nicht-olefinische Verhalten des Benzols erklären. Während die Diagonalformel mit den Symmetrieeigenschaften des Benzols kompatibel ist, kann die viel diskutierte und lange Zeit für möglich gehaltene Ladenburg-Formel diese nicht erfüllen. Das würde sich erst ändern, wenn man alle drei Orientierungen der Formel gleichzeitig in Betracht ziehen würde, was aber anscheinend nie in Erwägung gezogen wurde. Die Ladenburg-Formel erhielt 1880 nochmals mächtigen Auftrieb, als bei Abbauprodukten des Brenzcatechins (1,2-Dihydroxybenzol) ein Produkt erhalten wurde, von dem irrtümlich angenommen wurde, dass in ihm ein C-Atom mit drei anderen C-Atomen verbunden sei. Dies würde voraussetzen, dass im Benzol nicht direkt benachbarte C-Atome miteinander verknüpft sind. Kekulé musste noch einmal eingreifen und beweisen, dass in Wahrheit das Abbauprodukt eine unverzweigte Kette von vier C-Atomen enthält.

Die sog. Dewar-Formel, die eigentlich auf Städeler (1868) zurückgeht, wurde im 19. Jahrhundert nie ernsthaft in Erwägung gezogen, da sie ebenfalls olefinisches Verhalten verlangt und zwei unterschiedliche Sorten H-Atome aufweist. In ihr steckt jedoch viel mehr Potential, wie Ingold 1922 zeigen konnte. Er postulierte ein Gleichgewicht zwischen den drei zeichenbaren Dewar-Strukturen und den beiden Kekulé-Strukturen, erzielte damit einen

symmetrischen Mittelwert und konnte einige Reaktionen und Bildungsweisen von Benzolabkömmlingen besser erklären, als es zuvor möglich war.

Lothar Meyer hat 1872 in seinem Lehrbuch einen völlig neuen Erklärungsversuch zur Benzolkonstitution vorgestellt, der von der Fachwelt weitgehend übersehen wurde. Er beschrieb die nach dem Aufbau des Sechseckgerüsts übrigbleibenden Valenzen als „freie Verwandtschaften“, die er als zum Zentrum des Hexagons gerichtet bildlich wiedergab. Damit hat er im Prinzip das σ, π -Modell der quantenmechanischen Behandlung des Benzols durch Hückel und Pauling (1931) vorweggenommen. Dort wird zwischen Elektronen erster und zweiter Art bzw. σ - und π -Elektronen unterschieden. Unabhängig voneinander haben Armstrong und Baeyer 1887 dieses Modell der zentrischen Benzolformel erneut vorgestellt und so ausgebaut, dass es in der Endfassung nichts Anderes wiedergibt als das aromatische Sextett, freilich, ohne dass dabei dieser Begriff verwendet worden wäre.

Crocker formte 1922 die zentrische Formel in eine Lewis-Formel um und sprach von „six aromatic electrons“, die er gleichmäßig verteilte. Den Begriff „aromatisches Sextett“ prägte kurz darauf Robinson, ohne auf seine Vorgänger Bezug zu nehmen. Das aromatische Sextett wird als eine Einheit von sechs Elektronen aufgefasst, die wie das Elektronenpaar oder das Oktett, seiner Aufspaltung Widerstand entgegensetzt.

Aus einer ganz anderen Richtung kommend, hat Thiele die gleichmäßige Verteilung und Absättigung der Restvalenzen im Benzol-Sechseck erkannt, als er 1899 die von ihm begründete Partialvalenztheorie auf das Benzol anwandte. Die ringförmige Geometrie des Benzolmoleküls bedingt, dass sich die Restvalenzen der drei Doppelbindungen der Kekulé-Struktur vollständig absättigen können, wodurch eine Formel mit delokalisierten abgesättigten Valenzen entsteht.

Die zentrische Formel und die aus der Partialvalenztheorie hervorgegangene Benzolformel Thieles haben aus heutiger Sicht den Grundzustand des Benzols in der vor-elektronentheoretischen Ära am besten beschrieben. Beide können als Vorläufer des aromatischen Sextetts angesehen werden, welches wiederum der Hückel-Molekülorbital-Theorie nahesteht. Die Kekulé- und die Dewar-Formel beschreiben den Grundzustand des Benzols nicht, konnten sich aber als kanonische bzw. Grenzstrukturen der Valence Bond-Theorie ins Ziel retten. Nachdem Lothar Meyer 1888 nur noch der zentrischen und der Kekulé-Formel eine Zukunft vorhergesagt hat und den Ausgang, *...welche von beiden den endlichen Sieg behaupten wird*, offenließ, kann heute ein versöhnliches Fazit gezogen werden. Beide sind, wenn man die alten Bezeichnungen Valenz, Affinität und Verwandtschaft durch Elektronen ersetzt, in den quantentheoretischen Beschreibungen des Benzols aufgegangen.

Während moderne Lehrbücher der Organischen Chemie die Ladenburg- und Dewar-Formel – vielleicht, weil beide später als Valenzisomere des Benzols synthetisiert wurden – als frühe Vorschläge für die Struktur des Benzols erwähnen, findet man zur zentralen Formel nichts mehr. Dabei steht außer Frage, dass sie neben der Thiele-Formel das beste Symbol war, bevor Hückel und Pauling die Molekülstruktur des Benzols quantentheoretisch erklärten.

Einen völlig anderen Ansatz zur Erklärung des aromatischen Charakters verfolgten Marsh (1882), Loschmidt (1890) und Erlenmeyer jun. (1901) unabhängig voneinander. Sie sahen in der Kekulé-Formel, die man mit dem Tetraedermodell wiedergeben kann, wenn man gewinkelte bzw. gebogene Doppelbindungen akzeptiert, die Bildungsformel des Benzols. Da sie diese mit dem aromatischen Charakter für unvereinbar hielten, postulierten sie einen Übergang in eine Form mit einer anderen Packung der Tetraeder, die zu einem eigentümlich wirkenden Gebilde führt. Diese Autoren waren offensichtlich von der Überzeugung getrieben, dass das Tetraedermodell von van't Hoff und Le Bel auf alle Strukturfragen eine Antwort geben muss.

Unsere ursprüngliche Absicht, die geschichtliche Entwicklung der Benzoltheorie bis zur HMO-Methode darzustellen, haben wir etwas erweitert und einige wichtige Erkenntnisse, die erst die aktuelle „ab initio“ Ära beisteuern konnte, einbezogen.

Im letzten Abschnitt dieses Aufsatzes geben wir einen Überblick darüber, wie sich, aus der Benzolformel hervorgehend, Strukturvorschläge für kondensierte Aromaten entwickelten.

Mit diesem einleitenden Schnelldurchgang durch die Geschichte der Benzolformel hoffen wir, Ihr Interesse für den Hauptteil geweckt zu haben. Trotz aller Sorgfalt bei der Recherche und der Abfassung des Manuskripts können wir nicht ausschließen, dass es zu fehlerhaften Interpretationen und Formulierungen gekommen ist und wichtige Tatsachen übersehen wurden. Für entsprechende Mitteilungen wären wir dankbar.

2 Die Entdeckung des Benzols

Es gibt wohl kaum eine chemische Verbindung, deren Geschichte mit mehr herausragenden Wissenschaftlern verbunden ist als diejenige des Benzols. Faraday isolierte im Jahr 1825 Benzol aus den öligen Rückständen, die bei der Produktion des Londoner Leuchtgases aus Walöl anfielen ^[1,2]. Er ermittelte die genaue elementare Zusammensetzung, ging jedoch von der damals für Kohlenstoff benutzten Atommasse 6 aus. Damit erklärt sich die von ihm getroffene Namensgebung: Bicarburet of hydrogen (Im Anhang wird etwas ausführlicher über Faradays Entdeckung des Benzols berichtet). Mitscherlich gewann 1833 Benzol durch trockene Destillation von Benzoesäure mit Kalk ^[3], ermittelte die exakte Summenformel C_6H_6 und benannte den Kohlenwasserstoff Benzin. Für die Namensgebung war ausschlaggebend, dass er das Ausgangsprodukt Benzoesäure durch Destillation des Benzoeharzes erhalten hatte. Durch Umsatz mit Salpetersäure synthetisierte Mitscherlich mit dem Nitrobenzol das erste synthetische Substitutionsprodukt des Benzols. Mansfield entdeckte 1845 das Benzol im Steinkohlenteer ^[4], der später für lange Zeit die wichtigste Quelle für die technische Benzolgewinnung wurde.

Liebig, der als Zeitschriftenherausgeber von Mitscherlichs Veröffentlichung fungierte, missfiel der Name Benzin, da das Suffix –in an Alkaloide (z.B. Chinin) erinnern würde und setzte die Bezeichnung Benzol durch. Das Suffix –ol erinnert nun allerdings an Alkohole. Im englischen und französischen Schrifttum blieb der aus Benzin abgeleitete Name benzene bzw. benzène erhalten und ist heute die offizielle IUPAC-Empfehlung. Damit ist jedoch die Geschichte der Namensgebung noch nicht zu Ende erzählt, denn 1836 benannte Laurent C_6H_6 als phène, da es zuerst im Leuchtgas aufgefunden worden war (griech.: phainein = leuchten) ^[5]. In der Hydroxyverbindung des Benzols (Phenol), dem Phenonium-Ion und dem Phenylrest lebt dieser Name weiter.

Vom Kohlenwasserstoff Benzol C_6H_6 leitet sich eine Vielzahl von Verbindungen ab, in denen eines oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind. Da einige dieser Verbindungen ursprünglich aus aromatischen Ölen oder Harzen gewonnen wurden, fasste man, als deren Konstitution noch nicht bekannt war, die gesamte Stoffgruppe unter dem Begriff *aromatische Verbindungen* zusammen. All diesen Substanzen ist demnach ein *Kern* bestehend aus sechs Kohlenstoffatomen gemeinsam. Bis heute ist daher der Begriff *Benzolkern* als Synonym für den Benzolring im Gebrauch.

Die Aufklärung der Konstitution dieses Benzolkerns gehörte sicherlich zu den größten Herausforderungen, denen sich die Organische Chemie des 19. Jahrhunderts stellen musste. Die Erforschung der Benzolstruktur hat über das eigentliche Strukturproblem hinaus zu weitreichenden Konsequenzen für die chemische Erkenntnistheorie geführt.

3 Die Benzolformel im 19. Jahrhundert

3.1 Die Kekulé-Formel

3.1.1 Die geschlossene Kette (*chaîne fermée*)

Wie können sechs Kohlenstoffatome und sechs Wasserstoffatome unter Beachtung der Vierbindigkeit des C-Atoms und der Einbindigkeit des H-Atoms so zusammengefügt werden, dass alle Valenzen abgesättigt sind? Kekulé^[6,7] machte den kühnen Vorschlag, dass jedes C-Atom durch zwei Valenzen mit einem Nachbar verbunden ist und mit einer Valenz mit dem anderen Nachbar. Auf diese Weise entsteht zunächst eine Kette, in der die beiden endständigen C-Atome noch zwei und die vier dazwischenliegenden je eine Valenz frei haben (offene Kette, *chaîne ouverte*). Wenn nun eine freie Valenz eines endständigen C-Atoms eine freie Valenz des anderen C-Terminus absättigt, entsteht eine geschlossene Kette (*chaîne fermée*), in der jedes C-Atom noch über eine freie Valenz verfügt, die durch ein H-Atom abgesättigt werden kann (Abb. 1 (a)). Kekulé verwendete 1865 noch nicht den von Couper 1858^[8] erfundenen Valenzstrich, um die Bindungsverhältnisse in molekularen Strukturen zu visualisieren. In seiner Darstellungsweise – von manchen spöttisch als Wurstformel bezeichnet – wurden Wasserstoffatome und andere einwertige Elemente durch kleine Kreise und die mehrwertigen Elemente durch je nach *Werthigkeit* verschieden große Stäbchen ausgedrückt. Für Benzol ergibt sich auf diese Weise das in Abb. 1 (a) dargestellte Gebilde, in dem die beiden in entgegengesetzte Richtung weisenden kleinen Pfeile am Anfang und Ende der Kette die Absättigung zur geschlossenen Kette symbolisieren.

Vollzieht man das, was in den alten Formeln nur verbal ausgeführt und durch die endständigen Pfeile angedeutet wird, nämlich den Übergang von der offenen in die geschlossene Kette, auch physisch, so gelangt man zum dem in Abb. 1 (b) wiedergegebenen Gebilde. Kekulé hat in seinem Modell Bindungen zwischen den C-Atomen durch Berührung der Stäbchenseiten ausgedrückt. Die Berührungsstrecke der Doppelbindung ist doppelt so lang wie die für Einfachbindungen. Die Stäbchen sind in zwei Reihen angeordnet. Schiebt man die Stäbchen ineinander, so dass Einfach- und Doppelbindungen durch verschieden lange Überlappungen ausgedrückt werden und vereinigt dann die Kettenenden, so erhält man eine Figur, die unserer Vorstellung von der Kekulé-Formel vielleicht näherkommt (Abb. 1 (c)). Da im Stäbchenmodell die vier Valenzen jedes C-Atoms nicht von einem Zentrum ausgehen, sondern stabförmig hintereinander angeordnet sind, entsteht ein falscher Eindruck von der Bindungslängenalternanz. Die C,C-Einfachbindung wird genau halb so lang wiedergegeben wie die Doppelbindung.

Anhand der *Wurstformel* erläuterte Kekulé, dass für Benzol selbst sowie monosubstituierte Benzolderivate keine isomeren Formen existieren sollten, es aber jeweils drei di-, tri- und tetrasubstituierte Benzolderivate geben sollte. Dies stimmte, bis auf wenige, später widerlegte Angaben, mit der Literatur überein. Die Aussage zur Isomerenzahl der mehrfach substituierten Benzolderivate würde allerdings voraussetzen, dass die sechs H-Atome des Benzols so angeordnet sind, dass D_{6h} -Symmetrie entsteht. Abb. 1 zeigt jedoch, dass dies mit der geschlossenen Kette nur begründet werden kann, wenn metrische Gesichtspunkte außer Acht gelassen werden.

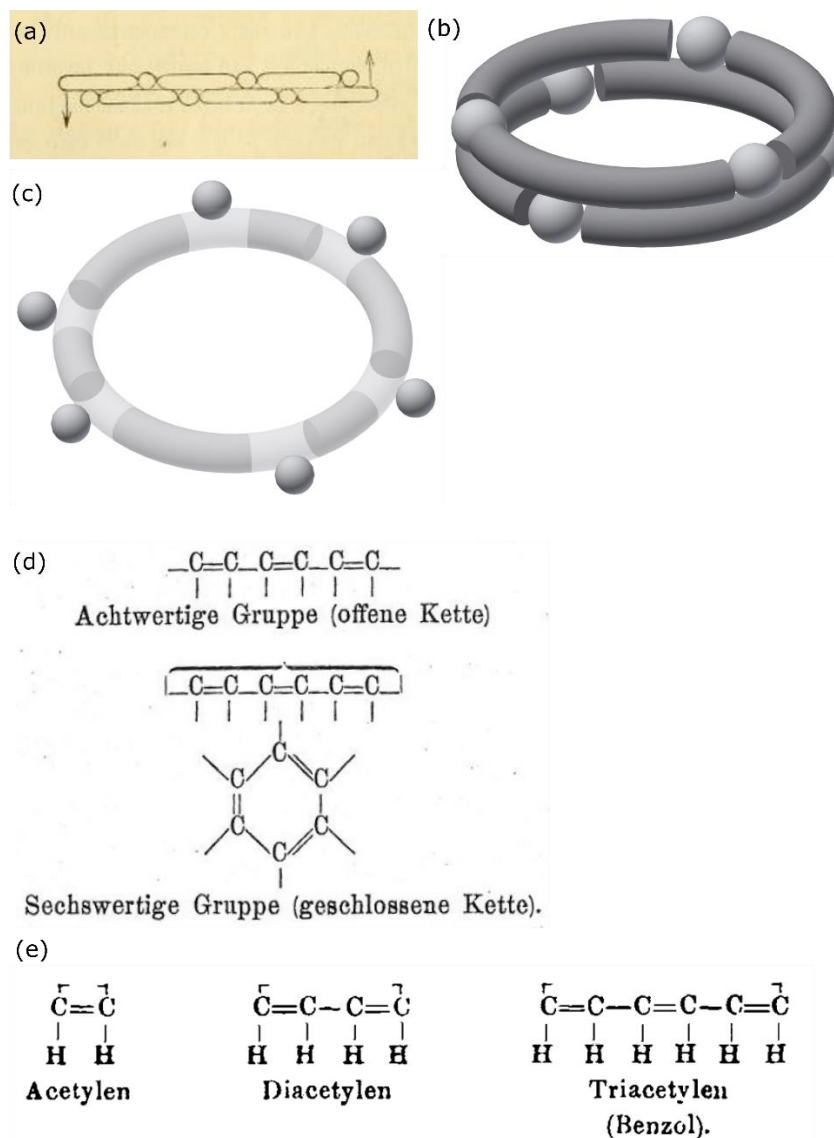


Abb. 1: Kekulé's Gedankenexperiment. (a) Geschlossene Kette (*chaîne fermée*) als Wiedergabe der atomaren Verknüpfungen in C_6H_6 . (b) Ringförmige Wiedergabe der geschlossenen Kette. (c) Modifizierte Form durch Ineinanderschieben der C-Stäbchen; die Bereiche, in denen jeweils zwei Stäbchensegmente (Valenzen) bzw. ein Segment überlappen, was die Ausbildung von Doppel- bzw. Einfachbindungen ausdrücken soll, sind stärker hervorgehoben. Die transparenteren Abschnitte stehen für die vierten Valenzen, an denen die 6 H-Atome gebunden sind. (d) Körners Wiedergabe mit Hilfe von Valenzstrichformeln. (e) Erlenmeyers Wiedergabe durch schrittweise Trimerisierung des Acetylens.

Die frühen Formelrepräsentationen Kekulé sind für unser, von den modernen Strukturvorstellungen geprägtem, Gehirn schwer zu lesen. Daher soll an dieser Stelle Kekulé Gedankenexperiment in einer *Transkription* seines Schülers Koerner aus dem Jahr 1869 ^[9] illustriert werden (Abb. 1 (d)). Ein ähnliches Bild hat Erlenmeyer, kurz nachdem Kekulé seine geschlossene Kette vorgestellt hatte, durch die schrittweise Trimerisierung des Acetylens entworfen (Abb. 1 (e)) ^[10].

In Kekulé's Veröffentlichungen der Jahre 1865/66 findet man auch ein Sechseck abgebildet (Abb. 2 (a)). Dieses repräsentiert aber – worauf Schiemenz ^[11] eindringlich hinweist – keinen Kohlenstoff-Sechsring mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen, denn in einer zweiten Fassung seiner *chaîne fermée* Publikation schreibt Kekulé: *Man könnte dann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet werden* ^[12]. Aus diesen Worten folgt, dass die Kanten des Sechsecks keine kovalenten Bindungen vorstellen sollen, sondern einen Benzolkern umgeben, über dessen inneren Aufbau keine Aussagen gemacht werden. Dieses Hexagon wurde auf der Berliner Jubiläumsfeier zu Ehren Kekulé 1890 von A. von Baeyer als erstmalige Darstellung des Benzolrings mit dreiwertigen C-Atomen umgedeutet ^[11c], das im nächsten Schritt durch Einfügung der drei alternierenden Doppelbindungen seine endgültige Fassung als Kekulé-Formel erhalten habe ^[13]. Bemerkenswert ist, dass im Festakt zum 25-jährigen Bestehen der Benzolformel deren erstmalige Wiedergabe als geschlossene Kette im Jahre 1865 keine Rolle spielte.

Der Formel, die bis heute allgemein als Kekulé-Formel angesprochen wird, begegnet man in einer wissenschaftlichen Zeitschrift erstmals 1869, wo der Kekulé-Schüler Ladenburg diese zusammen mit alternativen Vorschlägen diskutiert ^[14a] (Abb. 2 (b)). Ladenburg beruft sich dabei aber auf seinen Lehrer und weist diesem die Urheberschaft zu. In zwei Publikationen Koerners aus den Jahren 1869 und 1874 gibt es eine Abbildung ^[15], die die ursprüngliche Bedeutung, die Kekulé dem Sechseck beimaß, nämlich die Ortsbestimmung von sechs H-Atomen wiederzugeben, besonders schön verdeutlicht. In diesem Piktogramm umhüllt ein Hexagon einen Benzolring (Abb. 2 (c)). Die erstmalige Wiedergabe des Benzols in Gestalt eines Hexagons finden wir in einem Sitzungsbericht des Freiburger Dozenten Claus aus dem Jahre 1866 ^[16]. In dieser Figur (Abb. 2 (d)) ist jedes der sechs C-Atome mit drei *Affinitäten* an zwei andere C-Atome gebunden. Da nur die Verkettung der C-Atome dargestellt ist, repräsentiert diese Figur strenggenommen den eigentlichen Benzolkern. In Worten führt Claus aber aus, dass jedes C-Atom noch über eine *Affinität* zur Bindung eines H-Atoms verfügt. Schließlich gibt es noch eine bildliche Darstellung des Benzolrings von Graebe ^[17] mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen aus dem Jahre 1868, allerdings nicht in Form eines regelmäßigen Sechsecks (Abb. 2 (e)).

Zum hundertjährigen Jubiläum der Kekulé-Formel brachten die belgische Post, die Deutsche Bundespost und die Post der DDR Briefmarken heraus (Abb. 3 (f)). Die belgische Marke zeigt ein Porträt Kekulés eingerahmt vom Benzolhexagon. Sie ist in unseren Augen der gelungenste Entwurf. Es ist begrüßenswert, dass ein chemiegeschichtlich bedeutsames Datum auf diese Art und Weise ins Bewusstsein der Öffentlichkeit gerückt wird. Allerdings hätte man sich eine bessere Kommunikation zwischen den Fachgesellschaften und den künstlerischen Gestaltern der Entwürfe gewünscht. Dann wäre es vermeidbar gewesen, dass das Benzolmolekül, dessen korrekte Geometrie 1965 längst bekannt war, mit fehlerhaften Bindungswinkeln der vier seitlich sitzenden H-Atome abzubilden. Die deutsch-deutsche Übereinstimmung zu Zeiten des kalten Krieges zeigt, dass, unabhängig vom gesellschaftlichen System, derartige Kommunikationsprobleme auftreten können.

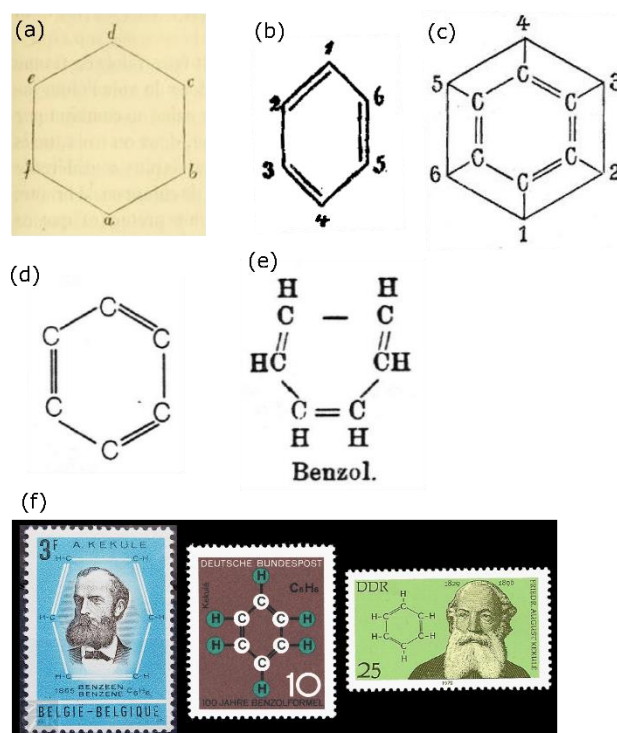


Abb. 2: Benzol-Formeln. (a) Hexagon zur Festlegung der sechs H-Atompositionen a-f^[12]. (b) Wiedergabe der Kekulé-Formel durch Ladenburg. (c) Koerners Piktogramm: Sechsring im Sechseck. (d) Erstmalige bildliche Darstellung des Benzolkerns mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen durch Claus im Jahre 1866^[16]. (e) *Verrutschter* Sechsring; Graebe 1868^[17]. (f) Briefmarken zum hundertjährigen Jubiläum der Benzolformel

In seinem 1866 in Erlangen verlegten Lehrbuch der Organischen Chemie Bd.II wartet Kekulé mit einer Benzolformel auf, die man so in seinen Zeitschriftenpublikationen der Jahre 1865/66* nicht vorfindet (Abb. 3 (a)). Auch in diesem Formelbild wird Coupers Valenzstrich vermieden; stattdessen sind die vier Wertigkeiten des C-Atoms durch ein rechtwinkliges, gleicharmiges

* Die Bildung von 1,3,5-Trimethylbenzol durch Cyclokondensation von Aceton erklärte Kekulé 1867 unter Verwendung dieses Modells des Benzolkerns^[21b].

Kreuz, in dessen Schnittstelle das C-Atom sitzt, wiedergegeben. Dort wo sich die Enden zweier Arme von zwei benachbarten Kreuzen berühren, entstehen gewinkelte Bindungen. Berühren sich je zwei Arme von zwei C-Atomen, liegt eine Doppelbindung vor. Entsprechend kommt es zu einer Einfachbindung durch das Zusammentreffen je eines Arms pro C-Atom. Auf diese Weise lassen sich sechs C-Atome zu einem Ring schließen, in dem Einfach- und Doppelbindungen aufeinanderfolgen. Die selbe Formel präsentierte auch Dewar, der wie Ladenburg und Koerner *postdoc*-Erfahrungen in Kekulé's Genter Laboratorium gesammelt hatte, mit Hilfe eines aus Messingstreifen gefertigten Molekülmodells (Abb. 3 (b)) auf der Sitzung der Royal Society (Edinburgh) vom 4.2.1867 (im Druck erschienen 1869 ^[18]). In dieser Darstellung verbergen sich noch weitere C₆H₆-Strukturen, die später als Benzol-Formeln diskutiert wurden.

Eine weitere Benzolformel, die wie eine *mutierte* Variante dieses Molekülbildes wirkt, findet man in einer Veröffentlichung Koerners aus dem Jahre 1869 ^[19]. Der Unterschied besteht in einer geradlinigen statt der gewinkelten Ausrichtung der Einfachbindungen (Abb.3 (c)). Ein Modell dieser Formel, das aus dem Jahre 1867 stammen soll, ist im Wissenschaftsmuseum der Universität Gent ausgestellt ^[20] (Abb.3 (d)). Diese Formel dürfte nicht das Ergebnis eines willkürlichen Geradebiegens der Einfachbindungen sein. Vielmehr steckt in diesem Strukturmodell die Annahme, dass sich die vier Valenzen des C-Atoms nach den Ecken eines Tetraeders ausrichten. Für die drei alternierenden Doppelbindungen ergeben sich dann jeweils zwei gewinkelte Bindungen ^[21a]. In Abb. 3 (e) ist ein Sechsring mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen wiedergegeben, der mit tetraedrischen C-Atomen eines Molekülbaukastens zusammengesteckt wurde. Aus heutiger Sicht beschreibt diese Struktur nicht das Benzol, sondern das hypothetische 1,3,5-Cyclohexatrien*. Das 1903 vor dem damaligen Chemischen Institut in Bonn errichtete Kekulé-Denkmal (Deckblatt und Anhang) zeigt in einem im Sockel eingelassenen Relief ebenfalls dieses Formelbild (Abb. 3(f)). Was die Bindungslängenalternanz betrifft, kommt dieses Formelbild zum genau entgegengesetzten Ergebnis wie die geschlossene Kette. Die Tatsache, dass sowohl die geschlossene Kette wie auch Formeln mit gewinkelten Bindungen von Kekulé und seinen Mitarbeitern in Gent zur Benzolbeschreibung verwendet wurde, ist ein Hinweis darauf, dass Bindungsabstände in den damaligen Überlegungen von untergeordneter Bedeutung waren.

Kundigen Lesern, die die wichtigsten chemiehistorischen Daten ungefähr im Kopf haben, wird die zeitliche Diskrepanz von mehreren Jahren zwischen dem auf tetraedrischen C-Atomen basierten Benzolmodell und dem Erscheinen der von van't Hoff und Le Bel unabhängig voneinander entwickelten Tetraedertheorie (1874) nicht entgangen sein. Kekulé und seine

* Das erste echte, kinetisch stabile Benzol mit Cyclohexatrien-Struktur ist Tris(bicyclo[2.2.1]hexeno)benzol (Synthese 1992 und kristallographischer Beweis der Bindungslängenalternanz 1995); s. Anhang 7.11

Schüler haben offensichtlich mit verschiedenen Modellen gedanklich experimentiert, um eine ringförmige Benzolstruktur zu visualisieren; darunter auch mit einem Atommodell, in dem die vier Valenzen des C-Atoms nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sind. A. von Baeyer wies daher in seiner Laudatio während der Benzolfeier darauf hin, dass Kekulé als Urheber der Tetraedertheorie zu sehen sei [13, S. 1273ff]. Tatsächlich deutet einiges darauf hin, dass van't Hoff als Student bei Kekulé in Bonn (1872/73) zu seiner Theorie, mit der er die optische und die geometrische Isomerie erklären konnte, durch die Modelle, die Kekulé in seinen Vorlesungen benutzte, inspiriert wurde.

Da es Kekulé entging, diese Isomerien mit dem tetraedrischen Modell zu erklären, ist die großartige Leistung von van't Hoff und Le Bel unbestreitbar. Baeyer sprach in seiner Rede davon, dass *die Kekulé'schen Modelle klüger als ihr Erfinder* gewesen seien. Obwohl Kekulé vor van't Hoff und Le Bel eine tetraedrische Ausrichtung der Kohlenstoffvalenzen in Erwägung gezogen hatte [21b], erhob er keinen Prioritätsanspruch. Dennoch stilisierte A.v. Baeyer ihn auf dem Benzolfest im Überschwang der Feierlaune zum eigentlichen Begründer der Stereochemie und *kühnen Architekten der Structurchemie*.

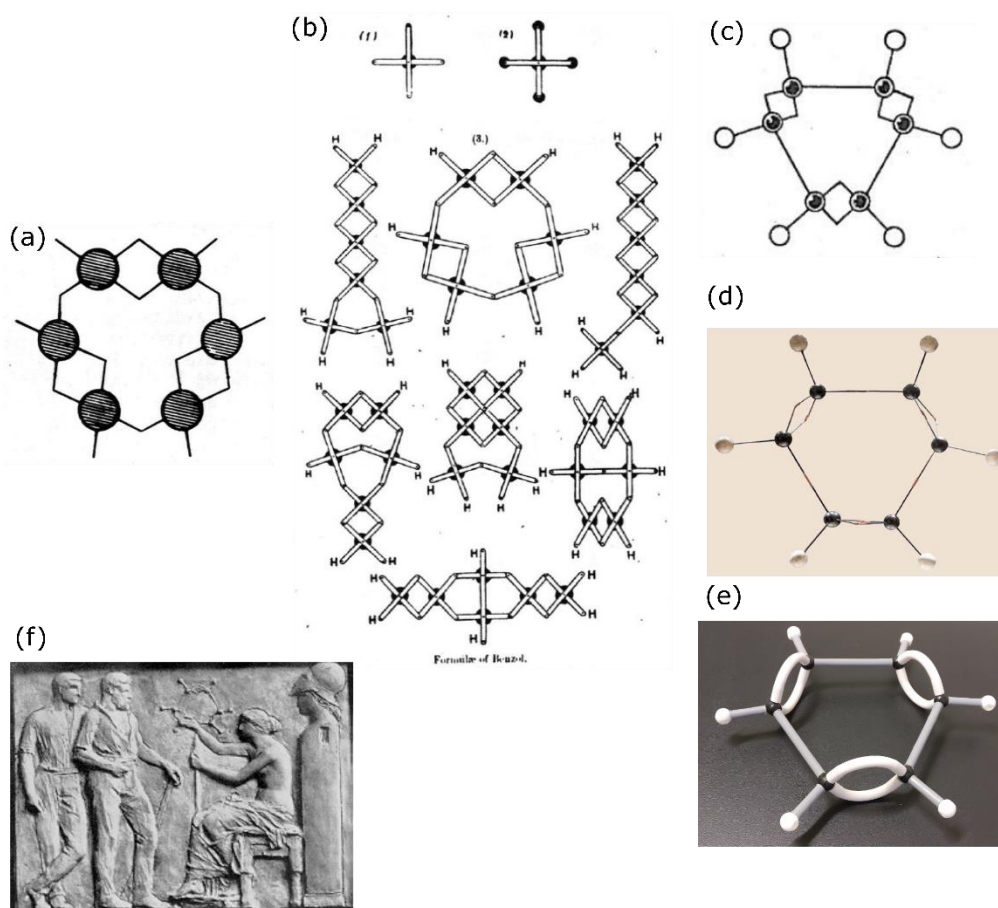


Abb. 3: (a)–(e) Benzolformeln mit gewinkelten bzw. gebogenen Bindungen; s. Text. (f) Benzolformel im Sockel des Kekulé-Denkmal.

3.1.2 Die Oszillationshypothese

Kekulé hatte die Bildung des Benzolhomologen Mesitylen mit der dreifachen Abspaltung von Wasser aus drei Molekülen Aceton erklärt ^[21b] und versuchte, durch eine analoge Cyclokondensation ausgehend vom Acetaldehyd zum Benzol zu gelangen ^[22] (Abb. 4).

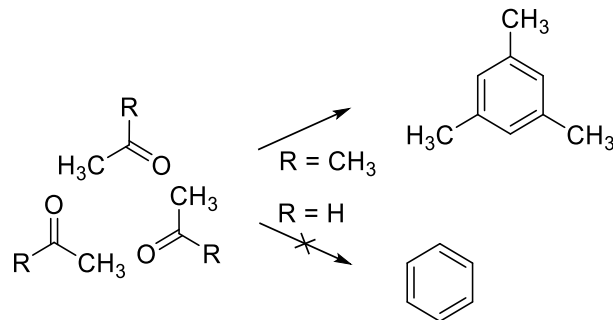


Abb. 4: Cyclokondensation von Aceton zu Mesitylen

Hätte sich dieser Syntheseversuch als erfolgreich erwiesen – was leider nicht der Fall war – wäre damit ein experimenteller Beleg zugunsten der Benzolformel gelungen.

In derselben Publikation, die sich mit den Kondensationsreaktionen des Acetaldehyds befasst, ging Kekulé noch einmal auf seine Vorstellungen von der Konstitution aromatischer Verbindungen ein, präzierte seine Ansichten und reagierte mit der Oszillationshypothese auf Einwände, die seit seinen ersten Veröffentlichungen zum Benzolproblem aufgekommen waren.

Seine Erkenntnisse fasste er in fünf Sätzen zusammen, die im Folgenden wörtlich wiedergegeben werden:

- 1) In allen aromatischen Substanzen kann eine gemeinsame Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht.
- 2) Diese sechs Kohlenstoffatome sind so verbunden, dass noch sechs *Kohlenstoffverwandtschaften* verwendbar bleiben.
- 3) Durch Bindung dieser sechs *Verwandtschaften* mit anderen Elementen, welche ihrerseits weitere Elemente in die Verbindung einbringen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.
- 4) Zahlreiche Fälle der Isomerie unter den Benzolderivaten erklären sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren *Verwandtschaften* des Kohlenstoffkerns verbindenden Atome.
- 5) Die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome in dem *sechswerthigen Benzolkern*, also die Struktur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, dass man annimmt, die

sechs Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei *Verwandtschaften* zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.

Die Bedingungen, die eine Benzolformel zu erfüllen hat, erweiterte Kekulé noch mit dem Postulat, dass die sechs verwendbaren *Verwandtschaften* (Valenzen) des Benzolkerns gleichwertig sein sollen, wenn er schreibt: *Will man zudem aus dem Gesamtverhalten der aromatischen Substanzen den Schluß ziehen, die sechs verwendbaren Verwandtschaften seien auf die sechs Kohlenstoffatome einigermaßen gleichmäßig vertheilt und sie seien zudem gleichwerthig, so bleibt nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von Hypothesen als zulässig übrig.*

Dieses Postulat von der Äquivalenz der sechs H-Atome des Benzols ist erst später durch die Arbeiten von Koerner, Ladenburg, Wroblewsky und Hübner experimentell untermauert worden. Zur Methodik und Logik der Beweisführung sei auf Abschnitt 3.1.3 verwiesen.

In der Arbeit von 1872 verwendete Kekulé endlich Valenzstrichformeln, so dass ein übersichtliches Bild von der Kekulé-Formel (1) entsteht. Die Struktur 1 weist eine dreizählige Symmetrieachse auf und verlangt daher neben dem para-Disubstitutionsprodukt des Benzols zwei isomere ortho- und beim Vorliegen zweier verschiedener Substituenten auch zwei meta-Disubstitutionsprodukte (Abb. 5).

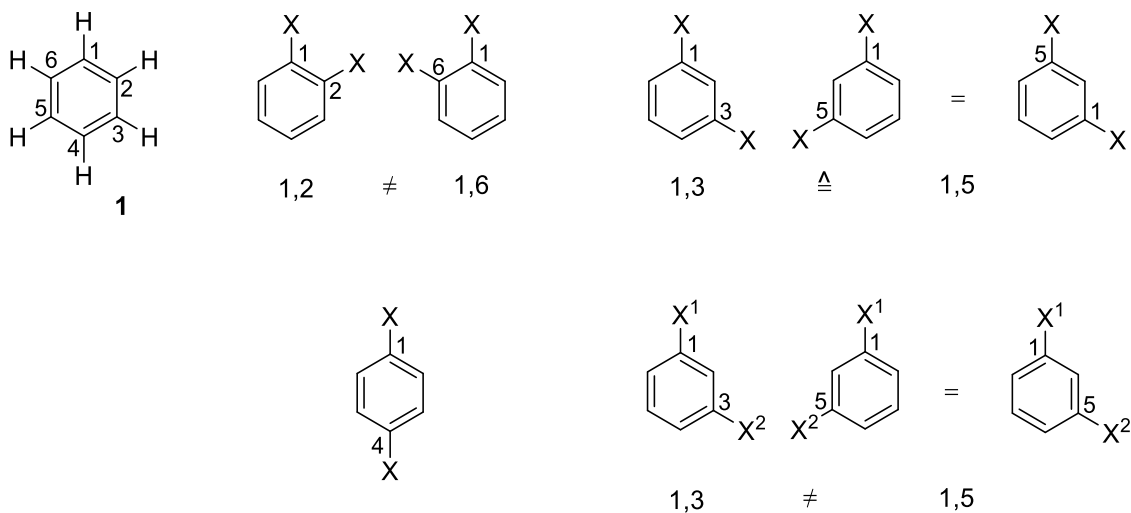


Abb. 5: Kekulé-Formel und stellungsisomere Disubstitutionsprodukte bei D_{3h} -Symmetrie des Benzols.

Unter den damals freilich noch überschaubaren Disubstitutionsprodukten des Benzols wurden nie mehr als drei Isomere gefunden und das gilt bis heute. Daher hat Ladenburg zurecht darauf hingewiesen, dass die Kekulé-Formel der Symmetrieanforderung, die wegen der experimentellen Tatsachen zu erfüllen ist, nicht gerecht wird ^[14a, b].

Nicht alle zeitgenössischen Chemiker sahen in der Nichtexistenz von 1,2- und 1,6-Stellungsisomeren ein wirkliches Problem. So meinte etwa V. Meyer, dass ein so feiner Unterschied in der Struktur keinen merklichen Einfluss auf die Eigenschaften ausübe und dieser daher mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht zu erkennen sei: *Meine Versuche erlauben nun, zu schließen, daß ein derartiger Unterschied nicht besteht, sondern daß es vielmehr auf die Eigenschaften einer Verbindung keinen nachweisbaren Einfluß ausübt, ob die Seitenketten in ihrer Stellung 1,2 oder 1,6 besitzen; es ergibt sich, mit einem Wort, die Identität der Stellungen 1,2 und 1,6* [23]. Kekulé äußerte sich jedoch dazu wie folgt: *...ich meinerseits würde die von mir herrührende Benzolformel* [24] *fallen lassen, wenn ich sie nur durch solche Annahmen retten könnte.*

Zur Rettung der Formel ersann Kekulé die Oszillationshypothese, die auf der Annahme beruht, dass die Anordnung der Atome in einem molekularen Verband nicht starr ist, sondern dass diese fortwährend aufeinanderprallen. Daraus entwickelte er ein mechanisches Modell, aus dem sich die *Werthigkeit* oder *Atomigkeit* aus der Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere an es gebundene Atome erfährt, ergibt. In derselben Zeit, in der die einwertigen Atome eines zweiatomigen Moleküls einmal aufeinanderprallen, kommen zweiwertige Atome in einem ebenfalls zweiatomigen Molekül zweimal zum Stoß. Auf die Benzolformel übertragen bedeutet dies, dass jedes C-Atom in der Zeiteinheit dreimal mit anderen C-Atomen kollidiert, und zwar einmal mit dem C-Atom zu dem es eine Einfachbindung unterhält und zweimal mit dem C-Atom, zu dem es eine Doppelbindung aufweist. In derselben Zeiteinheit erfährt es noch einen Stoß durch das mit ihm verbundene H-Atom. Bezogen auf das C-Atom 1 der Kekulé-Struktur **1** kann man dann die Anzahl der Stöße in der ersten Zeiteinheit, wie in Abb. 6 ausgeführt, ausdrücken. Nach dem Zusammenprall von C-1 mit C-2 wird C-1 elastisch zurückgestoßen und bewegt sich in der zweiten Zeiteinheit auf C-6 zu. Insgesamt erfährt es in der zweiten Zeiteinheit die in Abb. 6 aufgelisteten Zusammenstöße. Da in diesem Modell die Wertigkeiten über die Anzahl der Stöße definiert ist, gilt in der zweiten Zeiteinheit nicht mehr Formel **1** für das Benzolmolekül sondern Formel **2**.

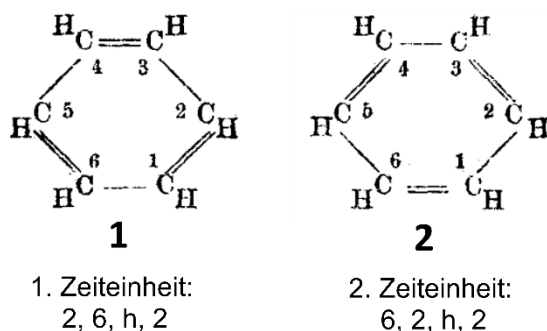


Abb. 6: Kekulé's Oszillationshypothese; die Zahlen unter **1** und **2** stehen für Zusammenstöße von C-1 mit C-2 und C-6, h steht für den Zusammenstoß mit H-1.

Insgesamt erleidet C-1 in den ersten beiden Zeiteinheiten die Stöße: 2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6, die sich dann periodisch wiederholen. Im zeitlichen Mittel stößt jedes C-Atom dreimal mit jedem seiner beiden benachbarten C-Atome zusammen, hat also zu beiden genau dieselbe Beziehung. Mit dem Postulat eines dynamischen intramolekularen Prozesses, der die Strukturen **1** und **2** zeitlich mittelt, konnte die Symmetriebedingung (D_{6h}), die experimentelle Fakten dem Benzolmolekül abverlangen, von Kekulé erfüllt werden.

Nicht allen Zeitgenossen hat die Vorstellung gefallen, dass für ein und dasselbe chemische Individuum zwei Strukturformeln zu seiner Beschreibung herangezogen werden sollen.* Heute haben wir uns mit der Mesomerielehre längst daran gewöhnt.

Die Oszillationshypothese hat nur noch historische Bedeutung. Sie wurde hier etwas ausführlicher behandelt, um zu verdeutlichen, dass die heute manchmal anzutreffende Gleichsetzung mit einem konzertierten Umklappen von drei π -Bindungen Kekulé's Vorstellungen nicht korrekt in eine moderne Sichtweise übersetzt. Sie entspricht nach unserer Ansicht eher einer durch die Bewegung der Atome ausgelösten Entkopplung und Neuknüpfung von π -Bindungen (Abb. 7).



Abb. 7: Umklappen versus Entkopplung und Neuknüpfung von π -Elektronenpaaren.

Wir haben nach gründlichem Studium von Kekulé's Text seine Ausführungen so verstanden, dass das vorgestellte mechanische Modell eine Kekulé-Struktur in die andere überführt, wodurch im zeitlichen Mittel D_{6h} -Symmetrie resultiert. Die Aussage Kekulé's, dass jedes C-Atom zu seinen beiden benachbarten C-Atomen die gleiche Beziehung hat, bezieht sich dann – wenn diese Auslegung das trifft, was Kekulé gemeint hat – auf den zeitlichen Mittelwert.

Es gibt allerdings ernst zu nehmende Auslegungen, die in Kekulé's Modell die Vorwegnahme der Resonanztheorie sehen. Allinger, Cava, De Jong, Johnson, Lebel und Stevens vertreten in ihrem Lehrbuch (Organic Chemistry, Second Ed., 1976, Deutsche Ausgabe: Walter de Gruyter, Berlin 1980, S. 360/61) die Auffassung, dass Kekulé mit seinem Konzept kein Gleichgewicht gemeint habe. Sie sehen darin eine Überlagerung beider Kekulé-Formeln, d.h. eine Mittelung, um den tatsächlichen Zustand des Benzolmoleküls darzustellen. Die *Kollisionshypothese* ist in Ihren Augen die Vorwegnahme der *Resonanztheorie*, wenn sie

* Die skeptische bis ablehnende Einstellung zu Kekulé's Oszillationsformel, die in der damaligen Fachwelt weit verbreitet war, wird in einer Parodie deutlich, die 1886 in einer „Bierzeitung“ erschien. Im Anhang 7.4 gehen wir darauf näher ein.

festhalten, ...daß er (Kekulé) bereits 1872 die gesamte heutige Resonanzvorstellung fertig entwickelt hatte, ohne allerdings den Begriff Resonanz oder Resonanzstrukturen einzuführen.

Eine ähnliche Argumentation findet man bei Balaban, Schleyer und Rzepa ^[25]. Aus der mehrfach von Kekulé getätigten Aussage, dass die sechs C-Atome des Benzols gleichwertige Positionen einnehmen und die sechs Restaffinitäten des Benzolkerns (zur Aufnahme der sechs H-Atome) gleichmäßig über die sechs C-Atome verteilt sind, ziehen sie den Schluss, dass Kekulé eine einzige völlig symmetrische Struktur gemeint hat, die in Richtung D_{3h} -Symmetrie ausschwingt (B_{2u} mode). Kekulé's *Zeitintervall* hätte nach dieser Interpretation eine spektroskopische Dimension und wäre damit viel kürzer, als es selbst für ein sehr schnelles Gleichgewicht erforderlich wäre. Balaban *et al.* sehen daher in Kekulé's mechanischem Modell keine Oszillationshypothese, sondern ein *vibrating model*, welches eine Vibration des realen Benzolmoleküls, das nicht durch eine Valenzstrichformel ausdrückbar ist, beschreibt. Dies würde bedeuten, dass Kekulé im Wesentlichen die Struktur des Benzols so vorausgesehen hat, wie sie heute aufgefasst wird.

Ob sich in der Oszillationshypothese statt eines Gleichgewichts zwischen den beiden Kekulé-Strukturen **1** und **2** eine vor-elektronische Beschreibung der Resonanz zwischen **1** und **2** verbirgt oder nicht, ist für die Diskussion der Entwicklung der Benzoltheorie vor dem Aufkommen der Quantenmechanik nicht entscheidend. In diesem Zusammenhang geht es ausschließlich darum herauszufinden, was Kekulé selbst gemeint haben könnte und welches Bild sich seine Mitstreiter und Kontrahenten von diesem Modell gemacht haben. Es geht also nicht darum, was vor dem heutigen Erkenntnisstand die richtigere Auslegung ist.

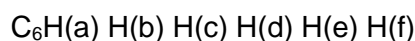
Kekulé hat in seiner Publikation aus dem Jahre 1872 den Begriff Oszillation nicht verwendet, aber auch nicht widersprochen, als sich diese Bezeichnung anschließend eingebürgert hat. Die Auswertung der Benzol-Literatur des 19. Jahrhunderts hat uns in der Ansicht bestärkt, dass das in der Oszillationshypothese steckende mechanische Modell, nach dem sich die C-Atome ständig aufeinander zu und voneinander wegbewegen, in Verbindung mit der angewandten Definition der Wertigkeit, als wechselseitige Umwandlung der Kekulé-Strukturen **1** und **2** aufgefasst wurde. Auch Ingold hat einige Jahrzehnte später in seiner vor-elektronentheoretischen Schaffensphase die Oszillationshypothese als Gleichgewicht interpretiert, das er um die drei Dewar-Strukturen erweitert hat (s. dazu S. 53).

Es bleibt schließlich dem Leser überlassen, sich durch eigene Textexegese eine Meinung darüber zu bilden, ob Kekulé – übertragen in eine moderne Terminologie – eine wechselseitige Umwandlung zweier D_{3h} -Strukturen über einen D_{6h} -Übergangszustand oder einen durch Resonanz von zwei D_{3h} -Strukturen beschriebenen Grundzustand mit D_{6h} -Symmetrie, welcher in Richtung D_{3h} schwingen kann, gemeint hat.

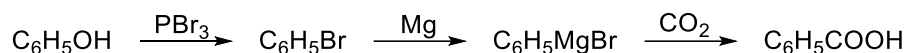
3.1.3 Der Beweis der Äquivalenz der sechs H-Atome des Benzols

Der Beweis für die von Kekulé postulierte sechsfache Äquivalenz wurde erst Jahre nach der Aufstellung der dynamischen Benzolformel erbracht. Ladenburg vervollständigte seinen Beweis im Jahre 1874 ^[14a, 26]. Vereinfachte und verbesserte Versionen von Wroblewsky ^[27, 28, 29] und Hübner ^[30, 31, 32] folgten 1878 und 1879. Die geistreiche und experimentell aufwändige Vorgehensweise sei an einem Beispiel veranschaulicht ^[33].

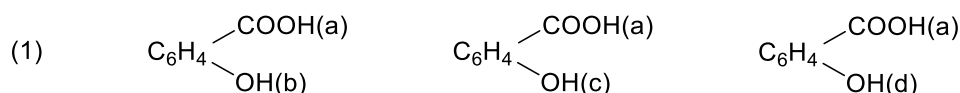
Die sechs H-Atome des Benzols werden mit den Buchstaben a–f bezeichnet:



In der Benzoesäure soll die Carboxygruppe H(a) ersetzen. Da sich Phenol durch folgende, überschaubare Reaktionsschritte in Benzoesäure überführen lässt, muss dann auch die phenolische OH-Gruppe H(a) in Benzol ersetzen.



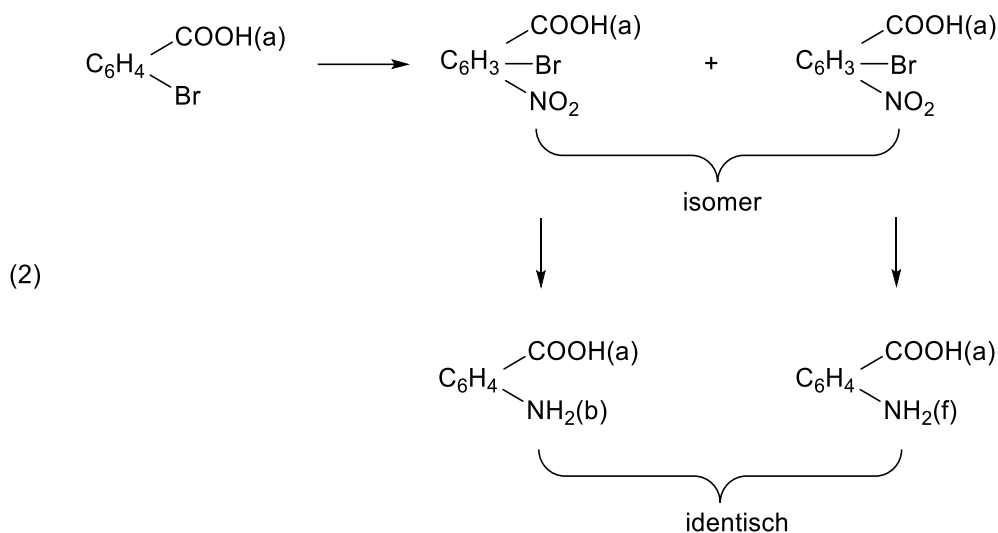
Es gibt drei isomere Hydroxybenzoesäuren. Diese enthalten alle die Carboxygruppe in Stellung (a), denn wenn ihre OH-Gruppen durch H-Atome ersetzt werden, bilden alle drei Isomere dieselbe Benzoesäure.



Die relative Orientierung der OH-Gruppe in den drei Stellungsisomeren zur Carboxygruppe muss natürlich unterschiedlich sein. Da Position (a) an die Carboxygruppe vergeben ist, nehmen wir an, dass sie die H-Atome in den Positionen (b), (c) bzw. (d) substituieren. Durch trockene Destillation mit Kalk werden alle drei Hydroxybenzoesäuren zu demselben Phenol decarboxyliert.

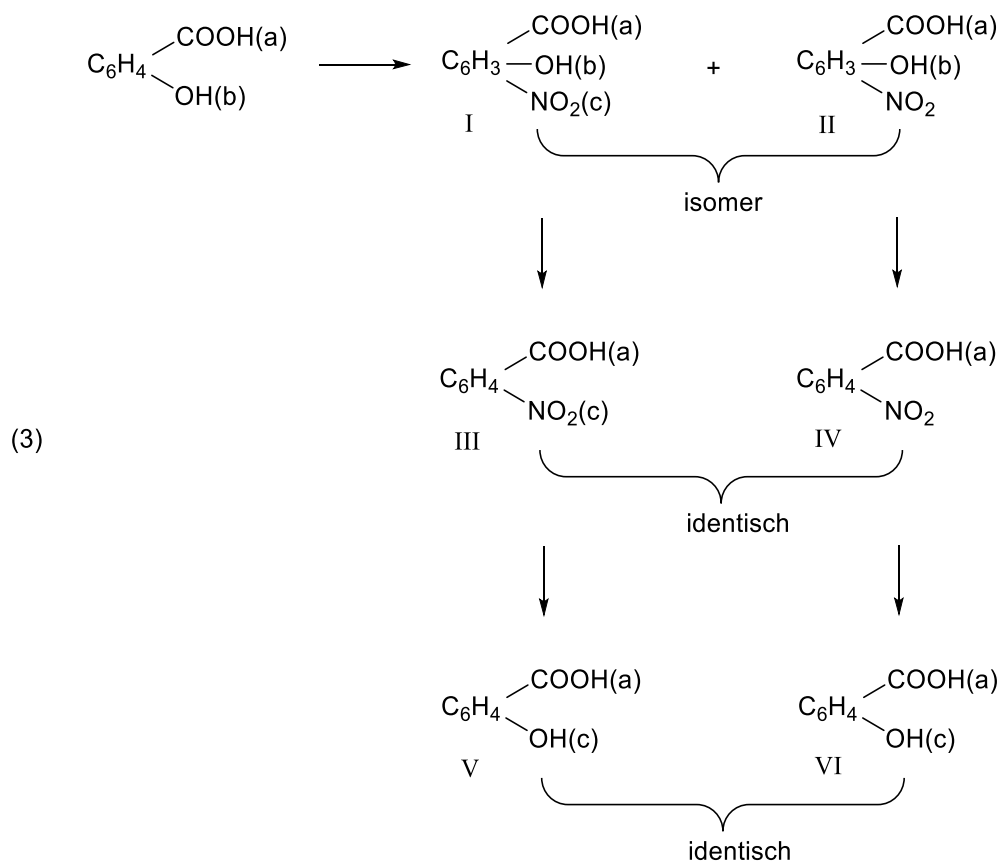
Daraus ergibt sich, dass die vier mit (a), (b), (c) und (d) bezeichneten benzolischen H-Atome gleichwertig sein müssen; denn es wurde erstens gezeigt, dass die COOH-Gruppe der Benzoesäure und die OH-Gruppe des Phenols äquivalente H-Atome des Benzols ersetzen und zweitens, dass die relativ zur COOH-Gruppe verschieden angeordneten OH-Gruppen der drei Hydroxybenzoesäuren zum selben Phenol decarboxyliert werden.

Mittels Bromierung wird die Benzoesäure in eine Monobrombenzoesäure überführt, die bei der anschließenden Nitrierung zwei isomere Nitro-brom-benzoesäuren bildet. Durch Reduktionsprozesse, die Brom durch Wasserstoff ersetzen und die Nitrogruppe in eine Aminogruppe umwandeln, entsteht aus beiden Isomeren eine identische Aminobenzoessäure (u.z. die Anthranilsäure), die durch Ersatz von NH₂ durch OH Salicylsäure liefert.



Aus diesem Experiment folgt, dass die Nitrogruppen in den beiden isomeren Nitrobrombenzoesäuren jeweils benzolische H-Atome substituieren, die zur Carboxygruppe symmetrisch stehen müssen. Da, wie oben gezeigt, aus (b), (c) und (d) kein Paar gebildet werden kann, das zu (a) symmetrisch positioniert ist, muss die NO₂-Gruppe in einer der isomeren Nitrobrombenzoesäuren entweder Platz (e) oder (f) einnehmen. Diese Position, wir bezeichnen sie mit (f) muss mit einer anderen des Benzols, nämlich (b), äquivalent sein.

Damit ist nun die Gleichwertigkeit von fünf benzolischen H-Atomen, u.z. H(a), H(b), H(c), H(d), und H(f) bewiesen. Nun bleibt noch die Äquivalenz des sechsten benzolischen H-Atoms mit den fünf anderen zu klären. Dazu wird von jener Hydroxybenzoesäure ausgegangen, die die OH-Gruppe in (b) aufweist. Konkret handelt es sich dabei um die Salicylsäure. Diese liefert bei der Nitrierung zwei isomere Nitrohydroxybenzoesäuren I und II, die sich durch Entfernung der OH-Gruppen (Ersatz durch H) in eine identische Nitrobenzoesäure (III ≡ IV) umwandeln lassen. Wird schließlich die Nitrogruppe durch OH ersetzt, so erhält man eine Hydroxybenzoesäure (V ≡ VI), die nicht mit jener, die als Ausgangsmaterial benutzt wurde, identisch ist. Sie ist identisch mit jener Hydroxybenzoesäure des Schemas (1) in der Platz (c) für die OH-Gruppe vergeben wurde. Das bedeutet, dass auch in der Nitro-hydroxybenzoesäure I die Nitrogruppe in (c) stehen muss. Dann muss die NO₂-Gruppe in der isomeren Säure II das benzolische Wasserstoffatom H(e) substituieren, denn H(a) wird durch COOH und H(b) durch OH substituiert und Position (c) scheidet aus, da anderenfalls die Nitrohydroxybenzoesäuren I und II identisch sein müssten. Die Stellung (d) kommt für die NO₂-Gruppe in II ebenfalls nicht in Betracht, weil sonst der Abbau über IV zu VI zu der Hydroxybenzoesäure, die die OH-Gruppe in (d) trägt, führen müsste. Die Stellung (f) scheidet ebenfalls aus, da oben gezeigt wurde, dass die Positionen (b) und (f) symmetrisch zur Carboxygruppe in (a) liegen und dann das Abbauprodukt VI identisch mit dem Ausgangsprodukt sein müsste.



Damit ist die Gleichwertigkeit sämtlicher H-Atome im Benzolmolekül gezeigt. Im Anhang 7.5 werden die besprochenen Umwandlungen bei Kenntnis der Substitutionsmuster gezeigt.

Es dürfte jedem Leser klargeworden sein, dass Beweisführungen, wie die oben geschilderte, für die damalige Zeit einen enormen Arbeitsaufwand bedeuteten. Als Kekulé die Gleichwertigkeit der sechs H-Atome im Benzol postulierte, was eine wichtige Voraussetzung für seine Theorie war, gab es dafür keine Beweise. Die Namen der Wissenschaftler, die mit experimenteller Akribie und einem hohen Maß an logischem Denken die Beweise erbracht haben, findet man leider in keinem aktuellen Lehrbuch mehr erwähnt. Sie hätten es alle verdient, in der historischen Erinnerung einen gleichberechtigten Platz neben Kekulé einzunehmen. In einer allerdings nicht systematischen Durchsicht von Lehrbüchern haben wir die beschriebene Methode und die Namen der beteiligten Chemiker zuletzt bei Karrer (1954, ^[33a]) und Garrat (1971, ^[33b]) gefunden.

Die Mühsal chemischer Forschung in damaliger Zeit im Vergleich zu heute wird besonders augenfällig, wenn man bedenkt, dass inzwischen jeder Anfänger, der Zugang zu einem NMR-Gerät hat, in wenigen Minuten die Identität der sechs H-Atome des Benzols beweisen könnte.

3.1.4 Die Bestimmung des Substitutionsmusters

Im Jahre 1874 schufen Koerner ^[34], Gries ^[35] und Salkowsky ^[36] unabhängig voneinander eine sichere Grundlage für die Bestimmung von Substitutionsmustern in zweifach substituierten Benzolderivaten. Die genial einfache Methode sei am Beispiel der Diaminobenzole aufgezeigt. Es gibt sechs bekannte Diaminobenzoesäuren. Zwei dieser Säuren lieferten durch Decarboxylierung dasselbe Diaminobenzol. Drei weitere führten zu einem anderen, aber ebenfalls identischen Diaminobenzol. Ein Diaminobenzol entsteht nur aus einer der isomeren Diaminobenzoesäuren. Wie aus Abb. 8 leicht ersichtlich, muss das Isomere, das aus zwei Vorläufern gebildet werden kann, das 1,2-Diaminobenzol sein; dasjenige, das aus drei isomeren Säuren entstehen kann, muss das 1,3-Diaminobenzol sein und das dritte, das nur aus einer der sechs Diaminobenzoesäuren hervorgeht, kann nur das 1,4-Diaminoderivat sein.

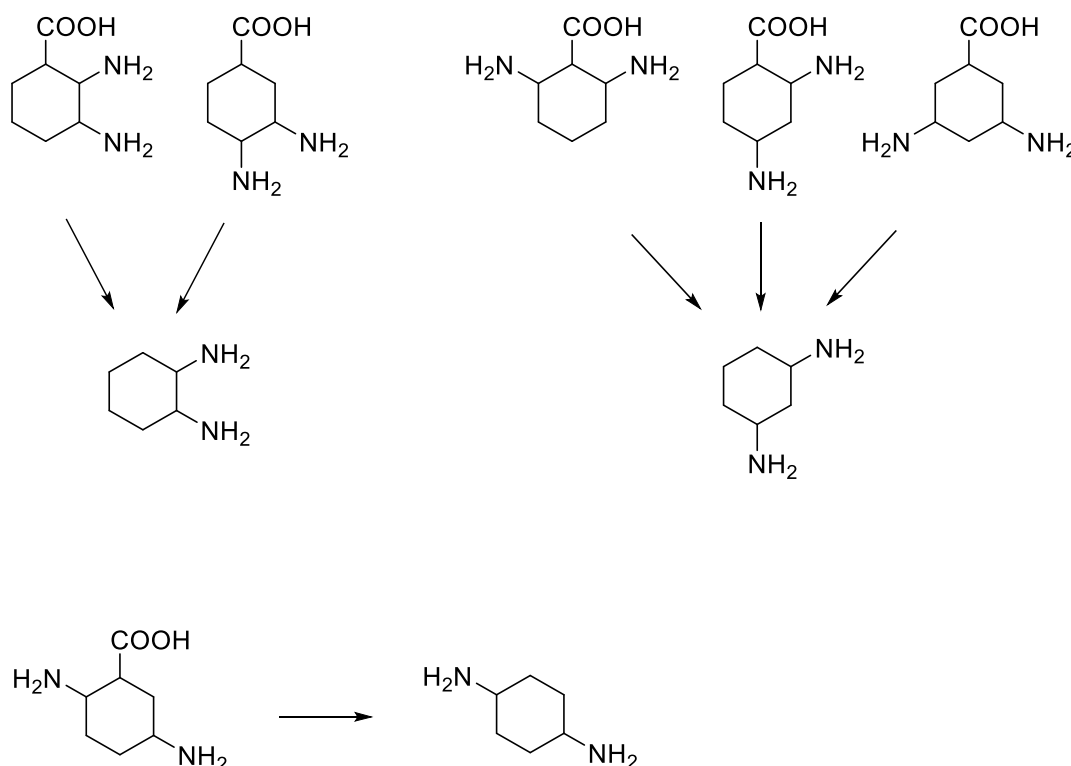


Abb. 8: Bestimmung des *chemischen Ortes* in den drei isomeren Diaminobenzolen durch Decarboxylierung der sechs Diaminobenzoesäuren

Die obigen Schlussfolgerungen setzen keinerlei Kenntnis des Substitutionsmusters in den sechs trisubstituierten Vorläufern voraus. Mit anderen Abbaureaktionen von trisubstituierten isomeren Benzolen konnten die Substitutionsmuster einer Reihe weiterer disubstituierter Benzole aufgeklärt werden.

Durch Ersatz der Substituenten durch andere Gruppen konnten weitere Stellungsisomere zugeordnet werden. So einfach dieses Vorgehen zur Ermittlung genetischer Beziehungen auch erscheinen mag, so war es doch nicht ohne Fallstricke, denn in einigen Fällen (Ersatz

von SO_3H durch OH mittels Alkalischemelze von Sulfonsäuren, Umsetzung von Halogen-nitroaromaten mit Alkalicyaniden) sind Umlagerungen involviert. Dann stimmt aber die stillschweigend gemachte Annahme, dass der neue immer den Platz des alten Substituenten einnimmt, nicht mehr. Daher gab man der Methode, die die Zuordnung zur 1,2-, 1,3- und 1,4-Reihe nicht durch Vergleich mit disubstituierten sondern mit trisubstituierten Referenzsubstanzen trifft, den Vorzug.

Über die
Bestimmung des chemischen Ortes
bei den aromatischen Substanzen.

Vier Abhandlungen

von

Wilhelm Koerner.

Aus dem Französischen und Italienischen übersetzt und herausgegeben

von

G. Bruni in Padua

und

B. L. Vanzetti in Mailand.

Leipzig

Verlag von Wilhelm Engelmann

1910

Abb. 9: Deckblatt der in der Reihe *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* als Bd. 174 erschienenen Zusammenfassung von Wilhelm Koerners Abhandlungen zum Benzolproblem ^[9].

An dieser Stelle sei noch kurz auf die ortho, meta, para-Nomenklatur eingegangen. Die Präfixe ortho (griech.: orthó = richtig), meta (griech. für zwischen, nach, später) und para (griech. für bei, neben, abweichend) wurden von Koerner eingeführt. Er verwendete diese allerdings anders als es später üblich wurde und bis heute in Gebrauch ist. Koerner, dem ein Hauptverdienst bei der Bestimmung der Isomerieverhältnisse in mehrfach substituierten Benzolen zukommt, verstand unter Orthoderivaten disubstituierte Benzole, die in Bezug auf die substituierten Positionen dem Hydrochinon (= 1,4-Dihydroxybenzol) entsprechen, unter Metaderivaten solche, bei denen die relative Stellung wie bei Brenzcatechin (= 1,2-Dihydroxybenzol) ist und unter Paraderivaten, solche, die analog zum Resorcin (= 1,3-

Dihydroxybenzol) disubstituiert sind ^[37]. Diese Klassifizierung führte er ein, bevor das Substitutionsmuster 1,4, 1,2 bzw. 1,3 für Hydrochinon, Brenzcatechin bzw. Resorcin ermittelt war. Koerner wurde seiner Urheberrechte beraubt, als Graebe ^[38] ortho für 1,2, meta für 1,3 und para für 1,4 vorschlug und sich diese Zuordnung in Fachkreisen durchsetzte. Graebe hatte aus der von ihm mit abgeleiteten Konstitutionsformel des Naphthalins (s. S. 89) geschlossen, dass die beiden Carboxy-Gruppen in dessen Oxidationsprodukt, der Phthalsäure, in 1,2-Stellung vorliegen. Die aus Naphthalin erhaltene **Phthalsäure** war die *richtige*, also die ortho-Phthalsäure. Die sog. Isophthalsäure ließ sich auf das Mesitylen (sym.-Trimethylbenzol) zurückführen, dem auf Grund seiner Bildung aus Aceton ^[21] das 1,3,5-Substitutionsmuster zugeordnet wurde. Durch Entfernen einer Methylgruppe musste dann 1,3-Dimethylbenzol entstehen und dessen Oxidation führte dann zur Isophthalsäure (1,3-Benzoldisäure), die zur Referenzverbindung der Metareihe wurde. Für die Terephthalsäure blieb dann nur noch die 1,4- = para-Stellung übrig. V. Meyer macht den vernünftigen Vorschlag, auf die Vorsilben ortho, meta und para ganz zu verzichten und die Stellung der Substituenten nur durch die Positionsnummern zu kennzeichnen ^[23].

3.1.5 Die Loschmidt-Kontroverse

Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts kochte eine Kontroverse über die Urheberschaft der cyclischen Benzolformel hoch. Loschmidt publizierte bereits 1861 ^[39], also vier Jahre vor Kekulé eine Formel, die von denen, die Kekulé's Priorität in Frage stellten, als Vorwegnahme der Benzolformel interpretiert wurde ^[40a, b].

Loschmidt dachte sich Atome als punktförmig im Zentrum einer Wirkungssphäre der Anziehung- und Abstoßungskräfte, die sie auf andere Atome ausüben, platziert. Nähern sich zwei Atome einander an, so heben sich beim Berühren der Wirkungssphären Anziehungs- und Abstoßungskräfte auf; es kommt zu einer Bindung. In den aus dieser Vorstellung heraus entwickelten Formeln drückte Loschmidt die dreidimensionalen Wirkungssphären der beteiligten Atome als Projektionen auf die Papierebene aus. Miteinander verbundene Atome bezeichnete er als *Kern*, der eine bestimmte *Capazität* oder *Stelligkeit* besitzt. So wäre z.B. der C₂-Kern im Ethanol C₂^{VI}. Für Benzol muss entsprechend ein C₆^{VI}-Kern angenommen werden (Abb. 10).

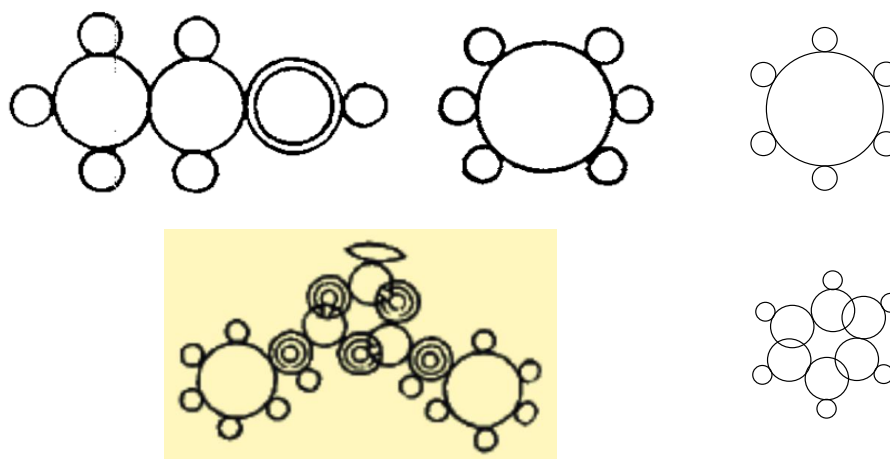


Abb. 10: oben: Loschmidts Formeln für Ethanol und Benzol. Es bedeuten: Kleine Kreise H-Atome, größere Kreise C-Atome, Kreis mit innerem Kreis O-Atom, großer Kreis C₆-Kern; unten: Loschmidts Formel für 4-Chlor-2,5-di(phenylamino)-1,3,5-triazin; Benzolformel bei Anwendung des Loschmidtschen Formalismus (von Loschmidt nicht vollzogen).

Der große Kreis drückt die Wirkungssphäre des C₆-Kerns aus. Über die Art der Verknüpfung der sechs C-Atome sind darin keine Angaben enthalten, also auch nicht die, dass eine ringförmig geschlossene Kette von sechs C-Atomen vorliegt. Er bedeutet nichts anderes, als dass der C₆-Kern wie ein sechsstelliges Superatom behandelt wird. Die sechs H-Atome hat Loschmidt so aufgesetzt, dass ein Gebilde mit D_{2h}-Symmetrie zu Stande kommt. Die D_{6h}-Symmetrie aufweisende Variante wurde später hinzuerfunden^[40b], um eine Nähe zur Kekulé-Struktur anzudeuten (Abb. 10, oben rechts). Es besteht somit kein Zweifel, dass die Behauptung^[41], Loschmidt sah *den Benzolkern als ein Gebilde, das die sechs C-Atome in ringförmiger Bindung enthält*, falsch ist^[42, 43 44].

Trotz der unglücklichen Wiedergabe des Benzolmoleküls sollte nicht übersehen werden, dass viele der Formeln Loschmidts korrekt sind, wie das Beispiel des abgebildeten Ethanols zeigt. Sie sind auf der Basis einer damals fortschrittlichen Theorie entworfen worden und im Gegensatz zu den *Wurstformeln* Kekulés auf Anhieb zu entziffern.

Wie nahe sich Loschmidt an eine korrekte Benzolkonstitution angenähert hatte, macht seine Formel für das 4-Chlor-2,5-di(phenylamino)-1,3,5-triazin deutlich, in welcher der Triazin-Kern eindeutig als Sechsring erkennbar ist (Abb. 10 unten). In dieser Formel sind drei C,N-Doppelbindungen und drei C,N-Einfachbindungen wiedergegeben, je nachdem, ob sich das N-Atom (ausgedrückt durch drei konzentrische Kreise) und das C-Atom (ausgedrückt durch einen Kreis) überlappen oder sich nur berühren. Das linsenartige Gebilde repräsentiert ein Chlor-Atom. Die Phenylreste sind wieder nur durch einen großen Kreis abgebildet, an welchem die H-Atome diesmal symmetrischer aufsitzen.

Warum Loschmidt es im Falle des Benzolkerns bei einer verkürzten Wiedergabe ohne Spezifikation der C,C-Konnektivitäten belassen hat, bleibt ein großes Rätsel. Hätte er das Benzolmolekül genauso behandelt wie die anderen Beispiele, die er in seine Abhandlung aufnahm, dann wäre er zu der Formelwiedergabe gelangt, die wir neben die Triazinformel gesetzt haben. Darin sind die Wirkungssphären der sechs C-Atome einzeln in Betracht gezogen und so arrangiert, wie Loschmidt es mit den drei C- und mit den drei N-Atomen des Triazins tat. Diese Wiedergabe des Benzolmoleküls hätte die Verhältnisse besser symbolisiert als die geschlossene Kette, da keine irreführende Bindungslängenalternanz zum Ausdruck kommt.

Wie aus einem Brief an Erlenmeyer (datiert 2.1.1862, Faksimile-Abdruck in ^[43], S. 37) hervorgeht, kannte Kekulé Loschmidts *Constitutionsformel* des Benzols, die er polemisch als *Confusionsformel* adressierte. Ob ihm die darin enthaltene schiere geometrische Figur eines Kreises, was immer dieser auch symbolisieren sollte, zur Aufstellung seiner *chaîne fermée* inspiriert hat, kann heute mit Sicherheit weder bejaht noch verneint werden. Auch die Möglichkeit, dass die richtige Wiedergabe des Triazin-Rings Kekulé zu seiner Benzolformel inspiriert haben könnte, ist weder mit Sicherheit auszuschließen noch belegbar.

Loschmidt hat 1890 nochmals zur Struktur des Benzols publiziert; diesmal auf der Basis des Tetraedermodells (s. dazu Abschnitt 3.4).

3.1.6 Die Traumlegende

Auch der Wahrheitsgehalt der hübschen Anekdote, die Kekulé auf dem *Benzolfest* 1890 ^[45] in seine Dankesrede eingeflochten hat, über einen Tagtraum, in dessen Verlauf eine Schlange erschien, die sich in den eigenen Schwanz beißt (Abb. 11), ist schwer zu ermessen. Dieser Traum kann durchaus die Geburtsstunde der geschlossenen Kette gewesen sein; es wäre aber auch nur menschlich, wenn Kekulé die Anekdote erfunden hätte, um einen akademischen Vortrag aufzulockern. Ein Jahrhundert nach Kekulés ersten Arbeiten zur Benzolstruktur hat die Ges. Dtsch. Chemiker am 15.9.1965 im Rahmen ihrer Hauptversammlung in Bonn eine Festsitzung zu Ehren Kekulés veranstaltet. Auch dort spielte die Schlangenlegende eine Rolle ^[46, 47], ebenso wie in einem Artikel zum 150. Jahrestag der Kekulé-Formel von Rocke ^[48].

In einem lesenswerten Beitrag setzt sich Schiemenz kritisch mit Kekulés Schlangenlegende auseinander ^[11b]. Die Veröffentlichung befasst sich ferner mit einigen weiteren Anekdoten, die im Lauf der Jahre von mehreren Autoren berichtet und mit Kekulés Traum in Verbindung gebracht wurden.

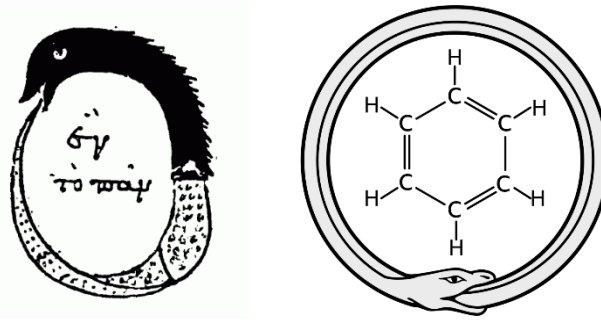


Abb. 11: Die sich in den Schwanz beißende Schlange, der Ouroboros, tauchte bereits in der ägyptischen und griechischen Antike als Bildsymbol der kosmischen Einheit auf. In der nordischen Mythologie findet man ihn als weltumspannende Midgardschlange wieder. Die alchemistische Symbolik benutzt den Ouroboros, um einen in sich geschlossenen und wiederholt ablaufenden Wandlungsprozess der Materie zu illustrieren:

(<https://de.Wikipedia.org./w/index.php?title=Ouroboros&oldid=187851470>)

Der Ouroboros wurde häufig als Bild für Kekulé's Wachtraum bemüht. Die rechts wiedergegebene Darstellung ist eine Übertreibung, denn die hinein gesetzte Benzolformel findet man bei Kekulé's Veröffentlichungen erst ca. ein Jahrzehnt nach dem behaupteten Traumerlebnis.

3.1.7 Die Kekulé-Formel und Eigenschaften des Benzols

Nachdem Kekulé das Problem der Nichtexistenz zweier ortho-disubstituierter Benzolderivate mit einer Zusatzhypothese (Oszillationstheorie) aus seiner Sicht überwunden hatte, blieb immer noch die im Vergleich zu den konjugierten Doppelbindungssystemen der *Fettreihe* (aliphatische Verbindungen) stark abgeschwächte Reaktivität des Benzols ohne Erklärung. Die eigentliche Ursache des besonderen *aromatischen Charakters* blieb also weiterhin ein ungelöstes Rätsel.

Die üblichen Tests auf Doppelbindungen, z.B. die Entfärbung von Bromwasser und Kaliumpermanganat, versagen bei Benzol. Andererseits lassen sich im Benzol unter bestimmten Bedingungen drei formale Doppelbindungen nachweisen: unter Lichteinwirkung werden drei Moleküle Cl_2 unter Bildung von Hexachlorcyclohexan addiert; die stufenweise Hydrierung über Dihydro- und Tetrahydrobenzole führt zu Cyclohexan. Die Dihydroderivate sind allerdings starke Reduktionsmittel, die leicht zwei H-Atome auf ungesättigte Verbindungen übertragen (Regeneration des *aromatischen Systems*).

Mit Ozon wird Benzol zu drei Molekülen Glyoxal abgebaut ^[49]. Das 1,2-Dimethylbenzol ergibt bei der Ozonolyse Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal (Abb. 12) ^[50, 51]. Darin sah man 1932 einen Beweis für das Vorliegen zweier Doppelbindungsisomere ^[50]. Sieben Jahre später interpretierte man den Befund als Beleg für die Beteiligung von zwei Resonanzstrukturen ^[51] (Zum Mechanismus der Ozonolyse s. Anhang 7.6).

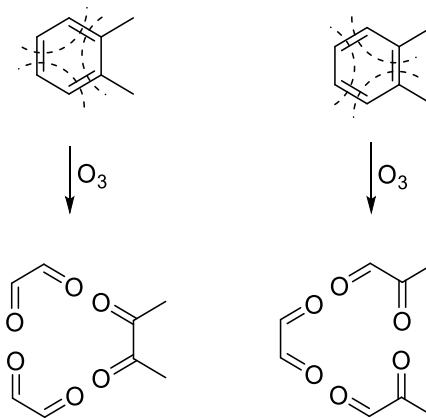


Abb. 12: Ozonolyse von ortho-Xylol (1,2-Dimethylbenzol). [Dimethylglyoxal]:[Methylglyoxal]:[Glyoxal] = 0,88:2:3,2^[51]; theoret. bei gleichem Gewicht beider Kekulé-Strukturen: 1:2:3

Wie wir heute wissen, beruht die tückische Cancerogenität des Benzols und anderer Aromaten auf der von Monooxygenasen katalysierten Epoxygenierung einer formalen Doppelbindung des Benzols (s. Anhang 7.7). Hydroxy- und Aminobenzole werden von Oxidationsmitteln unter Aufhebung des aromatischen Charakters zu Chinonen oxidiert. Wenn immer möglich greifen Reagenzien eher Seitenketten als den Benzolkern an. Reagenzien, die bei Olefinen zu Additionsreaktionen führen, greifen den Benzolkern zwar an, die Addition wird jedoch nicht vervollständigt. Unter Rückbildung des aromatischen Systems wird ein H-Atom substituiert (Elektrophile Substitution).

Die aufgeführten Beispiele zur Reaktivität aromatischer Verbindungen lassen erkennen, dass zwischen Olefinen und Polyenen einerseits und aromatischen Verbindungen andererseits ein deutlicher Unterschied besteht, der aber eher gradueller als prinzipieller Natur ist. Je nach Reagenz und Bedingungen erweisen sich Benzol und seine Verbindungen als gesättigt oder ungesättigt.

3.2 Die alternativen Benzolformeln

Neben dem mit der Kekulé-Formel nicht erklärbar reaktiven Verhalten des Benzols gab es noch weitere Unstimmigkeiten. Es existierten in der Literatur Berichte über isomere Substitutionsprodukte, die mit der postulierten, aber erst später bewiesenen Gleichwertigkeit der sechs benzolischen H-Atome unvereinbar sind. Ein Beispiel, nämlich die Behauptung, dass die auf verschiedenen Wegen synthetisierte Monocarbonsäure des Benzols in zwei isomeren Formen, der Benzoesäure und der Salylsäure auftreten soll, wurde bereits 1864, also knapp vor Kekulé's erstem Beitrag zur Konstitution des Benzols, von Reichenbach und Beilstein widerlegt^[52]. Ein weiteres Beispiel betraf die angebliche Existenz von zwei isomeren Verbindungen C_6H_5Cl . Ein Isomeres soll durch Umsetzung von Phenol mit Phosphorpentachlorid entstehen (Phenylchlorid), das anders durch Substitution eines H-

Atoms im Benzol (Chlorbenzol) ^[53]. Beide sollen sich im Siedepunkt, Dichte, Geruch usw. unterscheiden, aber bei der Nitrierung dasselbe Nitroprodukt ergeben. Da die beschriebenen Unterschiede nicht sehr prägnant waren und keine weiteren Berichte über die angeblichen Isomere folgten, hat sich niemand um eine experimentelle Widerlegung bemüht ^[54].

Ernster genommen wird die von zwei Arbeitskreisen beschriebene Existenz von zwei isomeren Pentachlorbenzolen. Jungfleisch beschrieb 1865, dass er bei der Umsetzung von Benzol mit Chlor im Sonnenlicht und anschließender Behandlung des Additionsprodukts mit alkoholischer KOH u.a. eine Verbindung der elementaren Zusammensetzung C_6HCl_5 (Smp. 69°) erhalten habe ^[55]. Bei ähnlichen Versuchen mit Chlorbenzol soll zusätzlich ein höher schmelzendes Isomeres (Smp. $198^\circ C$) anfallen ^[56]. In der Zwischenzeit hatten Otto und Ostrop bei vergleichbaren Umsetzungen von Sulfobenzid (= Diphenylsulfon) ebenfalls über die Bildung von zwei isomeren Pentachlorbenzolen berichtet (Smp. $79-85^\circ C$; $215-220^\circ C$) ^[57] und später das Vorliegen von zwei Isomeren nochmals bekräftigt (Smp. $85^\circ C$; $198^\circ C$) ^[58]. Ladenburg hat in aufwendigen Untersuchungen zeigen können, dass es nur das niedrig schmelzende Pentachlorbenzol gibt und das hochschmelzende Präparat als verunreinigtes Hexachlorbenzol erkannt ^[59].

Damit waren seit 1874 alle zuvor beschriebenen Isomeriefälle C_6H_5A und C_6HA_5 widerlegt und es sprach nichts mehr gegen die Äquivalenz der sechs H-Atome des Benzols. In der Zeitspanne zwischen 1865 und 1874 – also vor Ladensburgs Widerlegung – erschien es aber noch möglich, dass isomere monosubstituierte Benzole existieren und eventuell weitere gefunden werden.

Die Akzeptanz der Oszillationshypothese war nicht bei allen zeitgenössischen Kollegen anzutreffen. So kleidete etwa Ladenburg seine Reserviertheit in folgende Worte ^[26]: *Kekulé hat seine Formel dadurch vor dem Vorwurf, sie gestattete mehr als drei Bisubstitutionsprodukte, zu retten gesucht, daß er Einiges über die mechanische Auffassung der Valenz mitteilt, welche eine besondere Deutung der Benzolformel zulasse. Ich glaube nicht, daß diese Ansichten sich allgemeiner Anerkennung zu erfreuen hatten und ich selbst habe schon damals das Bedenkliche derselben hervorgehoben.* Mit seinen Bedenken, die er noch im selben Jahr der Veröffentlichung der Oszillationshypothese kund getan hatte, meinte Ladenburg folgendes ^[60]: *Kekulé läßt zwei Formeln für ein und dieselbe Verbindung gelten, freilich nur in einem speziellen Fall, ...Dann aber gewinnt die Frage nach der Constitution eines Körpers ganz neue Gesichtspunkte: die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehungen der Atome, ein Dogma unserer Anschauungen, wird aufgegeben.*

Die Stabilität der *gegenseitigen Beziehungen der Atome* könnte man wie folgt in die heutige Terminologie übersetzen. Der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen ist durch das

Minimum der Potentialfläche unverrückbar festgelegt, unabhängig davon wie sehr Atome, je nachdem in welchem Schwingungsanregungszustand sich das Molekül befindet, um diesen Wert ausgelenkt werden. Allerdings beschreibt die Oszillationstheorie – ob physikalisch sinnvoll oder nicht – etwas anderes, nämlich einen Prozess, der im Ergebnis eine Valenzisomerisierung bedeutet. Dann aber ändern sich die Gleichgewichtsabstände entsprechend, weil aus Doppelbindungen Einfachbindungen werden und umgekehrt.

Trotz der deutlichen Kritik an Kekulé's Benzoltheorie muss Ladenburgs Wertschätzung für die bahnbrechenden Leistungen seines Lehrers auf dem Gebiet der Strukturchemie der Kohlenstoffverbindungen ungebrochen gewesen sein. Anders ist es nicht zu erklären, dass acht Jahre nach Kekulé's Tod in der Reihe „Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften“ als Band 145 eine von Ladenburg editierte und kommentierte Zusammenstellung seiner wichtigsten Beiträge zur Konstitution organischer Moleküle herausgegeben wurde: August Kekulé. *Über die Konstitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. Untersuchungen über aromatische Verbindungen*; W. Engelmann Verlag, Leipzig 1904.

Die mit der Kekulé-Formel nicht zu vereinbarende Reaktivität, die damals immer noch bestehende Unsicherheit, ob es nicht doch isomere Mono- bzw. Pentasubstitutionsprodukte (C_6H_5A , C_6HA_5) gibt und grundsätzliche Bedenken gegenüber der Oszillationshypothese waren der Anlass, alternative Vorschläge zur Kekulé-Formel ins Spiel zu bringen.

3.2.1 Die Claus- und die Ladenburg-Formel

In einem Versammlungsbericht der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg hat Claus 1866 zwei Formeln dem *Kekulé'schen Schema* gegenübergestellt, in denen keine Doppelbindungen vorkommen^[16] (Abb. 13). Davon wird Formel **3** noch heute Claus zugeschrieben, während **4** unter der Bezeichnung Ladenburg-Benzol geführt wird. Ladenburg selbst hat aber darauf hingewiesen, dass sie von Claus stamme und von ihm *adoptirt* und *vertheilt* wurde.

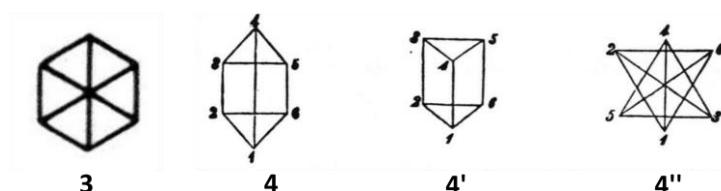


Abb. 13: Benzolformeln ohne Doppelbindungen von Claus.

Formel **4** hat, besonders in Form des dreiseitigen Prismas **4'** viel Beachtung gefunden. Die Variante **4''** stellt ein durch Verdrehen der Dreiecke um 180° entstandenes Antiprisma dar. Dagegen wurde der Diagonalformel **3** zunächst wenig Aufmerksamkeit geschenkt, bis sie

Jahrzehnte später von Thomsen (s. S. 31), Baeyer (s. S. 34) und erneut von Claus intensiver diskutiert wurde.

Der Diagonalformel wurde der Vorwurf gemacht, dass durch sie der Unterschied zwischen der ortho- und der para-Stellung nicht verdeutlicht werde und sie daher nur zwei Disubstitutionsprodukte zulasse ^[26, 61]. Diese Kritik beruht auf dem Missverständnis, dass, da in Formel **3** z.B. C-1 und C-4 ebenso wie C-1 und C-2 durch eine Einfachbindung verknüpft sind, kein Unterschied zwischen beiden Paaren bestehe. Claus hat darauf erwidert, dass die geometrischen Verhältnisse zu berücksichtigen seien ^[62] und später seine Vorstellungen präzisiert ^[63]. Er führte aus, dass die drei Einfachbindungen, die gegenüber liegende C-Atome verbinden, wesentlich verschieden seien von den sechs Einfachbindungen, die einen geschlossenen Ring begründen. Weiter führte er aus, dass die diagonalen oder – wie er sie auch nannte – zentralen Bindungen grundsätzlich verschieden von den Einfachbindungen der *Fetteihe* sind. Die Umwandlung von Benzol und seinen Derivaten in Cyclohexane durch Addition von Wasserstoff oder Chlor erklärt er mit dem Aufbrechen dieser Bindungen, was bei *normalen* (gemeint sind aliphatischen) C,C-Einfachbindungen nicht möglich ist.

Im Jahre 1886 leitete Thomsen eine theoretische Untersuchung zur Benzolkonstitution mit der Feststellung ein, dass alle bisher ersonnenen graphischen Formeln bis auf eine (gemeint ist wohl die Prismenformel) *in der Beziehung mangelhaft sind, daß sie die Lagerung der sechs Atome Kohlenstoff des Benzolmoleküls in einer Fläche vorsehen, während es doch naturgemäß ist, die Anordnung derselben als eine räumliche anzusehen* ^[64]. Schon früher hatte er aus Messungen der Verbrennungswärme des Benzols ^[65] geschlossen, dass das Benzol keine Doppelbindungen enthalten sollte und somit die sechs C-Atome durch neun Einfachbindungen verknüpft sein müssen ^[66]. Die Prismenformel, die diese Bedingungen erfüllt, schloss er aus Symmetriegründen aus. Dagegen wäre eine völlig regelmäßige Anordnung der sechs C-Atome möglich, wenn diese Ecken eines regulären Oktaeders besetzen. Das reguläre Oktaeder ist durch drei senkrecht gegeneinander gestellte gleich lange Achsen, die sich gegenseitig halbieren, bestimmt. Ihre Endpunkte bilden die Ecken des Oktaeders. Weiter führt Thomsen aus: *Die drei Achsen sind demnach das Fundamentale des Octaeders, und man darf deshalb annehmen, daß sie das Unveränderliche des Benzolmoleküls darstellen....* Von den sechs C-Atomen sind jeweils zwei durch die drei Achsen verknüpft (*axiäre Bindung*). Um die gegenseitige senkrechte Lagerung der drei Achsen zu sichern, verbindet sich jedes C-Atom mit einem benachbarten C-Atom. Diese Bindungen entsprechen Kanten des Oktaeders (*peripherische Bindungen*). Die peripherischen Bindungen müssen gleichförmig verteilt sein, damit die Gleichwertigkeit der sechs C-Atome nicht beeinträchtigt wird. Das dann resultierende Gebilde ist in Abb. 14 (a) wiedergegeben (die gestrichelt gezeichneten Oktaederkanten entsprechen keinen Bindungen).

In dieser Modellvorstellung sind die sechs C-Atome gleichmäßig auf einer Kugeloberfläche verteilt; jedes C-Atom ist mit drei anderen durch eine *axiäre* und zwei *peripherische* Bindungen verknüpft. Somit ist die Bedingung erfüllt, dass nur drei Disubstitutionsprodukte existieren dürfen; nämlich $1,2 = 1,6$, $1,3 = 1,5$ und $1,4$.

Übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man die perspektivische Darstellung in eine Projektion überführt. Die Projektion des auf die Fläche 1:3:5 aufliegenden Oktaeders ergibt ein reguläres Sechseck (Abb. 14 (b)). Die Linien 1:4, 2:5, 3:6, also die Diagonalen des Sechsecks sind die Projektionen der Oktaederachsen. Wenn man von den Projektionen der zwölf Oktaederkanten diejenigen weglässt, die keine Bindungen darstellen, gelangt man zu Abb. 14 (c), also der Claus-Formel. Ein computer-generiertes 3D-Modell und dessen Projektionen zeigt Abb. 14 (d).

Es ist kaum anzunehmen, dass Thomsen nicht wusste, dass Claus diesen Vorschlag bereits 20 Jahre zuvor gemacht hatte und verwundert daher, dass der Erfinder der Formel unerwähnt bleibt.

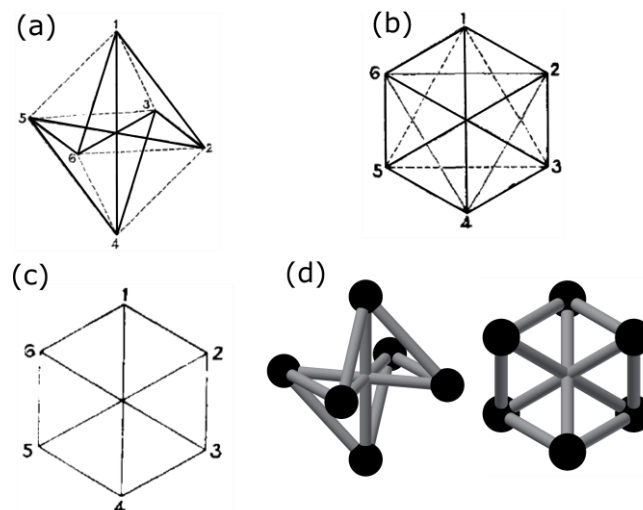


Abb. 14: Oktaedermodell der Claus'schen Benzolformel nach Thomsen; (a)–(c) s. Text. (d) 3D-Modell erstellt mit Autodesk Inventor Professional 2018.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Claus und Thomsen ist zu beachten. Während Claus bei Additionsreaktionen die Diagonalbindungen spaltet, betrachtet Thomsen diese gewissermaßen als Tragwerk des Moleküls, das bestehen bleibt. Stattdessen müssen die *peripheren* Bindungen brechen, was eine andere Reihenfolge der C-Atome im gebildeten Cyclohexan ergibt (Abb. 15).

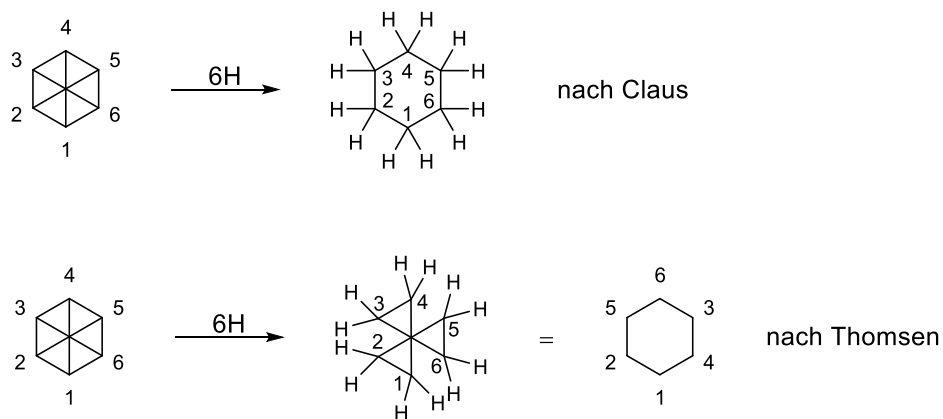


Abb. 15: Claus versus Thomsen bei Additionsreaktionen an der Diagonalformel.

Die sukzessive Einführung von O-Atomen an paraständigen Positionen geeigneter Benzolderivaten ^[61] lässt sich nach Claus am einfachsten mit der Diagonalformel erklären (Abb. 16 (a)). Auch die reduktive Bildung von 1,4-Dihydroterephthalsäure aus Terephthalsäure kann in ähnlicher Weise mit der Aufhebung einer Parabindung im Claus-Benzolkern rationalisiert werden (Abb. 16 (b)), während beim Kekulé-Benzol eher eine 1,2-Addition zu erwarten wäre. Allerdings haben Baeyer und Rupe ^[67] gezeigt, dass die Muconsäure, wenn sie unter gleichen Bedingungen mit Natriumamalgam reduziert wird, im Sinne einer 1,4-Addition reagiert. Im Analogschluss wurde gleiches Verhalten für eine Terephthalsäure mit Kekulé-Struktur angenommen und daraus abgeleitet, dass es keiner Parabindungen bedarf, um 1,4-Additionen an Benzolderivaten zu erklären.

Im Jahre 1890 galt für Campher noch die Formel mit einer Nullbrücke, d.h. man sah im Campher und seinen Abkömmlingen Cyclohexane mit einer Parabindung. Aus deren Verschiedenheit gegenüber den Reduktionsprodukten des Benzols schloss Baeyer, dass im Benzol keine derartigen Bindungen vorliegen können. Dieses Argument wurde hinfällig, sobald die korrekte Campherformel ermittelt war (Abb. 16 (d) und (e)).

Weiterhin argumentierte Baeyer, dass beim Vorliegen der Claus-Struktur im ersten Schritt ein Produkt entstehen muss, das noch zwei Diagonalbindungen aufweist. Das von Claus vorgebrachte Gegenargument, dass die verbliebenen Diagonalbindungen sich zu Doppelbindungen umorganisieren, ließ Baeyer nicht gelten. Er sah in dem tricyclischen Erstprodukt ein Gebilde, dessen Gerüst beständig sein sollte ^[68]: *Es ist nicht einzusehen, daß ein solche Körper so unbeständig sein soll, daß er sich sofort zu einem Ring mit zwei doppelten Bindungen umlagern muß.*

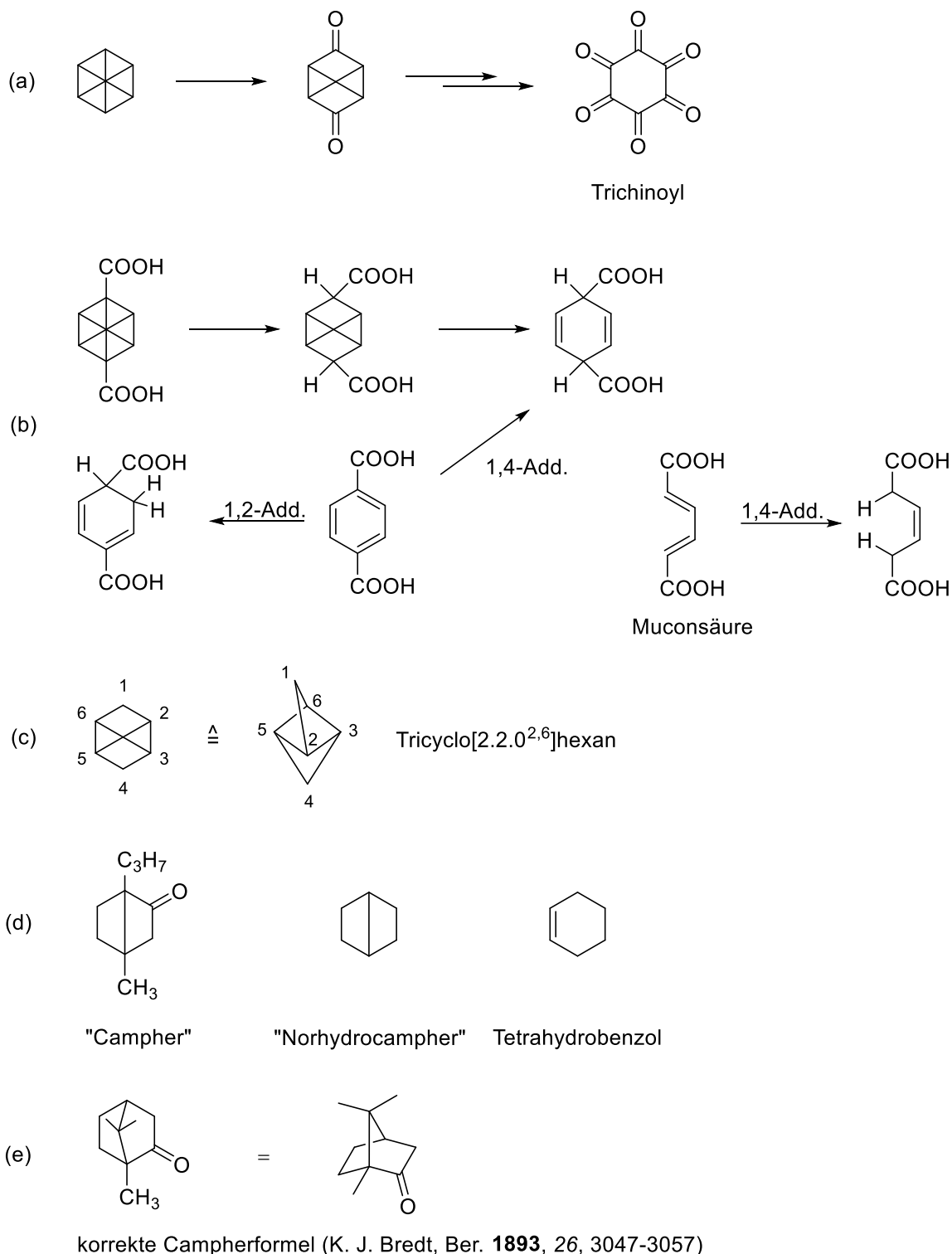


Abb. 16: (a) Bildung von Trichinoyl bei Zugrundelegung der Claus-Struktur; (b) 1,4-Addition bei der Reduktion der Terephthalsäure und der Muconsäure; (c) Erstes Reduktionprodukt von Benzol mit Claus-Struktur; (d) Alte Formeln für Campher und *Norhydrocampher*, Tetrahydrobenzol; (e) Korrekte Campherformel. (K.J. Bredt, Ber. **1893**, 26, 3047–3057).

Baeyer hatte 1886 eine Veröffentlichungsserie gestartet, die das Ziel verfolgte, über die Reduktion der Phthalsäure Einblicke in die Konstitution des Benzolkerns zu gewinnen ^[69]. Diese Arbeiten führten zu einer eleganten Widerlegung der Ladenburg-Formel, worauf wir

noch näher eingehen werden (s. S. 41). Die Claus-Formel schloss er – wie gerade gezeigt – ebenfalls aus, auch wenn seine Argumente im strengen Sinne wenig Beweiskraft beinhalten. Baeyer wurde zum entschiedenen Verfechter der zentrischen Benzolformel, die im Abschnitt 3.2.2 ausführlich behandelt wird. Aus Gründen des Erzählflusses und um das Thema Claus-Formel zum Abschluss zu bringen, soll jedoch zunächst über einen erstaunlichen Sinneswandel Baeyers berichtet werden, der ihn dazu brachte, in der Claus-Formel das geeignete Symbol zur Beschreibung des Benzols zu sehen.

Baeyer versuchte, durch die Reduktion der Phthalsäure und der Terephthalsäure aus der Struktur der Dihydroprodukte Aufschlüsse über die Natur der vierten Kohlenstoffvalenzen der C-Atome des Benzolkerns zu gewinnen. Der Vorstellung Kekulé's, dass diese Doppelbindungen ausbilden, begegnete er mit Skepsis und entwickelte unabhängig von Armstrong die zentrische Benzolformel. Was veranlasste ihn 1892 zur Revision seiner Meinung und seiner Hinwendungen zur Claus-Formel ^[77]?

In der Publikation Baeyers aus dem Jahre 1892 stößt man auf bemerkenswerte Passagen, die es verdienen zitiert zu werden: *Die Aufgabe, welche ich mir bei Beginn dieser Untersuchungen gestellt habe, war, auf experimentellem Gebiet die Constitution des Benzols zu ermitteln, und nicht, die Richtigkeit irgendeiner Hypothese durch das Experiment nachzuweisen. Dem zu Folge habe ich meine Ansichten mehrfach gewechselt, je nachdem mir die Summe der gemachten Erfahrung mehr für die eine oder die andere Ansicht zu sprechen schien. Wenn ich daher jetzt eine Hypothese in den Vordergrund stelle, welche ich früher bekämpft habe, so bitte ich den Leser sich nicht darüber zu wundern, und es mir auch nicht als eine Inconsequenz anzurechnen, wenn ich später wieder zu einer anderen Theorie übergehe. Wenig später fährt er dann fort: Ich werde nun aufgrund neuer Thatsachen den Beweis zu führen suchen, daß die Formel von Claus mit der Einschränkung, daß Parabindungen nur solange existieren, als der Benzolkern intact bleibt, diesen Thatsachen am besten entspricht.*

Nur zwei Jahre nach seinem vehementen Plädoyer auf der Benzolfeier für einen Kompromiss zwischen dem Kekulé-Symbol und der zentrischen Formel als beste Beschreibung des Benzols (s. S. 50) bereitete Baeyer mit dem wiedergegebenen Zitat seine Leser darauf vor, dass er inzwischen Erkenntnisse glaubte gewonnen zu haben, die das Vorliegen von Parabindungen im Benzol verlangen

Das erste Reduktionsprodukt der ortho-Phthalsäure bestimmte Baeyer als $\Delta^{3,5}$ -Dihydrophthalsäure (wir bleiben an dieser Stelle bei der im Originaltext verwendeten Nomenklatur). Diese Umwandlung kann gleichermaßen mit der Kekulé- und der zentrischen Formel – letztere führen wir im Vorgriff auf Abschnitt 3.2.2 schon hier ein – erklärt werden. Die Diagonalformel verlangt die Bildung von $\Delta^{2,5}$ -Dihydrophthalsäure, wenn die beiden nicht

angegriffenen Diagonalbindungen zunächst bestehen bleiben und dann in zwei Doppelbindungen übergehen (Abb. 17). Wenn man jedoch davon ausgeht, dass bei der Einführung von zwei H-Atomen zwei Diagonalbindungen aufgelöst werden, kann man auch von der Claus-Formel aus zu $\Delta^{3,5}$ -Dihydrophthalsäure gelangen: *Hiernach kann also die Reduction der Phthalsäure nicht zur Bestimmung ihrer Constitution benutzt werden. Dagegen kann die Rückbildung des Benzolkerns aus einem Hydroderivat Aufschluß über die Natur des Benzols geben.*

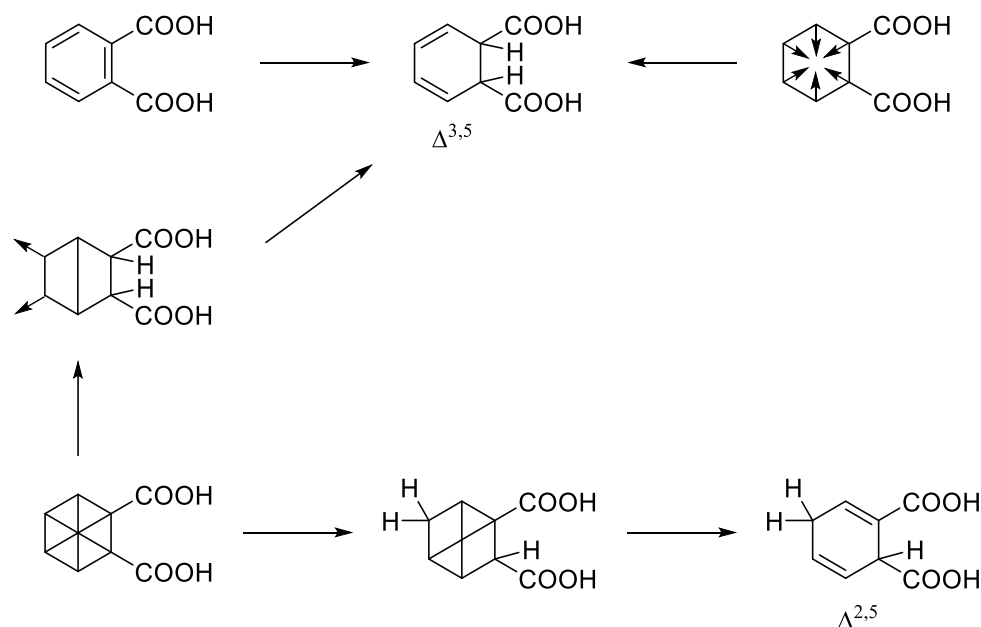
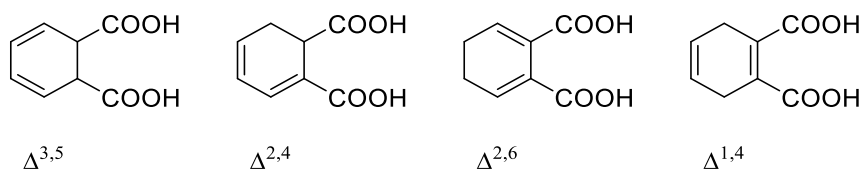


Abb. 17: Reduktion der ortho-Phthalsäure.

Zu diesem Schluss wurde Baeyer durch das Studium der Oxidation der folgenden vier Dihydrophthalsäuren geführt. Die Oxidation der $\Delta^{3,5}$ -, $\Delta^{2,4}$ - und $\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalsäure liefert Benzoesäure und Kohlensäure, das $\Delta^{1,4}$ -Dihydroderivat jedoch ortho-Phthalsäure.



Wie ist es möglich, dass Baeyer daraus den Schluss zog, dass die Claus-Formel die Verhältnisse am besten wiedergeben kann? Er erhielt dadurch ein geschlossenes Bild, dass er annahm, dass die C-Atome, an denen durch das Oxidationsmittel ein H-Atom weggenommen wird, eine *Erschütterung* erfahren und diese Vibration über die Ausbildung einer Parabindung auf das gegenüberliegende C-Atom übertragen werden kann. Im Falle der $\Delta^{3,5}$ - und $\Delta^{2,4}$ -Säure sind von dem Ereignis, das Baeyer Erschütterung nennt, unmittelbar C-Atome betroffen die Carboxygruppen tragen; bei der $\Delta^{2,6}$ -Säure wird es ihnen durch die sich

bildende Parabindung mitgeteilt. Die verschiedenen Phasen des Reaktionsablaufs, wie sich Baeyer diesen vorstellte, sind in Abb. 18 wiedergegeben. Jene C-Atome, die jeweils *erschüttert* werden, sind mit * gekennzeichnet. Bei der Annahme einer Kekulé-Struktur für den entstehenden Benzolkern müssten sich, wenn man die Weiterleitung der Störung, die die C-Atome durch die Wegnahme eines H-Atoms erleiden, über periphere Bindungen ausschließt, bezüglich einer mit der Oxidation einhergehenden Decarboxylierung der isomeren Dihydrophthalsäure das in Abb. 19 zusammengefasste Bild ergeben.

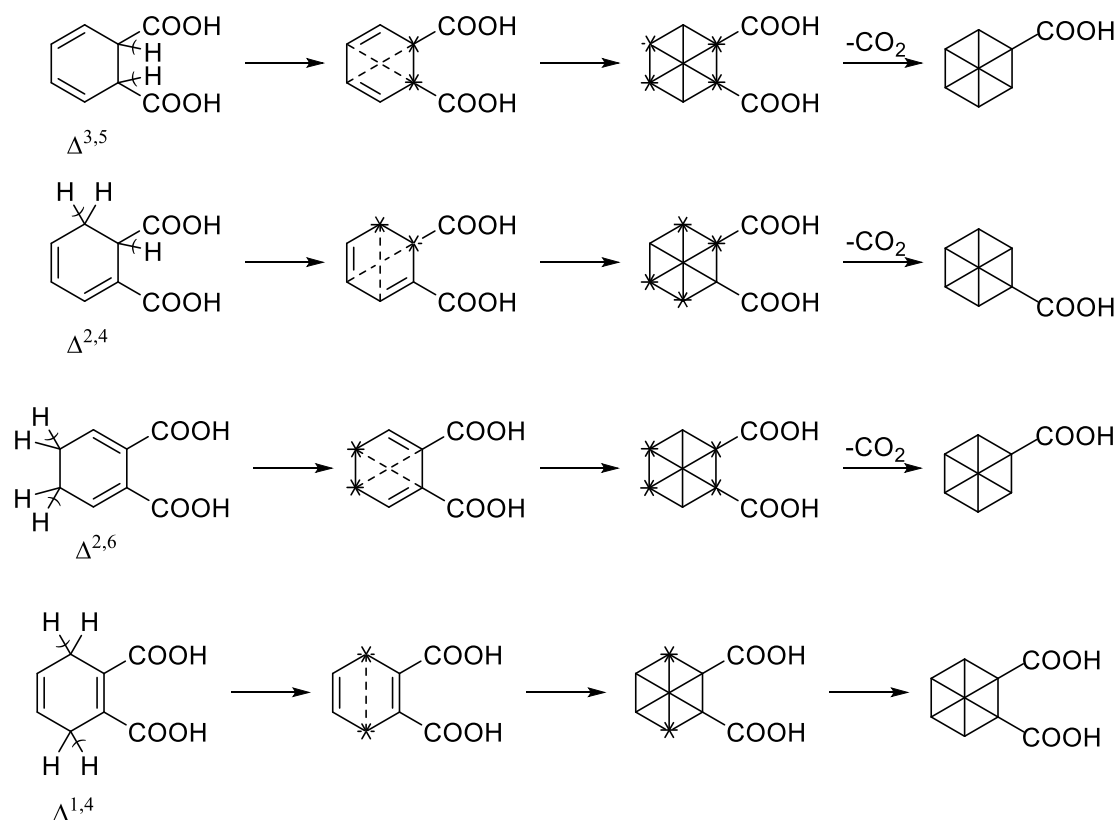


Abb. 18: Oxidation von Dihydrophthalsäuren unter Bildung eines Claus-Benzolkerns.

Aus Abb. 18 und 19 ergibt sich, dass die Vorhersage bezüglich der $\Delta^{3,5}$ -, $\Delta^{2,4}$ - und $\Delta^{1,4}$ -Isomeren sowohl für eine entstehende Kekulé- wie auch Claus-Struktur mit dem Experiment übereinstimmt. Das $\Delta^{2,6}$ -Isomere sollte allerdings eine Phthalsäure mit Kekulé-Struktur ergeben, was nicht mit der experimentell festgestellten Decarboxylierung übereinstimmt. Die entstehende o-Phthalsäure I hätte formal eine Kekulé-Struktur, in der die beiden substituierten C-Atome durch eine Einfachbindung verbunden sind. Das Experiment wäre nur dann mit einer Kekulé-Struktur zu vereinbaren, wenn man unterstellt, dass Struktur I instabil ist und spontan decarboxyliert. Dies wiederum würde die Annahme von zwei isomeren ortho-Phthalsäuren erfordern, einer stabilen Form II und einer instabilen I, was unmöglich ist.

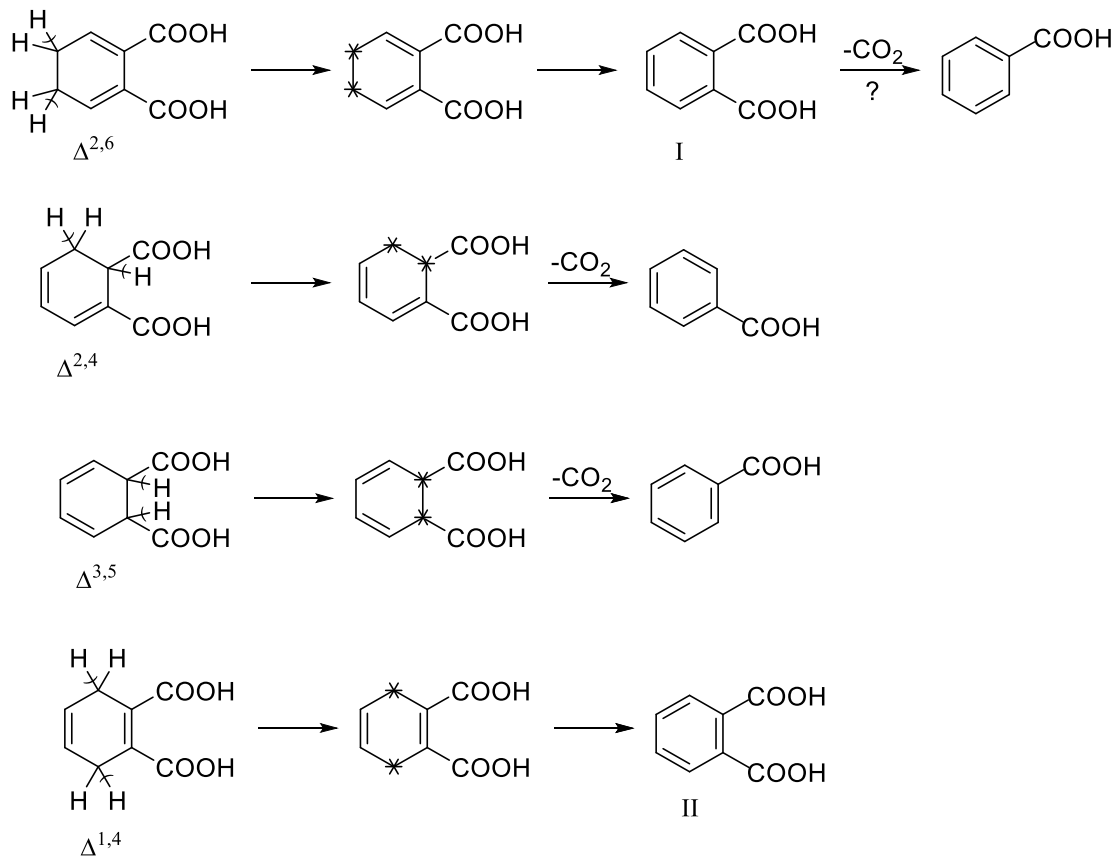


Abb. 19: Oxidation der Dihydro-ortho-phthalsäure unter Bildung eines Kekulé-Benzolkerns.

Auf gleiche Weise lassen sich die Störungen, die C-Atome durch die Entfernung von H-Atomen erleiden und deren Weiterleitung auf gegenüber liegende C-Atome heranziehen, um zu erklären, warum $\Delta^{2,5}$ -Terephthalsäure bei der Oxidation mit Braunstein Benzoesäure bildet, während das $\Delta^{1,4}$ -Isomere Terephthalsäure regeneriert (Abb. 20).

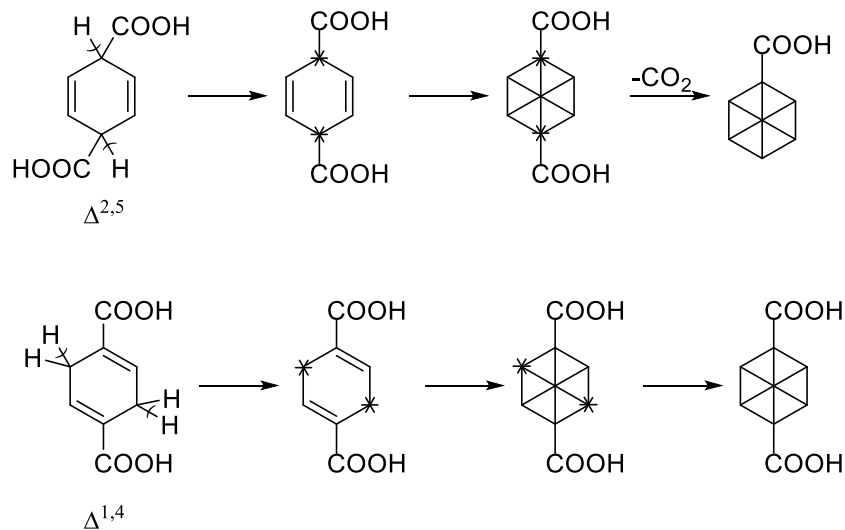
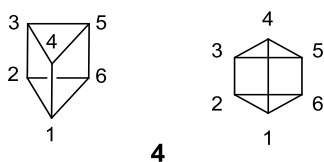


Abb. 20: Oxidation von $\Delta^{2,5}$ - und $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-terephthalsäure.

Der einzige Fall, indem die CO₂-Eliminierung im Zuge des Oxidationsprozesses eine Weiterleitung des von Baeyer postulierten Effektes durch die Ausbildung einer Parabindung erfordert, liegt bei der $\Delta^{2,6}$ -Dihydro-ortho-phthalsäure vor. In allen anderen Beispielen werden COOH-tragende C-Atome direkt *erschüttert*. Dies genügte Baeyer für die Feststellung: *Die Claus'sche Formel ist daher die einzige, welche die Bildung von Benzoesäure bei vorsichtiger Oxidation der $\Delta^{2,6}$ -Dihydrosäure erklärt.*

Die beschriebene Interpretation der Regenerierung des Benzolkerns bei der Oxidation von Dihydrophthalsäuren hat zur Voraussetzung, dass die einhergehende *Erschütterung* nur durch diagonale, nicht aber durch periphere Bindungen übertragbar ist ($\Delta^{1,4}$ -Dihydro-ortho-phthalsäure und $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-terephthalsäure erleiden keine Decarboxylierung). Da eine Begründung dieses Unterschieds nicht gegeben wurde, erscheint die Hypothese, die Baeyer zur Claus-Formel bekehrte, hoch spekulativ. Dennoch sind die Unterschiede im Verhalten der Dihydrosäuren frappierend. Im Anhang (7.8) wird versucht, eine Erklärung auf der Basis heutiger Vorstellungen zu finden.

Ladenburg war der entschiedenste Verfechter der von Claus vorgeschlagenen Prismenformel **4** und setzte sich auch dann noch für sie ein, als es bereits aussichtslos war. Mit den Worten: *Wir haben sie hauptsächlich deshalb adoptirt, weil bis jetzt nur drei Isomere C₆H₄AB bekannt sind*, begründete er seine Vorliebe für **4** vor der Kekulé-Formel **1**. Den gleichen Vorwurf, der auch gegen die Diagonalformel **3** erhoben wurde, nämlich, dass **4** den Unterschied zwischen ortho- und para-Positionen aufhebe ^[78], widersprach Ladenburg im darauffolgenden Heft der Berichte ^[79]. Darin führt er aus, dass die durch die Kanten der Dreiecksseiten bezeichneten Bindungen (z.B. 1-2)



von den Bindungen, die nur Vierecken angehören (z.B. 1-4) zu unterscheiden sind. Die Formel sieht sonach drei Isomeriefälle bei Substitutionsprodukten C₆H₄AB voraus, nämlich 1,2 = 1,6, 1,3 = 1,5 und 1,4. Dagegen müssten, wie Ladenburg immer wieder betonte, mit der Kekulé-Formel vier (A = B) bzw. fünf (A ≠ B) Stellungsisomere existieren.

Die von Berthelot entdeckte Trimerisierung des Acetylens zu Benzol ^[80] lässt sich laut Ladenburg mit der Prismenformel ebenso gut verstehen wie mit der Kekulé-Formel (Abb. 21).

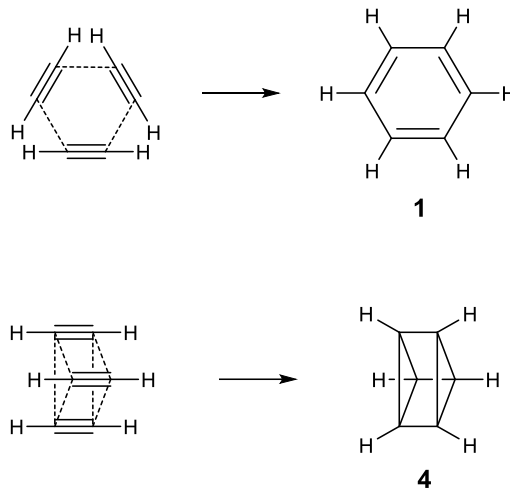


Abb. 21: Trimerisierung des Acetylens zu Kekulé- (1) bzw. Ladenburg-Benzol (4).

Was die Bildung der Wasserstoff- bzw. Chloradditionsprodukte angeht, zeigt sich jedoch eine erste Schwachstelle der Prismenformel. Werden im Additionsprozess die Bindungen des Typs 1-4, 2-3, 5-6 gespalten, so zerfällt das Molekül in zwei Hälften; bei Bruch von Bindungen, die nur den Dreiecksseiten angehören, entstehen keine Cyclohexanderivate (z.B. 3-4, 3-5, 1-6). Die experimentell verifizierten Cyclohexanderivate werden nur durch das Aufbrechen verschiedener Bindungstypen (z.B. 3-5, 2-6, 1-4) realisiert (Abb. 22).

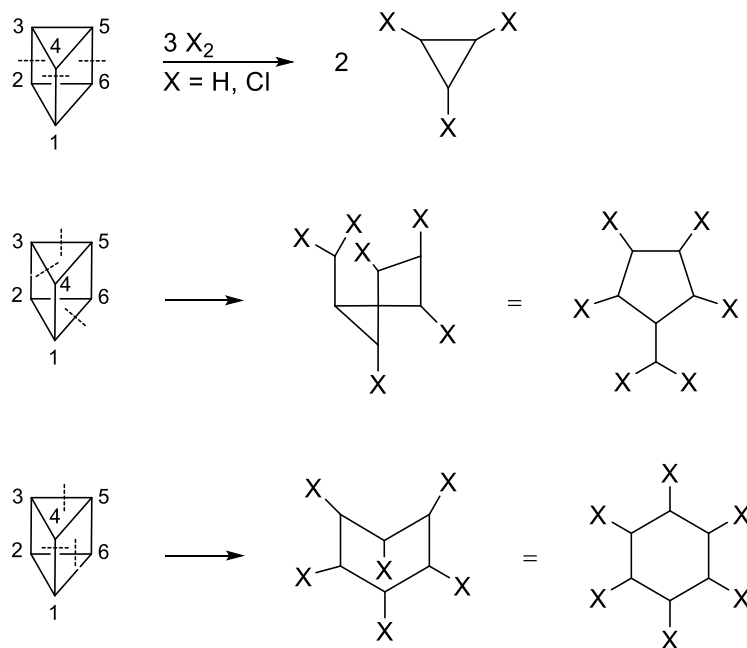


Abb. 22: Prognostizierte Additionsprodukte des Ladenburg-Benzols.

Die Bildung des Mesitylens (1,3,5-Trimethylbenzol) durch Kondensation von drei Molekülen Aceton lässt sich mit der Annahme einer Kekulé-Struktur des Benzolkerns auf einfache Art rationalisieren (vgl. Abb. 4). Nach Ladenburg lässt sich die Bildung des Mesitylens genauso

gut mit der Prismenstruktur verstehen, wenn er schreibt ^[26, 81]: *Die Bildung des Mesitylens kann durch das folgende, wohl ohne weiteres verständliche Schema dargelegt werden (Abb. 23).* Wir müssen eingestehen, dass er uns damit nicht gemeint haben kann, denn es hat uns viel Zeit und Mühe gekostet, dieses Schema zu verstehen (für eine Interpretationshilfe s. Anhang 7.9).

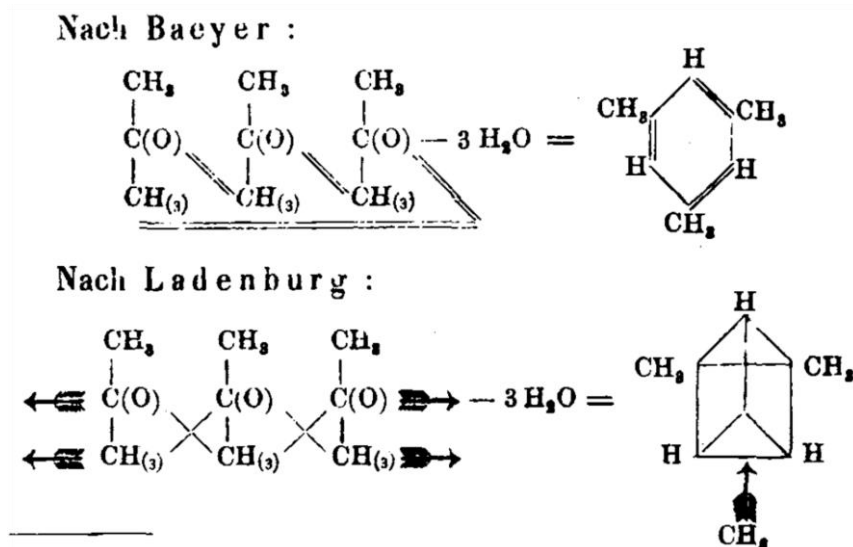


Abb. 23: Ladenburgs Schema zur Bildung von Mesitylen.

Unter Symmetriegesichtspunkten besteht zwischen dem Kekulé- und dem Ladenburg-Mesitylen ein wichtiger Unterschied. Während im ersteren die drei Methylgruppen und die drei H-Atome jeweils völlig symmetrisch in äquivalenten Positionen stehen, gibt es im letzteren zwei unterschiedliche Sorten Methylgruppen und H-Atome; und zwar gehören die C-Atome 3 und 5 sowohl einer Dreiecksseite wie auch einer Viereckseite an und das C-Atom 1 nur zwei Dreiecksseiten. Somit sind die CH₃-Gruppen an C-3 und C-5 in einer anderen Umgebung als die CH₃-Gruppe an C-1. Entsprechend unterscheiden sich die H-Atome an C-2/6 und C-4 (Abb. 24).

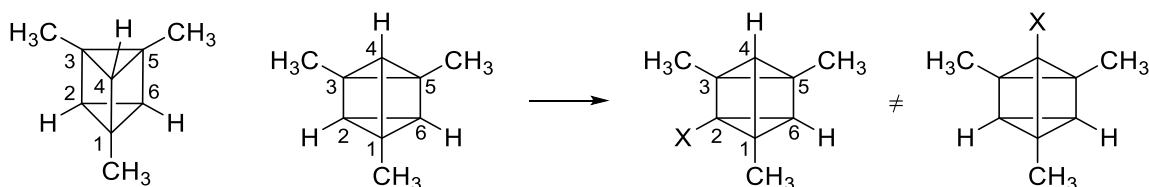


Abb. 24: Isomere Substitutionsprodukte des Ladenburg-Mesitylens.

Die Konsequenz daraus wären zwei isomere Produkte bei Einführung eines weiteren Substituenten, während beim Kekulé-Mesitylen nur eines möglich ist. Die sorgfältige experimentelle Überprüfung ergab, dass nur ein Isomeres nachweisbar war. Auf aufwändigen Wegen zeigte Ladenburg mit Nitrierungsexperimenten und Umwandlungen des

Dinitroprodukts des Mesitylens, dass die drei H-Atome des Mesitylens äquivalent sein müssen. Die Logik dieser Experimente entspricht der Beweisführung der Gleichwertigkeit der sechs benzolischen H-Atome (s. S. 17 ff.). Als Ladenburg, nachdem er sich lange vehement für die Prismenformel eingesetzt hatte, dieser Sachverhalt klar wurde, schrieb er resignierend: *... und darin sehe ich nun ein ernstes Bedenken gegen die Prismenformel des Benzols. Natürlich werden hierdurch die Mängel, die ich an der Sechseckformel gefunden habe, nicht verringert und ich bin der Ansicht, daß wir einstweilen keine symbolische Darstellung für das Benzol besitzen, die allen Anforderungen genügt.* [82]

Würde der Benzolkern durch die Prismenformel adäquat beschrieben, so müssten im Mesitylen alle drei CH₃-Gruppen an einer Dreieckseite sitzen (Abb. 25 (a)), um der Tatsache gerecht zu werden, dass nur ein Nitrierungsprodukt nachweisbar ist (Abb. 25 (b)). Dies steht aber in völligem Widerspruch zur Mesitylensynthese.

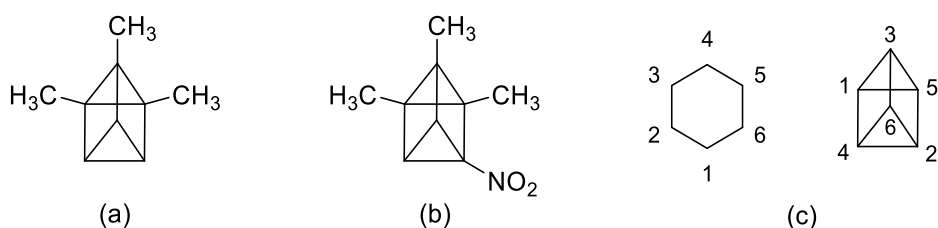


Abb. 25: Symmetrieverhältnisse der Prismenformel.

Um eine Korrelation der C-Atome des Ladenburg-Benzols mit den Positionen eines regulären Sechsecks zu erreichen, müsste eine Nummerierung wie in Abb. 25(c) vorgenommen werden. Damit wären in der Prismenstruktur die C-Atome des ortho-Isomeren nicht direkt verbunden (1,2; 1,6; 2,3; 3,4; 4,5; 5,6), während im meta-Isomeren (1,3; 1,5; 2,4; 2,6; 3,5 und 4,6) und im para-Isomeren (1,4; 2,5 und 3,6) jeweils benachbarte Positionen disubstituiert wären. Dieser Gegensatz zur einfachen Ringstruktur hat zur Folge, dass mehrkernige Aromaten mit extrem skurrilen Strukturformeln beschrieben werden müssten (vgl. Abb. 71)

Im Jahre 1886 begann Baeyer seine Artikelserie *Über die Constitution des Benzols*, aus der wir im Vorstehenden schon mehrfach zitiert haben und die am Ende auf mehrere hundert Seiten anschwell. An dieser Stelle des historischen Rückblicks wollen wir nun Baeyers Beschäftigung mit der Ladenburg-Formel beleuchten. Am Ende konnte er in einer eleganten Beweisführung zeigen, dass diese Formel zur Beschreibung der Benzolkonstitution ungeeignet ist; allerdings erwähnt er nicht, dass der Verfechter dieser Struktur bereits 11 Jahre zuvor diese de facto widerlegt hatte.

Baeyer hat einerseits Hexamethylenderivate (Cyclohexane), deren Substituenten durch gezielte Synthesen in genau definierten Positionen sitzen, in Benzolderivate und andererseits

Benzolderivate in Cyclohexane überführt. Zwei seiner Beispiele seien hier herausgegriffen ^[71]. Dabei werden für die Benzolderivate zunächst Kekulé-Formeln angenommen (Abb. 26).

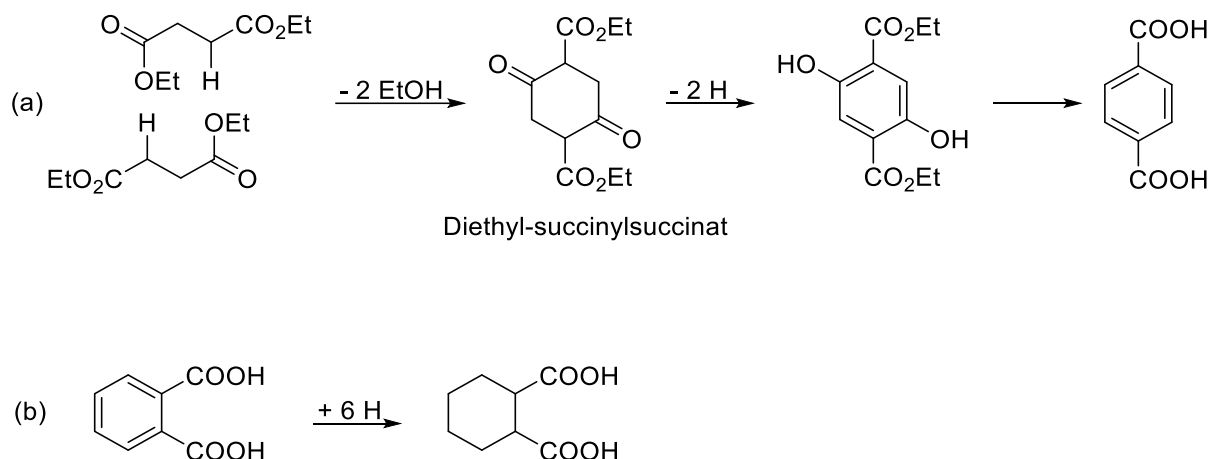


Abb. 26: Wege von Cyclohexan- zu Benzolderivaten (a) und vice versa (b).

Die angeführten und weiteren Beispiele zeigen, dass bei der Überführung der Cyclohexan- in Benzolderivate und umgekehrt die Substituenten, da sie immer noch an dieselben C-Atome gebunden sind, ihre relative Positionen beibehalten, wenn man Kekulé-Formeln verwendet. Für Ladenburg-Benzol-Derivate gilt dies jedoch nicht. Mit Worten ist dieser Sachverhalt ziemlich umständlich zu erklären, weshalb hier eine schematische Darstellung die Verhältnisse erläutern soll (Abb. 27).

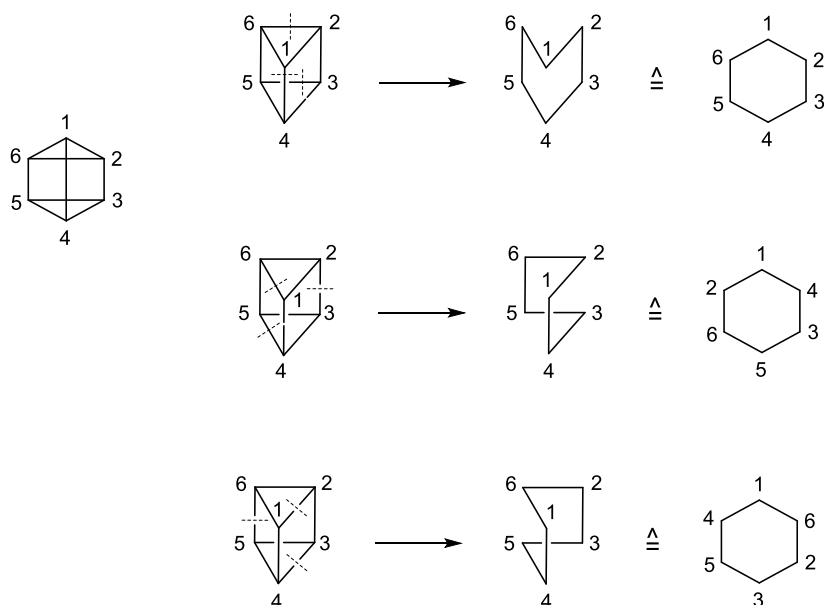


Abb. 27: Schematische Wiedergabe der Umwandlung der Prismenformel in Cyclohexan.

Von den drei gleichberechtigten Möglichkeiten, das Ladenburg-Benzol so aufzubrechen, dass Cyclohexan entstehen kann, konserviert nur eine die Reihenfolge der C-Atome des äußeren Sechsecks.

Wer glaubte, dass damit die Sache zu Ungunsten des sog. Ladenburg-Benzols entschieden sei, sah sich bald getäuscht. Baeyer hielt auf dem bereits erwähnten *Benzolfest* im Jahre 1890 den Plenarvortrag zu Ehren Kekulé's, in dem er – wie es sich gehört – Kekulé's Errungenschaften in den Mittelpunkt stellte und daneben seine eigenen Arbeiten sehr stark heraushob, den Beiträgen anderer Wissenschaftler aber kaum Aufmerksamkeit schenkte. Ladenburg reagierte mit einer Replik ^[83], aus der man eine tiefe Verärgerung heraushört: ... *hat er (Baeyer) jemals die Gründe, die vor seinen Untersuchungen für oder gegen die eine oder andere Formel vorgebracht wurden, discutirt? Er hat sie noch nicht einmal erwähnt.* Die Empörung Ladenburgs ist verständlich angesichts seiner fundamentalen Beiträge zur Benzoltheorie. Weniger verständlich ist, dass er im Weiteren ausführt, dass die Gründe, die für die Prismenformel und gegen das Sechseck sprechen, quantitativ zahlreicher und qualitativ ganz anderer Natur seien als die gegen die Prismenformel geltend gemachten Bedenken. Vor dem Hintergrund, dass er in seiner Arbeit zum Mesitylen und wegen der Schwierigkeit, mit der Prismenformel Strukturen für mehrkernige Aromaten wie Naphthalin, Anthracen und Phenanthren zu zeichnen, selbst Zweifel an der Gültigkeit der Prismenformel ausgesprochen hatte, verwundert es, dass er seine Ausführungen mit den Worten abschließt: ... *daß allen statischen Verhältnissen des Benzols und seine Abkömmlinge die Prismenformel am besten Rechnung trägt, während für alle dynamischen Beziehungen d.h. für Bildungs- und Zersetzungsweisen der aromatischen Verbindungen Kekulé's Formel nach wie vor den Vorrang behauptet.*

Auch Ladenburg hätte das Symmetrieproblem seiner Lieblingsformel, für die er so verbissen gekämpft hat, mit einem Streich beheben können, wenn er alle Ausrichtungen der ebenen Version gemeinsam ins Visier genommen hätte (Abb. 28). Wir können nicht wissen, ob er jemals daran gedacht hat oder ob seine Abneigung gegen Kekulé's Oszillationsformel ihn von vornherein von solchen Gedankenspielen abhielt. Seine Ausführungen, wonach die Prismenformel den *Ruhezustand* des Benzols wiedergibt und die Kekulé-Formel für den reaktiven Zustand verantwortlich ist, kann nur so verstanden werden, dass ein Übergang zwischen beiden möglich sei. Die Beteiligung aller drei Ausrichtungen der Ladenburg-Formel als Voraussetzung für die Symmetrisierung des Benzols ließe sich dann erreichen, wenn eine Ladenburg-Struktur über eine Kekulé-Struktur in eine zweite Ladenburg-Struktur übergeht usw.



Abb. 28: Überlagerung der drei Ausrichtungen des Ladenburg-Benzols.

An dieser Stelle muss noch angefügt werden, dass die Ladenburg-Formel um 1880 herum die Sechseckformel nochmals in große Bedrängnis brachte. Durch oxidativen Abbau von Protocatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure) ^[84], Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) ^[85] und Guajacol (1-Hydroxy-2-methoxy-benzol) ^[86] mit salpetriger Säure entsteht ein Produkt, dem die Struktur der Carboxytartronsäure zugeschrieben wurde (Abb. 29). Die Strukturzuordnung beruht auf der Analyse des Natriumsalzes und der Beobachtung, dass dieses durch Erhitzen in tartronsaures Natrium überging.

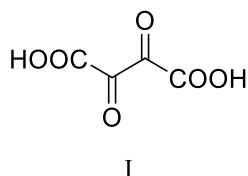
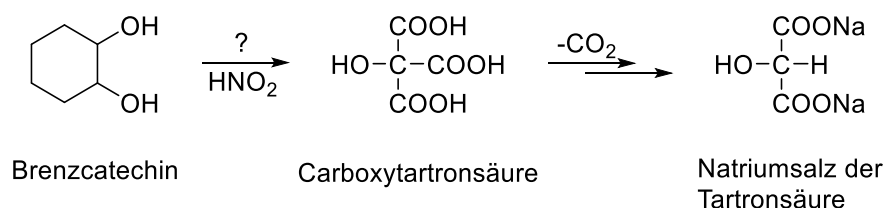


Abb. 29: Oxidativer Abbau von Brenzcatechin.

Da im Abbauprodukt demnach ein C-Atom vorkommt, das mit drei weiteren C-Atomen verknüpft ist, setzte sich in den Hand- und Lehrbüchern der Organischen Chemie rasch die Meinung durch, dass von der Kekulé-Formel zu Gunsten der Ladenburg-Formel Abstand zu nehmen ist. Die Nachuntersuchung durch Kekulé ergab, dass die isolierte Säure entweder die Dicarbonsäure I oder deren Mono- bzw. Dihydrat sein muss ^[87], denn sie ließ sich reaktiv in (±)- und meso-Weinsäure überführen. Damit war die Notwendigkeit widerlegt, *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 Bedingung erfüllenden übergehen müssen* ^[85].

Der Fehlschluss, dass es sich beim Abbauprodukt um Carboxytartronsäure handelt, beruhte im Wesentlichen auf deren leichter Decarboxylierung zur Tartronsäure, die man gut verstehen

konnte. Dass die Dicarbonsäure I zur Tartronsäure decarboxyliert, war damals schwer zu rationalisieren. Im Anhang (7.10) geben wir für diesen Prozess eine Erklärung.

Vielleicht beflügelt von der gelungenen Widerlegung der Carboxytartronsäure beabsichtigte Kekulé, die darüber verfasste Veröffentlichung zur Begleichung einer offenen Rechnung mit Kolbe zu benutzen. Das ursprünglich eingereichte Manuskript war fast doppelt so umfangreich wie das schließlich gedruckte und wurde eingeleitet mit einer historisch-polemischen Auseinandersetzung mit Kolbes Äußerungen. Kolbe war ein streitlustiger Gegner der sogenannten Strukturchemiker (*ein zur Mode gewordener Wahn*).

Volhard, einer der Herausgeber von Liebigs Annalen der Chemie, schrieb Kekulé, dass er es an Grobheit und Rücksichtslosigkeit mit Kolbe nicht aufnehmen könne und drängte ihn, die betreffenden Abschnitte zurück zu ziehen. Der Schriftwechsel zwischen Volhard und Kekulé und das zuerst eingereichte Manuskript sind erhalten (aufbewahrt im Kekulé-Zimmer des Instituts für Organische Chemie, TH Darmstadt) und wurden unter dem Titel *Cassirte Kapitel aus der Abhandlung: Über die Carboxytartronsäure...* vom Verlag Chemie anlässlich der Kekulé-Feier in Bonn im Jahre 1965 als Faksimile gedruckt und den Teilnehmern überreicht.

3.2.2 Die zentrische Formel (L. Meyer (1872), Armstrong (1887), Baeyer (1887))

Lothar Meyer hat in der zweiten Ausgabe seines Lehrbuchs (Die Modernen Theorien der Chemie, Breslau 1872, S. 180-186) im Abschnitt über die „Atomverkettung“ zu den damals diskutierten Benzolformeln Stellung genommen. Seine Diskussion schloss die Kekulé-, Dewar-, Ladenburg- und Claus-Formel ein und wird ergänzt um eine Formel, von der heute geglaubt wird, dass sie von E. Hückel stamme (Benzvalen).

Die bemerkenswerteste Entdeckung, die man in diesem Abschnitt des Meyer'schen Lehrbuchs machen kann, ist jedoch ein neuer Vorschlag, in dem das Benzol mit sog. sechs *freien Verwandtschaften* beschrieben wird. In Übereinstimmung mit seinem Freund und Studienkollegen Kekulé ordnete L. Meyer dem Benzol zwar eine ringförmige Struktur zu, verneinte aber die Präsenz von drei gewöhnlichen Doppelbindungen. In der fünften Auflage seines Lehrbuchs (1884), aus der auch das in Abb. 30 wiedergegebene Schema (rechts) entnommen ist, schreibt er: *Auffällig und der Beachtung werth ist, daß Benzol und seine Abkömmlinge keine vergrößerte, sondern eher ein etwas kleineres Molvolumen besitzen, demnach wahrscheinlich keine doppelt gebundenen Kohlenstoffatome enthalten, wie sie die Kekulé'sche Schablone...annimmt.*

Damit fügte L. Meyer den auf der Reaktionsträgheit des Benzols beruhenden Zweifeln an der Kekulé-Formel ein rein physikalisch begründetes Argument hinzu.

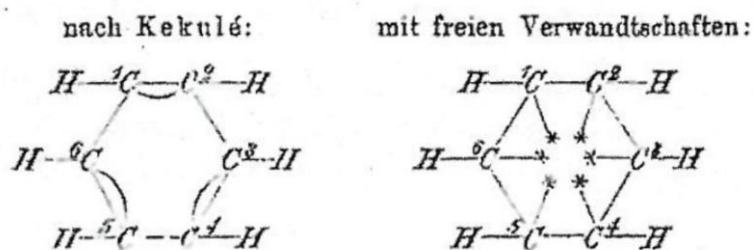


Abb. 30: Vergleich der Kekulé-Formel und der Formel mit „freien Verwandtschaften“ in L. Meyers Lehrbuch.

Lothar Meyer war somit eindeutig der Erste, der das später als zentrische Formel von Armstrong und Baeyer in die Literatur eingegangene Symbol vorschlug. Seine Idee, dass im Benzolmolekül zwei grundsätzlich verschiedene *Verwandtschaften* vorliegen könnten, war revolutionär und kann als Vorläufer der Hückel-Theorie verstanden werden, wenn man die *freien Verwandtschaften* in π -Elektronen übersetzt. Zumindest entspricht seine Formel dem Ausgangspunkt der HMO-Theorie, in dem an jedem C-Atom des σ -Gerüsts ein halbbesetztes p_z -Orbital (*freie Verwandtschaft*) steht.

Auf etwas verschlungenem Weg kann man erfahren, dass A. von Baeyer L. Meyers en passant in seinem Lehrbuch gemachten Diskussionsbeitrag kannte, als er seine Version der zentrischen Formel vorschlug^[71]. In einer Publikation Ladenburgs^[88], der nicht nur die Kekulé-Formel sondern auch Baeyers zentrische Formel zur Zielscheibe seiner Kritik machte, findet man als Fußnote eine Anmerkung der Annalen-Redaktion, aus der hervorgeht, dass eine nachgereichte Anmerkung Baeyers zu einem Veröffentlichungsmanuskript versehentlich nicht abgedruckt wurde: *Betreffs der Benzolformel von Lothar Meyer hat uns Herr Prof. von Baeyer nachträglich eine Anmerkung zu seiner Abhandlung... (gemeint ist^[71]) eingeschendet, welche durch ein Versehen nicht abgedruckt worden ist;...* In dieser Anmerkung schreibt Baeyer, dass die von Meyer gegebene graphische Darstellung der Benzolformel mit freien Verwandtschaften zwar bildlich mit seiner Formel übereinstimme, dieser aber die freien Affinitäten mit der Richtung nach innen gezeichnet habe, *„ohne diesem Umstand eine besondere Bedeutung beizulegen.*

Lothar Meyer war ein vornehm zurückhaltend handelnder Wissenschaftler und Prioritätsstreitigkeiten abhold. Trotzdem schien es ihm 1888 angebracht, in die Diskussion einzugreifen. Einleitend schrieb er^[89a]: *Da in der neuerdings wieder lebhaft werdenden Besprechung des Benzols jetzt auch mein Name genannt wurde (gemeint ist^[88]), so darf ich mir vielleicht eine kleine geschichtliche Bemerkung erlauben, ohne dieselbe für besonders wichtig erklären zu wollen.* Anschließend fasste er die in den verschiedenen Auflagen seines Werkes getätigten Aussagen zur Benzolproblematik für alle diejenigen zusammen, die sein Lehrbuch nicht kannten. Bemerkenswert und bezeichnend für den Charakter Meyers sind die

letzten beiden Sätze dieser Stellungnahme: *Die Form aber, in welcher wir diese (gemeint ist die Benzolstruktur) zum Ausdruck bringen, wird der Wirklichkeit so ähnlich sein, wie eine Kohlezeichnung auf rauher Wand einer sonnigen Landschaft. Alle ins einzelne weiter getriebene Vorstellungen werden immer noch weniger Aussicht haben, sich mit der Wirklichkeit zu decken; umso gefährlicher wird es, wenn der Schüler sie mit dieser verwechselt.*

Der Umgang der Zeitgenossen und der Nachwelt mit Meyers Beitrag zur Benzolstruktur erinnert ein wenig an die Geschichte des Periodensystems, das weitaus mehr mit Mendelejew in Verbindung gebracht wird (Mendelejew's Table), obwohl Lothar Meyers Beiträge ebenso profund waren ^[89b].

Basierend auf thermochemischen Daten hatte Thomsen Doppelbindungen im Benzol ebenfalls ausgeschlossen und eine räumliche Struktur für die Claus-Formel entwickelt (s. S. 30ff). Armstrong hatte, unter Bezug auf Thomsens thermochemische Daten, die gleichen Einwände gegen die Kekulé-Struktur, als er die zentrische Benzolformel **5** vorschlug ^[90,91]. Er schrieb: *I venture 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 in retaining 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.* (Abb. 26 (a)).

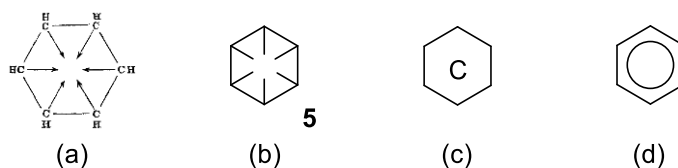


Abb. 31: Zentrische Benzolformel nach Armstrong in verschiedenen Schreibweisen.

Die zentrische Formel erinnert auf den ersten Blick an die Claus-Formel. Der wesentliche Unterschied ist, dass Bindungen nur zwischen direkt benachbarten C-Atomen vorkommen, aber in diesem Symbol keine direkten Bindungen zwischen nicht unmittelbaren Ringnachbarn vorgesehen sind. Letzteres ist in der Claus- und Ladenburg-Formel der Fall. Nach Armstrongs Meinung übt so jedes C-Atom auch auf jedes andere C-Atom, mit dem es nicht direkt verknüpft ist, einen Einfluss aus. Armstrong fasst die Aussage der *zentrischen* Formel so zusammen: *It (the centric formula) represents benzene as a symmetric configuration... The six affinities which in Kekulé's symbol act in pairs, as in ethylene, are assumed actually to neutralise each other much as the affinities do in paraffins but without constituting cross linkages...* ^[92].

Den durch Abb. 31 (a) vielleicht entstehende Eindruck, dass es sich lediglich um Richtung Zentrum weisende Affinitäten handelt, die auf halbem Weg stoppen, um Bindungen zu

gegenüber liegenden C-Atomen zu vermeiden, schwächte Armstrong später durch das Weglassen der Pfeilspitzen ab (Abb. 31 (b), 5). Die bemerkenswerte Quintessenz lautet: *benzene, according to this view, may be represented by a double ring*. Dies drückt er mit einem in das Hexagon gesetzten "c" für cyloid aus und postuliert damit, dass die sechs Restvalenzen zu einem Ring vereinigt sind (Abb. 31 (c)). Er hätte diese Überlegung nur noch durch das in Abb. 31 (d) wiedergegebene Symbol zeichnen müssen, um zum Vordenker des aromatischen Sextetts zu werden.

Baeyer ^[93] entwickelte die zentrische Formel auf der Basis folgender Überlegungen. Er ging von C-Atomen mit tetraedrischer Orientierung der vier Valenzen aus und bog jeweils drei Valenzen in eine trigonale Anordnung um. Stoßen zwei dieser Valenzen in einem Winkel von 60° mit den gleichen Valenzen benachbarter C-Atome zusammen, so können auf diese Weise sechs C-Atome zu einer geschlossenen Figur wie in Abb. 32 (a) verknüpft werden. In dieser repräsentieren die Punkte a bis f die Orte der sechs C-Atome und die Linien a-1-f usw. gewinkelte Bindungen zwischen C-Atomen. Die vierte Valenz eines jeden C-Atoms, die beim Umbiegen in die trigonale Anordnung unberücksichtigt blieb, nahm Baeyer als senkrecht nach obenstehend an. Diese insgesamt sechs Valenzen sind in der Figur nicht eingezeichnet; an diese sind die sechs H-Atome gebunden. Die Gleichwertigkeit aller sechs H-Atome, die jede Benzolformel erfüllen muss, wäre auch gewahrt, wenn die H-Atome alternierend nach oben und unten gestellt wären.

Die nach innen gerichteten Valenzen charakterisiert Baeyer wie folgt: *...so liegen diese sechs Angriffspunkte im Innern des Rings in völlig symmetrischer Lage und können sich dort so gegenseitig paralyzieren, daß sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, was identisch mit dem Ausdruck ist: der Kohlenstoff ist im Benzol dreiwertig.*

Ein Vorteil der zentrischen Formel ist in der Gleichwertigkeit aller sechs C,C-Bindungen zu sehen. Mit der Kekulé-Formel, in der abwechselnd drei Einfach- und drei Doppelbindungen enthalten sind, wird dies erst durch zeitliche Mittelung mit der zweiten Kekulé-Formel über einen dynamischen Vorgang erzielt.

In der Abbildung aus der Originalarbeit wird – vielleicht in Folge eines typographischen Fehlers – nicht deutlich, dass sich die ins Innere erstreckenden Valenzen nicht mit den Valenzen gegenüberliegender C-Atome zu Bindungen vereinigen (Abb. 32 (a)). Wir haben deshalb neben das Bild aus dem Originaltext ein weiteres Bild gesetzt, das die beschriebenen Verhältnisse deutlicher wiedergibt. Darin haben wir auch benachbarte C-Atome durch gestrichelte Linien verbunden, um die hexagonale Lagerung der C-Atome zu verdeutlichen. Ein computer-generiertes Modell des Baeyer-Benzols zeigt Abb. 32 (c).

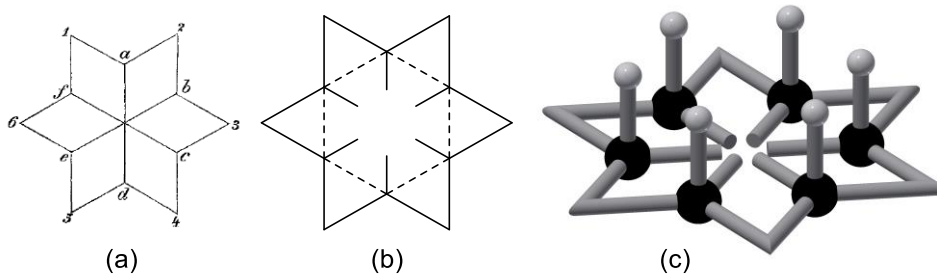


Abb. 32: Baeyers zentrische Benzolformel. (a) Figur aus dem Originaltext. (b) Figur, die den Charakter der zentrischen Valenzen besser wiedergibt. (c) Computer-generiertes Modell der Baeyer'schen Formel (schwarze Kugeln C-Atome, graue Kugeln H-Atome).

Die von Baeyer angenommene all-cis-Stellung der H-Atome in der zentrischen Formel leitete er aus der Tatsache ab, dass das Perhydroprodukt der Mellitsäure die *maleinoide* Form der Hexahydromellitsäure ist, während bei abwechselnd nach oben und unten ausgerichteten Carboxygruppen die *fumaroide* Form entstehen sollte (Abb. 33).

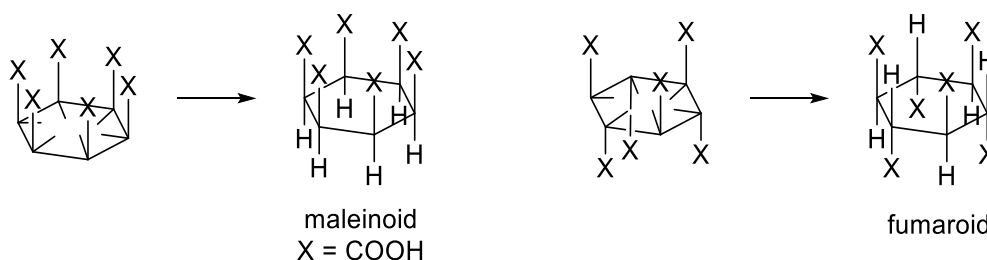


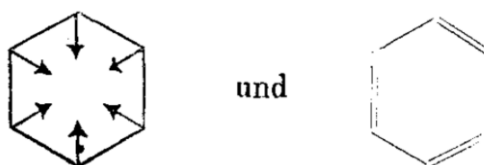
Abb. 33: Festlegung der Ausrichtung der H-Atome in der zentrischen Benzolformel nach Baeyer.

Wegen der Lagerung der C- und H-Atome in verschiedenen Ebenen verlangt Baeyers Version der zentrischen Benzolformel, dass 1,2- und 1,3-disubstituierte Derivate mit $X^1 \neq X^2$ in optische Antipoden spaltbar sein sollten, was nie beobachtet wurde (vgl. S. 64). L. Meyer und Armstrong haben die zentrische Formel unter Bezug auf die Kekulé-Formel entwickelt, in dem sie die vierten Valenzen der C-Atome nicht wie Kekulé zu drei Doppelbindungen, sondern einem Verbund von sechs Valenzen vereinigten. Man darf deshalb annehmen, dass sie für die Lagerung der H-Atome dieselbe Ebene wie für die C-Atome annahmen. Baeyer hat nach unserer Kenntnis in seinen weiteren Veröffentlichungen für die zentrische Formel bildlich das gleiche Symbol wie Meyer und Armstrong verwendet, entweder als Abkürzung seiner zunächst entwickelten räumlichen Formel oder weil er, ohne dies weiter zu kommentieren, von der Vorstellung abrückte, dass C- und H-Atome in verschiedenen Ebenen liegen.

Baeyer schlug schließlich vor, die Benzolderivate durch beide Formeln, der Kekulé'schen und der zentrischen, zu beschreiben. Einen ähnlichen Notbehelf haben wir bereits bei Ladenburg kennengelernt, der zu diesem Zweck die Prismenformel anbot.

In den Augen Baeyers hängt es von der Natur der Substituenten ab, welche Form dominiert. Die *lockerste* – d.h. hohen Doppelbindungscharakter aufweisende – Benzolverbindung sah er im Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzol). Den anderen *Grenzzustand*, den er als das *ideale Benzol* ansprach, sah er im Benzol selbst, in Carboxy-substituierten und ähnlichen Derivaten. In ihnen sollten die zentrischen Valenzen einen stark nach innen gerichteten Druck ausüben, damit dem Gebilde mehr Festigkeit verleihen und die vierte Valenz für unsere Wahrnehmung verschwinden lassen. Baeyer geht sogar so weit, dass er Kekulé's erstmalige Wiedergabe des Sechsecks ^[12] als die intuitiv vollzogene Vorwegnahme der zentrischen Formel interpretierte. In ihr sind keine Aussagen über die Natur der vierten Valenzen enthalten, diese sind einfach weggelassen, weil sie im reaktiven Verhalten nicht wahrnehmbar sind ^[94]. Damit stimmt allerdings nicht überein, dass die Ecken jenes Sechsecks nicht die Positionen der C-Atome, sondern diejenigen der H-Atome festlegen sollten (S. 9). Zum Schluss seines Vortrages anlässlich der Feier zu Ehren Kekulé's machte Baeyer seinem Doktorvater folgenden Vorschlag ^[94]:

Die beiden Grenzzustände des Benzols werden daher durch die Kekulé'sche und die zentrische Formel:



dargestellt, wenn man dem Kekulé'schen Symbol die Bedeutung beilegt, daß in dem Benzol drei doppelte Bindungen vorkommen... Die Natur des Benzolrings in irgendeinem Derivat desselben entspricht einem in der Mitte liegenden Zustand. Die Kekulé'sche Formel kann für den gewöhnlichen Gebrauch beibehalten werden.

Den letzten Satz aus diesem Zitat praktizieren die Organischen Chemiker bis heute. Die Sprache dieses Zitats erinnert ein wenig an die Begrifflichkeit der Mesomerielehre. Baeyer hat sicherlich ein Gleichgewicht gemeint, in das, um die vollkommene Symmetrie des Benzols zu wahren, beide Kekulé-Formeln eingehen müssen. Dann könnte man – was Baeyer nicht ausdrücklich tat – die Umwandlung der beiden Kekulé-Strukturen mit der zentrischen Formel als Zwischenstufe formulieren und hätte so vielleicht eine bessere Erklärung als die Oszillationshypothese gefunden (Abb. 34).

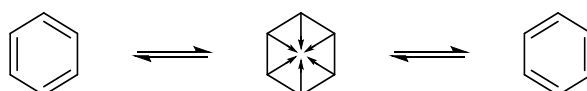


Abb. 34: Gleichgewicht zwischen Kekulé- und zentrischem Benzol.

Mit der von Lothar Meyer herrührenden zentrischen Formel haben Armstrong und Baeyer eine erste plausible Erklärung der aromatischen Stabilität gegeben. Umso verwunderlicher muss es erscheinen, dass sich Baeyer 1892 wieder der Claus-Formel annäherte (s. S. 34 ff.).

Bamberger betonte die Bedeutung der sechsfach nach innen gerichteten Valenzen für die aromatische Stabilität. Er bezog jene Heterocyklen, die heute als Heteroaromaten bezeichnet werden, in seine Betrachtungen ein und erklärte die hohe Basizität des Pyridins damit, dass die für die Salzbildung erforderlichen Valenzen am N-Atom nicht benötigt werden, um im Ring eine hexazentrische Gruppierung auszubilden ^[95]. In Übereinstimmung mit der geringen Basizität des Pyrrols, müssen in diesem Heterocyclus die *salzbildenden Valenzen* herangezogen werden, um den Fünfring mit einer sechsfach zentrischen Formel zu beschreiben.



Abb. 35: Pyridin und Pyrrol in hexazentrischer Formulierung.

Bamberger definierte das Axiom, dass der besondere aromatische Charakter durch **sechs** nach innen gerichtete Valenzen zu Stande kommt: *Ein centrisches System kann nur als hexacentrisch bestehen* ^[95b]. Die Bedeutung von sechs nach innen gerichteten Valenzen (oder in moderner Terminologie Elektronen) wurde erst Jahrzehnte später von der MO-Theorie klar herausgearbeitet.

Ciamician wendete gegen Bambergers Strukturvorschläge ein, dass er fünfwertige (N) bzw. vierwertige (O, S) Heteroatome in den maximal ungesättigten fünfgliedrigen Heterocyklen postuliere. Die beiden nach innen gerichteten, vom Heteroatom ausgehenden Valenzen entsprechen jedoch in heutiger Terminologie zwei Elektronen, so dass die damals freilich noch nicht bekannte Oktettregel nicht verletzt ist. Zu Ciamicians Einwänden und Bambergers Erwiderung s. ^[95b, S. 373ff].

3.2.3 Die Dewar-Formel

Mit dem sog. Dewar-Benzol (**6**) begegnet uns in der alten Literatur ein weiterer Formelvorschlag für das Benzol. Dewar hat diese Struktur (Abb. 36 (a)) zusammen mit sechs weiteren entworfen, um Verbindungen der Zusammensetzung C₆H₆ zu repräsentieren. Dazu verwendete er aus Messingstreifen gefertigte Molekülmodelle, die er in einem Vortrag der Royal Society Edinburgh im Jahre 1867 vorführte (Abb. 3 (b), 36). Der Vortrag erschien erst 1869 im Druck ^[18]. Diese Molekülmodelle basieren auf einer von Kekulé in seinem Lehrbuch

verwendeten schematischen Anordnungen der vier C-Valenzen als gleicharmiges Kreuz (s. Abb. 3 (a)), was zu gewinkelten Bindungen führt.

Dewar hat von keiner der in Abb. 3 (b) abgebildeten Strukturen – auch nicht von **6** – behauptet, dass sie für das real existierende Benzol stehe. Dies erfolgte 1868, also bevor Dewars Vortrag gedruckt vorlag, durch Städeler, der damals noch davon ausgehen musste, dass jeweils zwei Isomere für C_6H_5Cl und C_6HCl_5 existierten, was zwei unterschiedliche Sorten H-Atome im Benzol voraussetzten müsste (Abb. 36 (c)) [96,97].

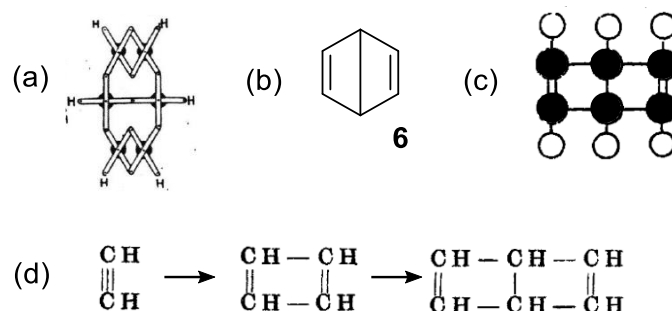


Abb. 36: (a) Ausschnitt aus Abb. 3b, das Dewar-Benzol zeigend; (b) Dewar-Formel **6** in moderner Schreibweise; (c) erstmalige Wiedergabe des Dewar-Benzols durch Städeler; (d) stufenweise Bildung von Dewar-Benzol aus Acetylen.

Wichelhaus hat mit dieser Struktur die thermische Bildung von Benzol aus Acetylen zu erklären versucht (Abb. 36 (d)) [78].

Mit dieser Formel würde zwar die später widerlegte Existenz von zwei isomeren Monosubstitutionsprodukten erklärbar, zugleich müsste sich aber die Zahl der Disubstitutionsprodukte deutlich erhöhen, nämlich auf drei, wenn der Ersts substituent an 1 sitzt und nochmals fünf, wenn dieser Position 2 besetzt. Da nie mehr als drei Disubstitutionsprodukte aufgefunden wurden, sprach nichts mehr für diesen Vorschlag.

Wie hinlänglich erläutert, hatte Kekulé ein ähnliches Problem mit der Anzahl bekannter Disubstitutionsprodukte, welches er mit der zeitlichen Mitteilung beider zeichenbarer Kekulé-Formeln zu lösen suchte. Man kann sich heute fragen, warum der Dewar-Formel nicht die gleiche *Rettung* zu Teil wurde. Die Annahme eines schnellen dynamischen Prozesses, durch den die drei möglichen Dewar-Strukturen ständig in einander übergehen, würde im zeitlichen Mittel zwischen allen benachbarten C-Atomen ein Drittel Doppelbindungs- und zwischen allen gegenüberliegenden C-Atomen ein Drittel Einfachbindungscharakter zur Folge haben. Das Ergebnis wäre im Mittelwert eine symmetrische Struktur, die die Symmetrieeigenschaften des realen Benzols erfüllen würde. (Abb. 37).

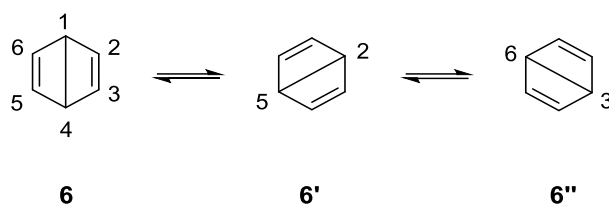


Abb. 37: Hypothetischer schneller Übergang der drei Dewar-Strukturen ineinander.

Baeyer, der sich mit der Claus- und Ladenburg-Formel ausführlich auseinandersetzte, schenkte der Dewar-Formel keine Beachtung. Sie wurde erst viele Jahrzehnte später von Ingold aus ihrem Dornröschenschlaf erweckt ^[98, 99].

Ingold erweiterte das dynamische Konzept Kekulé's um die drei Dewar-Strukturen **6**, **6'** und **6''** zu einem Gleichgewichtssystem, in dem zwischen die beiden Kekulé-Strukturen eine Dewar-Struktur gesetzt ist. Den Übergang von einer *Double-bonded phase* in eine *Bridged phase* beschrieb er mit einer *Transional phase*, die stark an die zentrische Formel erinnert (Abb. 38).

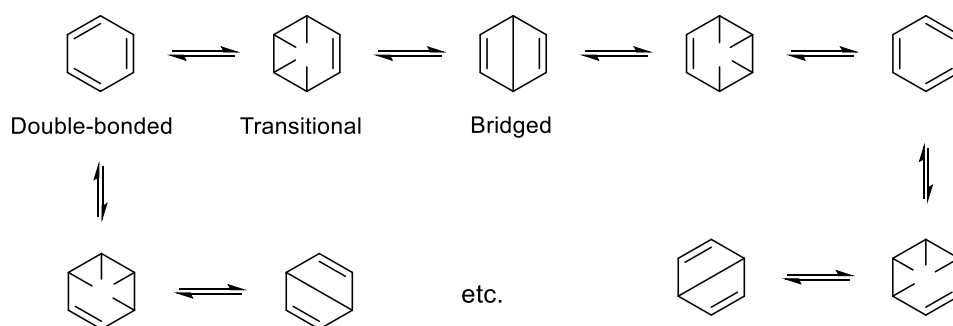


Abb. 38: Ingolds dynamisches Konzept für Benzol.

Ingold sah in der Parabindung im Gegensatz zur aliphatischen C,C-Einfachbindung eine Bindung, die qualitativ ähnlich zu einer Doppelbindung ist und erklärte so, dass benzoide Verbindungen sowohl zu para-Chinonen wie auch zu ortho-Chinonen oxidiert werden können. Im ersten Fall wird eine Brückenbindung, im zweiten Fall die Hälfte einer Doppelbindung gelöst ^[98] (Abb. 39).

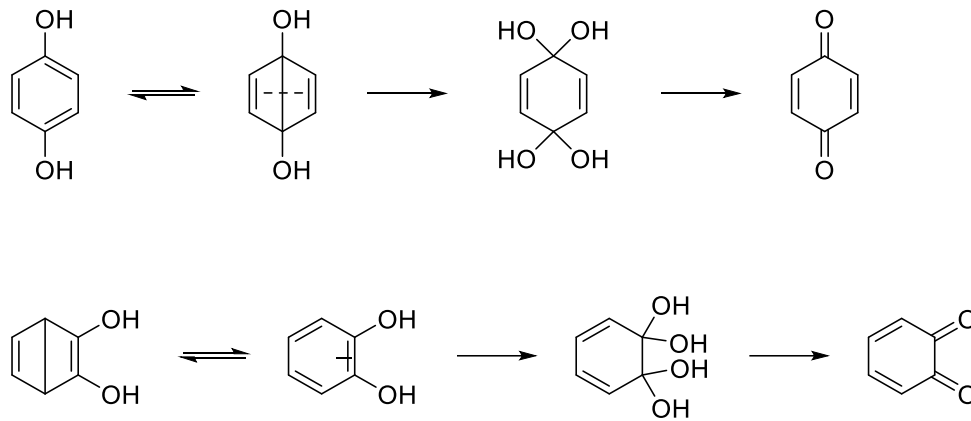


Abb. 39: Bildung von para-Chinon durch Lösen einer Brückenbindung und von ortho-Chinon durch Lösen der einen Hälfte einer Doppelbindung nach Ingold.

Zahlreiche Synthesen aromatischer Verbindungen werden einfach erklärbar, wenn man sie sich als über Dewar-Zwischenstufen verlaufen denkt ^[99] (Abb. 40). Beispiele sind die Bildung von 2,6-Dibromphenol (a), Orcinol (b) und Anthracen (c). Auch die oben erwähnte Hypothese von Wichelhaus zur Trimerisierung des Acetylens fügt sich in diese Vorstellungen ein.

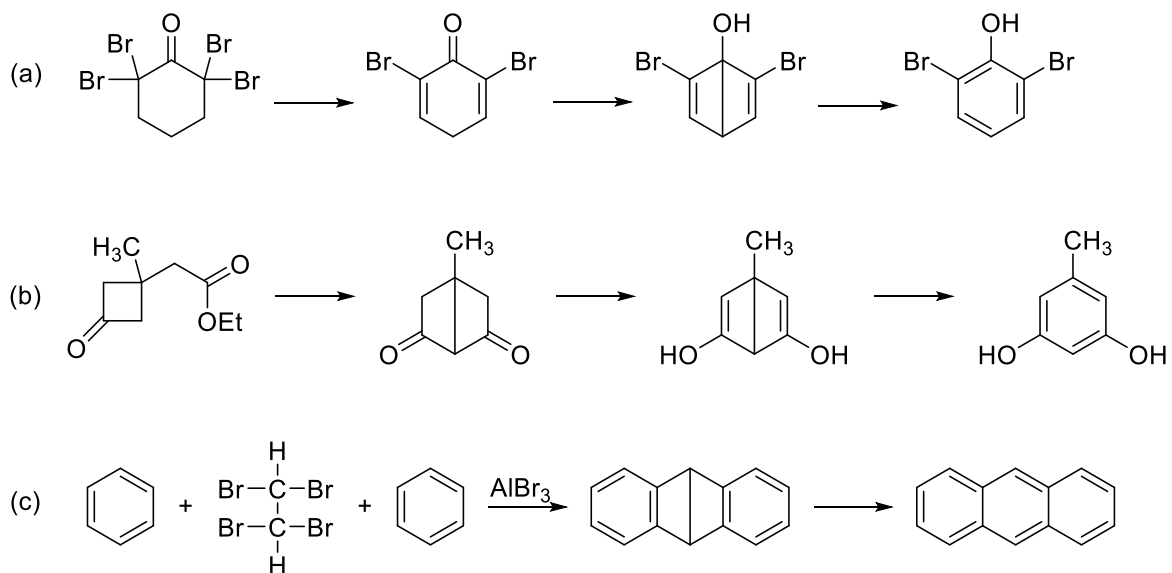
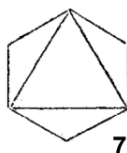


Abb. 40: Synthesen von aromatischen Verbindungen über Dewar-Zwischenstufen.

3.2.4 Vergleichende Betrachtung der Kekulé- und der alternativen Formeln nach Claus, Ladenburg, L. Meyer/Armstrong/Baeyer und Dewar. Eine Zwischenbilanz

Kekulé hat sich zu den alternativen Benzolformeln zunächst nicht geäußert. In einer kurzen Mitteilung brach er mit folgenden Worten sein Schweigen: *Ich hatte meinerseits nicht die Absicht, mich an der Diskussion zu beteiligen, und wenn ich es jetzt doch tue, so geschieht dies, weil ich von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht werde, daß meinem*

Schweigen andere Gründe unterlegt werden könnten, als diejenigen, die es hatte ^[100]. Dann diskutiert er die Claus- (3), die Dewar- (6) und die Ladenburg-Formel (4) und bezieht mit 7 eine weitere Struktur in seine Betrachtungen ein ^[100]. Letztere schloss er aber wieder aus, weil in ihr die sechs *verwendbaren Verwandtschaften* (zur Bindung der sechs H-Atome) nicht gleichmäßig über die sechs C-Atome verteilt sind.



Dagegen äußert er für die Claus- und die Ladenburg-Formel eine gewisse Sympathie und bekennt, dass er diese für längere Zeit für wahrscheinlich gehalten habe, da die Anordnung vieler Atome eines *polyatomen Moleculs* in einer Ebene weniger wahrscheinlich sei als eine regelmäßige Anordnung im Raum. Dies sah er in der Ladenburg-Formel in der Form eines dreiseitigen Prismas und in der *schöneren Form* des Claus-Benzols, die Ähnlichkeit mit einem auf einer Dreiecksseite aufliegenden, etwas platt ausgebildeten Octaeders habe, verwirklicht. Letzterem ist zu entnehmen, dass Kekulé, der vor seinem Chemiestudium ein Architekturstudium angefangen hatte, die Claus-Formel räumlich dachte (vgl. S. 30)

Verschiedene Überlegungen, wie die Synthese des Benzols aus Acetylen und des Mesitylens aus Aceton, die Addition von Chlor und Brom an Benzol und die bessere Erklärbarkeit der Beziehung des Benzols zum Naphthalin und Anthracen haben ihn letztlich dazu geführt, seiner ursprünglichen Ansicht den Vorzug zu geben. In seiner großen Publikation von 1872 fasste er die vorgebrachten Argumente nochmals zusammen. Jede Benzolformel muss sich an drei Bedingungen, die das Benzolmolekül stellt, messen lassen. Diese betreffen: die Symmetrie, die aromatische Stabilität und die chemischen Umwandlungen. Die Stärken und Schwächen der bisher beschriebenen Benzolformeln sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Eine Kekulé-Formel kann die Symmetrieeigenschaften des Benzolmoleküls nicht erfüllen. Erst mit der zusätzlichen Hypothese, dass eine ständige Umverteilung der Doppelbindungen im Ring stattfindet, ergibt sich durch zeitliche Mittelung die erforderliche Symmetrie. Auch mit der Annahme eines Gleichgewichts zwischen beiden Kekulé-Formeln bleibt der nicht-olefinische Charakter ohne Erklärung. Reaktionen und Bildungsweisen des Benzols lassen sich mit der Kekulé-Formel am besten beschreiben. Auch aktuell bedient man sich zur Formulierung von Reaktionen der Benzolderivate praktisch ausschließlich einer Kekulé-Formel.

Die Claus-Formel ist mit **einer** statischen Struktur in Übereinstimmung mit den Symmetrieeigenschaften des Benzols. Sie enthält keine Doppelbindungen, dafür aber lange Parabindungen. Nur wenn man unterstellt, dass die Diagonalbindungen weniger leicht zu

brechen sind als die zweite Bindung einer Doppelbindung, könnte die abgeschwächte Reaktivität im Vergleich zu den Olefinen erklärt werden.

Die Ladenburg-Formel kann den Symmetriebedingungen des Benzols nicht gerecht werden. Sie ist ferner nicht in Übereinstimmung mit Bildungsweisen und Reaktionen des Benzols und seiner Derivate.

Die zentrische Formel von L. Meyer, Armstrong und Baeyer ist in perfekter Übereinstimmung mit der Benzol-Symmetrie und gibt erstmals eine plausible Erklärung für die Stabilität des Benzols (Bamberger).

Die Dewar-Formel ist sowohl mit den Symmetrieeigenschaften wie mit dem reaktiven Verhalten des Benzols im Widerspruch. Die Symmetrieeigenschaften könnten allerdings erfüllt werden, wenn man – ähnlich wie es der Kekulé-Struktur widerfuhr – eine zeitliche Mittelung der drei möglichen Dewar-Formeln postuliert. Auf diese Idee ist aber erst viele Jahrzehnte später Ingold gekommen, der ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden Kekulé- und den drei Dewar-Strukturen vorschlug. Damit erklärte er sowohl Reaktionen wie auch Bildungsweisen von Benzolderivaten. Bezüglich der geringen Reaktivität deutete er an, dass die ständige schnelle Umwandlung der Strukturen ineinander den äußeren Angriff auf den Benzolkern kinetisch benachteiligen könnte ^[101].

Die mit dem Benzolproblem befassten Wissenschaftler des 19. Jahrhunderts suchten nach Lösungen, die Reaktionen und Bildungsweisen, die Symmetrie und die aromatische Stabilität formelmäßig auszudrücken.

Die Claus'sche und die zentrische Formel erfüllen die Symmetriebedingungen, die Kekulé und die Dewar-Formel erst dann, wenn sie dynamisch interpretiert werden. War die Symmetriebedingung erfüllt und konnten die Reaktionen erklärt werden, blieb immer noch das Problem des besonderen aromatischen Charakters bestehen. Die von Baeyer vorgeschlagene Lösung bestand darin, zwei Strukturen, die zentrische Formel und die Kekulé-Formel, die sich ineinander umwandeln, heranzuziehen. Die zentrische Formel steht für den *Ruhezustand*, die Kekulé'sche für den reaktiven Zustand.

Ganz am Ende des 19. Jahrhunderts konnten die Verhältnisse mit der 1899 vorgeschlagenen Thiele-Formel auf eine neue Erklärungsebene gehoben werden (Abschn. 3.3).

Baeyer hat ein schönes Bild entworfen, das zeigt, dass sich alle Benzolformeln, die bisher behandelt wurden, aus einer gedachten Vorstufe ableiten lassen. In dieser sind sechs CH-Fragmente über Einfachbindungen zu einem Hexagon verbunden. An jedem C-Atom bleibt eine freie Valenz (*) übrig. Die freien Valenzen können sich auf unterschiedliche Art miteinander arrangieren. Paaren sich jeweils zwei, so entsteht, je nachdem ob

Doppelbindungen, Einfachbindungen oder Doppel- und Einfachbindungen entstehen das Kekulé-, das Claus-, das Ladenburg- oder das Dewar-Benzol. Die zentrische Benzolformel resultiert, wenn sich alle sechs Valenzen zu einer Einheit zusammenfinden (Abb. 41).

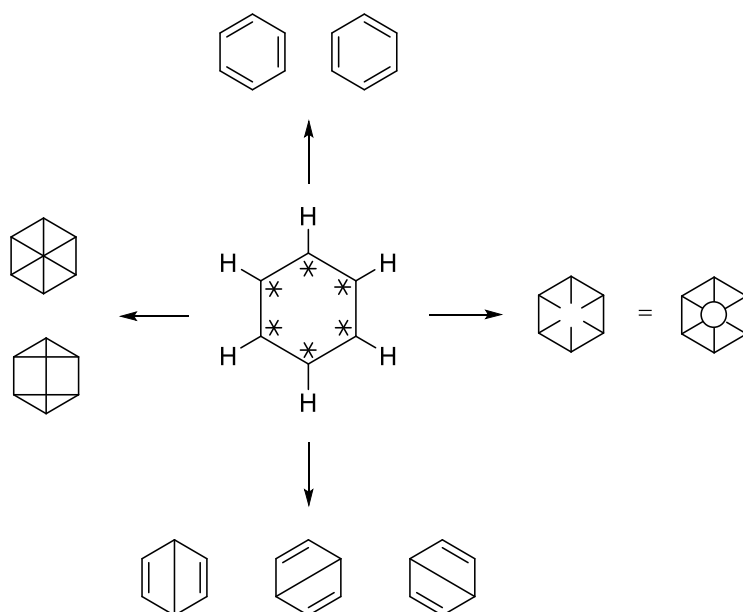


Abb. 41: Herleitung der Benzolformeln.

Die postulierten wechselseitigen Umwandlungen (Oszillationshypothese Kekulé's, Ingold'sches Gleichgewicht zwischen Kekulé- und Dewar-Strukturen, Übergang zwischen der zentrischen und der Kekulé-Formel nach Baeyer) sind implizit in diesem Schema enthalten. Im Prinzip wäre auch eine Äquilibrierung zwischen den drei Orientierungen der Ladenburg-Struktur nach diesem Schema denkbar. Obwohl damit das Symmetrieproblem hätte behoben werden können, wurden solche Überlegungen offensichtlich aber nie angestellt.

Ein übersichtliches Bild des inneren Zusammenhangs zwischen den im 19. Jahrhundert diskutierten Benzolformeln vermittelt Abb. 42. In ihr sind um die zentrische Formel herum die übrigen Strukturvorschläge kranzförmig angeordnet. Anstelle der zentrischen Formel könnte man auch die aus der Partialvalenztheorie abgeleitete Thiele-Formel, die anschließend besprochen wird, setzen. Die zentrische und die Thiele-Formel beschrieben in der vor-elektronentheoretischen Zeit den Grundzustand des Benzols am treffendsten. Die Kekulé- und die Dewar-Strukturen könnte man dann als aktivierte Formen betrachten, welche die Reaktionen des Benzols erklären.

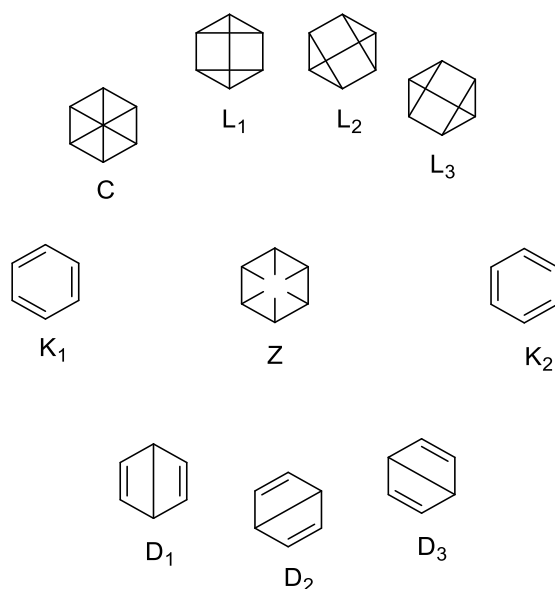


Abb. 42: Die Benzolformeln im 19. Jahrhundert: Z = zentrische Formel, K₁, K₂ = Kekulé-Formeln, D₁, D₂, D₃ = Dewar-Formeln, C = Claus-Formel, L₁, L₂, L₃ = Ladenburg-Formeln.

Die Kekulé- und die Dewar-Struktur haben in der Valence-Bond-Theorie als Grenzstrukturen des Benzols eine neue Bedeutung erlangt. Die Ladenburg- und die Dewar-Struktur sind als dreidimensionale Valenzisomerie des Benzols in den Rang eigenständiger Verbindungen aufgestiegen.

3.3 Die Thiele-Formel

Von allen frühen Theorien, den aromatischen Charakter zu beschreiben, kommt der auf der Partialvalenztheorie von Thiele basierenden Deutung des Benzols eine herausgehobene Stellung zu ^[102]. Die Partialvalenztheorie geht von der Vorstellung aus, dass die reaktiven Valenzen von Doppelbindungen teilweise gebunden und teilweise frei vorliegen. In eine Kette von alternierenden Doppel- und Einfachbindungen kann es dann zu einer Verteilung der Affinität über die Doppelbindungen und die dazwischen liegenden Einfachbindungen kommen. Abb. 43 (a) illustriert dies für den einfachsten Fall des Butadiens. Thiele prägte dafür den Begriff *Konjugation*, von dem heute viele nicht mehr wissen, wie er zu Stande kam. Dem Bindungsausgleich innerhalb der Kette stehen übrig gebliebene freie Valenzen an den Kettenenden gegenüber. Auf diese Weise konnte die 1,4-Addition von Butadien bzw. die 1,n-Addition an Polyene verstanden werden.

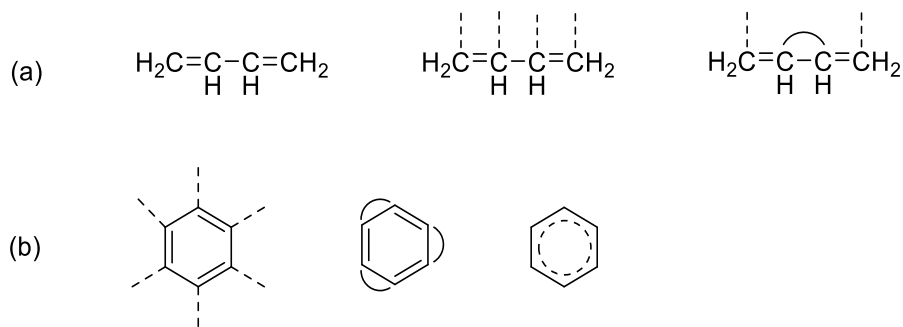


Abb. 43: Partialvalenztheorie von Thiele.

In einer Kekulé-Struktur mit ihrer cyclischen Konjugation bleiben naturgemäß keine Enden mit freien Valenzen übrig. Die zwanglos sich ergebende Konsequenz ist eine nur noch geringe Reaktivität für Additionsreaktionen. Das Bestechende an dieser Erklärung der aromatischen Stabilität ist, dass sie sich wie von selbst aus einer allgemeinen Theorie ungesättigter Systeme ableitet. Liest man Elektronen für Valenzen, dann führt uns die Partialvalenztheorie direkt zu dem, was wir heute unter delokalisierten Elektronensystemen verstehen.

Man kann davon ausgehen, dass Thiele, der wie Baeyer im Chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München wirkte, durch dessen Befunde zur 1,4-Addition bei der Reduktion von Dienen inspiriert wurde (S. 32). Mit seiner Benzolformel konnte er viele Ergebnisse, die bei den Hydrierexperimenten mit Benzolcarbonsäure anfielen und die Baeyer schwankend machten, ob die zentrische Formel oder doch die Claus-Formel anzuwenden ist, erklären.

Wie die zentrische Formel von L. Meyer, Armstrong und Baeyer ist auch die Thiele-Formel in vollkommener Übereinstimmung mit den Symmetrieeigenschaften des Benzolmoleküls und gibt die bis dahin beste Erklärung für den besonderen aromatischen Charakter. Ob es zutreffend ist, in der Thiele-Formel eine Interpretation der zentrischen Formel zu sehen ^[103], ist Ansichtssache. Thiele hat seine Formel aus einer Kekulé-Struktur heraus entwickelt und macht damit zugleich die Oszillationshypothese entbehrlich.

Zum Glück für Thiele waren 1899 weder das Cyclobutadien noch das Cyclooctatetraen bekannt, bei denen seine Theorie an ihre Grenzen gestoßen wäre. Erst die MO-Theorie hat uns gelehrt, dass nur eine bestimmte Anzahl cyclisch delocalisierter Valenzen (=Elektronen), nämlich 2, 6, 10 usw., zu einer Stabilisierung führen.

3.4 Die Marsh-Loschmidt (II)- Erlenmeyer-Formel

Abb. 44 zeigt die computergenerierte 3D-Fassung eines Benzolmodells, das Marsh (1882), Loschmidt (1890) und Erlenmeyer jun. (1901) auf unterschiedliche Weise abgeleitet haben.

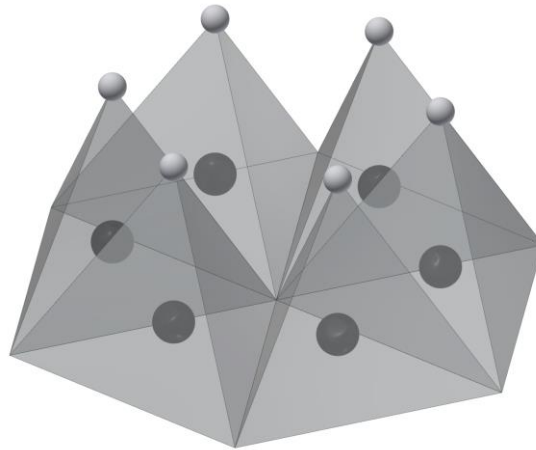


Abb. 44: 3D-Modell der Marsh-Loschmidt (II)-Erlenmeyer-Formel des Benzols; um eine Verwechslung mit dem C_6^{VI} -Kern, der 1861 von Loschmidt vorgeschlagenen Benzolformel (S. 23 ff.) vorzubeugen, ist hinter dem Namen des Urhebers (II) gesetzt.

Loschmidt entwickelte dieses Modell über die thermische Trimerisierung des Acetylen zu Benzol ^[104]. Nach der Tetraedertheorie des Kohlenstoffatoms wird die Konstitution des Acetylen mit dem Aneinanderlagern zweier Basisflächen (α , δ , γ) zu einer Doppelpyramide beschrieben (Abb. 45 (a)). Die thermische Aktivierung des Acetylen erklärt Loschmidt mit dem Aufbrechen einer der drei Bindungen (α , α in Abb. 45 (b)). Anschließend sollen sich die beiden an den Ecken β sitzenden H-Atome zu den *frei gewordenen Valenzorten* α verlagern. Dadurch gelangt man zu einem aktivierten Acetylen, dessen beide Tetraeder nur noch an einer Basiskante zusammentreffen, an deren Enden γ , δ eine doppelte Bindung die beiden C-Atome zusammenhält.

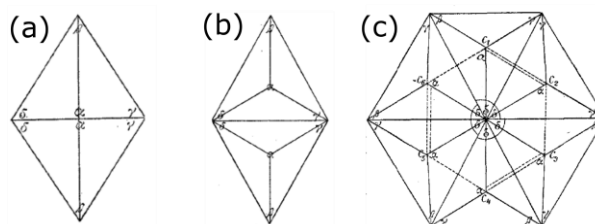


Abb. 45: Loschmidts Entwurf eines Tetraedermodells des Benzols: (a) Acetylen, (b) aktiviertes Acetylen, (c) Trimeres Acetylen (= Benzol)

Wenn sich drei derart aktivierte Acetylene so gruppieren, dass sie mit den Ecken δ , δ zusammenstoßen, bilden sie mit ihren Basisflächen ein reguläres Sechseck und die *freien Valenzorte* schließen sich zu Einfachbindungen (Abb. 45 (c)). Von den beiden Bindungen der Doppelbindungen, die die konstituierenden Acetylene eingebracht haben, steht jeweils eine an der Peripherie und die andere im Zentrum des Sechsecks. Nach Loschmidt wird dadurch die leichte Verschiebbarkeit der Doppelbindungen, die Kekulé postuliert hat, verständlich, in dem die zentral gelagerten Anteile der Doppelbindungen umklappen.

Verbindet man die Mittelpunkte der C-Tetraeder durch gestrichelte Linien, die verdoppelt werden, wenn zwei benachbarte C-Atome demselben Acetylen entstammen, dann entsteht das Bild der Kekulé-Formel; d.h. *Das Kekulé-Schema erscheint als Abbeviatur des Tetraederschemas...*^[104].

Erlenmeyer jun.^[105] sah in der aus dem Tetraedermodell abgeleiteten Benzolformel mit gewinkelten bzw. gebogenen Doppelbindungen, die eigentlich 1,3,5-Cyclohexatrien wiedergibt, die *Bildungsformel* des Benzols. Sie ist in der Erlenmeyer'schen Fassung an dieser Stelle noch einmal abgebildet (Abb. 46 (a)). Bildungsformel nannte er sie deshalb, weil mit ihr die Bildung von Benzolderivaten (z.B. $3 \times \text{Aceton} \rightarrow \text{Mesitylen}$ oder $3 \times \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$) am besten erklärbar ist. Da diese Formel weder den Symmetrieeigenschaften noch dem nicht olefinischen Charakter des Benzols gerecht wird, nahm er an, dass unmittelbar nach dem Bildungsakt eine Umwandlung in eine stabile und symmetrische Lagerung der Atome erfolgt; eine Vorstellung, die auch aus heutiger Sicht Sinn ergibt.

Diese Anordnung sah er erreicht: *Wenn man ausgehend von dem eben besprochenen Benzolmodell (gemeint ist Abb. 46 (a)), ohne eine Bindung zu lösen die Kohlenstofftetraeder nach der Mitte des Sechsecks dreht...*(Abb. 46 (b)). In dieser Anordnung liegen die sechs H-Atome in den Ecken eines regulären Sechsecks und die sechs C-Atome in der Mitte der dicht gepackten Tetraeder, die auf einem regulären Sechseck aufsitzen (Abb. 44).

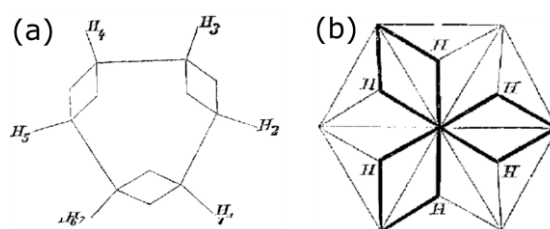


Abb. 46: (a) *Bildungsformel* des Benzols. (b) Tetraedermodell des Benzols nach Erlenmeyer

Durch verschieden dick ausgezogene Linien verdeutlichte Erlenmeyer, dass in seiner Benzolformel die Kekulé-, die Baeyer-, die Dewar-, die Claus- und die Thiele-Formel enthalten sind (Abb. 47 (a)–(e)). Dazu ist anzumerken, dass er mit der Claus-Formel das meint, was üblicherweise als Ladenburg-Formel angesprochen wird. Er liegt damit insofern richtig, als diese tatsächlich zuerst von Claus diskutiert wurde (s. S. 29). Die prismatische Version schließt Erlenmeyer als widerlegt aus.

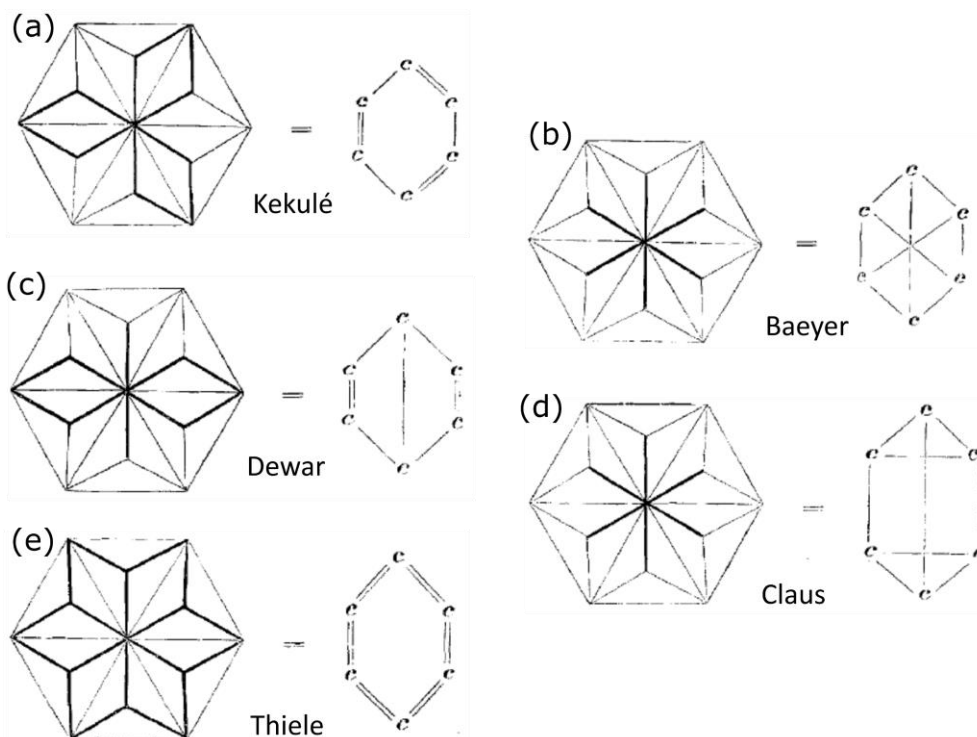


Abb. 47: Beziehung der Erlenmeyerformel zur Kekulé- (a), Baeyer- (b), Dewar- (c), Claus (Ladenburg)- (d) und Thiele-Formel (e); jeweils ausgedrückt durch verstärkte Linien

Da durch verschieden dick gezeichnete Linien an der Struktur nichts verändert wird, sind die fünf Formeln der Abb. 47 als identisch zu betrachten. Erlenmeyer drückt diesen Sachverhalt mit folgenden Worten aus: *Bei der absolut gleichen Lage der sechs Tetraeder zueinander und der sechs Wasserstoffatome muss auch der Ausgleich der dem Molekül innewohnenden Kräfte in gleicher Weise erfolgen. Es stellt also das obige Modell den Ausdruck für fünf Benzolformeln dar und vereinigt in sich alle Vorzüge dieser fünf Formeln.*

Erlenmeyer ist sich bewusst, dass er mit seinem Modell den Sinn der sogenannten *Bindung* in Frage stellt: *..., daß für die Identität resp. Verschiedenheit chemischer Moleküle in erster Linie die gleiche resp. verschiedene Lage der Atome ohne Rücksicht auf das, was wir Bindung nennen, ausschlaggebend ist.*

Nach Erlenmeyers Meinung erfüllt sein Benzolmodell alle Anforderungen, die man überhaupt an eine Formel stellen kann. Dadurch dass es von der Kekulé-Formel abgeleitet sei, vermag es die Bildungsweisen der *aromatischen Körper* auf einfache Weise zu erklären und bei den Reaktionen können sich diese so verhalten, wie es den fünf Formeln, die das Modell beinhaltet, entspricht.

Thiele widersprach dem Erlenmeyer'schen Modell in aller Entschiedenheit, weil es den Prinzipien der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie zuwiderlaufe, wenn zur Darstellung der

einfachen Kohlenstoff-Bindung je eine Kante eines Paares von Tetraedern und zur Darstellung der Doppelbindung je zwei Kanten herangezogen werden ^[106].

Marsh war der erste, der das Benzolmodell der Abb. 44 diskutierte. Er ging von der zentrischen Formel aus, weil er der Meinung war, dass die Kekulé-Formel bereits den Todesstoß erhalten habe: *...the symbol of Kekulé, and with it its geometric interpretation, may be said now almost to have received their death-blow at the hands of Prof. v. Baeyer.* Sein Ziel, die zentrische Formel mit van't Hoff's Tetraedertheorie zu interpretieren, kleidete er in die Frage: *...can we represent the six carbon atoms of benzene and their mode of union with one another by means of regular tetrahedrons which shall represent the carbon atoms and their affinities situated at the angles?* ^[107]

Es gibt insgesamt acht Möglichkeiten die sechs Tetraeder zusammen zu packen, die sich darin unterscheiden, wie die C-Atome bezüglich der Ebene orientiert sind, die durch die Vereinigungspunkte der Tetraeder gelegt werden kann. Zwei davon zeigt Abb. 48; u.z. die eine, in der alle C-Atome oberhalb dieser Ebene platziert sind (a) und die andere in der sie abwechselnd oberhalb und unterhalb liegen (b). Die restlichen Möglichkeiten sind in Abb. 48 (c) schematisch angedeutet (*= oberhalb, ⊕ =unterhalb. Letztere scheiden schon deshalb aus, weil sie geometrische Isomere von disubstituierten Benzolen vorhersagen.

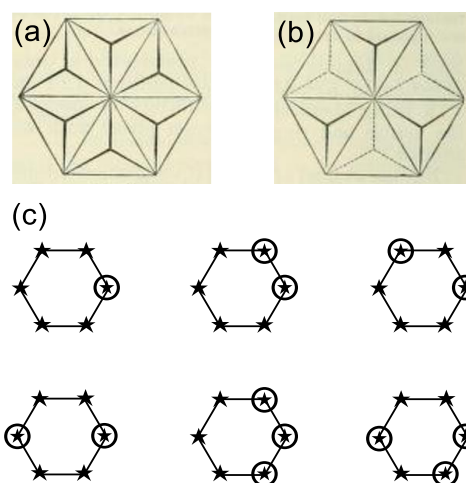


Abb. 48: Acht Möglichkeiten Benzol mit dem Tetraedermodell zu beschreiben.

Da keine acht Isomere Benzole existieren, sondern nur ein einziges, kommt nur eine dieser Anordnungen in Betracht, um Benzol mit dem Tetraedermodell abzubilden. Marsh hielt die mit (a) und (b) bezeichneten Figuren für am wahrscheinlichsten und legte sich schließlich auf (a) fest, das praktisch identisch ist mit der zentrischen Formel, wie sie Baeyer entwickelt hatte. Dabei übernahm er Baeyers Begründung für die Ausrichtung der sechs H-Atome.

In dem von Marsh, Loschmidt und Erlenmeyer jun. auf verschiedenen Wegen entworfenen Benzolmodell besitzen sowohl die C-Atome wie auch die H-Atome jeweils eine hexagonale Anordnung, allerdings in zwei getrennten Ebenen. Alle Benzolformeln, in denen dies der Fall ist – wo also C- und H-Atome nicht in derselben Ebene liegen – verlangen für ortho- und meta-disubstituierte Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten die Existenz von Spiegelbildisomeren ^[108]. Tatsächlich hatte bereits Le Bel – wie aus einer kurzen Erwähnung in einem Sitzungsprotokoll der Société chimique hervorgeht ^[109] – die Spaltung (dédoublement) des ortho-Toluidins (1-Amino-2-methylbenzol) in optische Antipoden versucht, allerdings erfolglos. Trotzdem verwarf Marsh das Tetraedermodell des Benzols nicht, da er es für denkbar hielt, dass die Auftrennung mit den Mitteln der Zeit nicht möglich sei.

Was konnte Chemiker veranlassen, ein Benzolmodell, das uns heute skurril vorkommt, zu entwickeln? Dies muss vor dem Hintergrund der großartigen Erfolge des Le Bel-van't Hoff'schen Tetraedermodells (1874) gesehen werden. Dass das C-Atom seine vier Valenzen nach den Ecken eines Tetraeders ausrichtet, wurde zum Dogma. Doppel- und Dreifachbindungen wurden mit dem Zusammentreffen von Tetraederkanten bzw. -flächen erklärt. Es verfestigte sich der Glaube, dass der Kohlenstofftetraeder der Schlüssel zur Lösung jedes Strukturproblems sei. Da die mit C-Tetraedern hergeleitete *Bildungsformel* des Benzols den nicht-olefinischen Charakter nicht erklären konnte, ist es verständlich, dass man in einer Zeit, wo das Hybridisierungsmodell noch in weiter Ferne lag, das Besondere des Benzols mit einer speziellen Anordnung der Tetraeder auszudrücken versuchte.

4 Die Benzolformel im 20. Jahrhundert

4.1 Vorbemerkungen

Um sich einen Eindruck zu verschaffen, wie das Benzol zu Beginn des 20. Jahrhunderts verstanden wurde, ist ein Blick in die Lehrbücher jener Zeit ^[110] hilfreich. In den einleitenden Sätzen zum Kapitel aromatische Verbindungen trifft z. B. J. Schmidt in seinem Lehrbuch aus dem Jahre 1906 folgende Feststellungen ^[110a]: *Die Frage nach der Konstitution des Benzols,....., ist immer noch nicht endgültig gelöst und es kommen für dasselbe noch drei verschiedene Formeln ernstlich in Betracht: die Formel von Kekulé, die zentrische von Armstrong-Baeyer und die von J. Thiele* (Abb. 49 (a)). Im Folgenden erörtert der Autor die Beweggründe, die die Erfinder dieser Formeln motivierten, und endet mit der Feststellung: *Das Benzol erscheint also bei Berücksichtigung der Thiele'schen Theorie auch in der Formulierung von Kekulé als gesättigte Verbindung... wir werden sie im nachfolgenden stets verwenden.*

In einer Fußnote schränkt der Autor dann ein: *Der einfacheren Schreibweise halber und um die gegenseitige Stellung der substituierenden Atome oder Radikale,... deutlich zu machen, werden wir, einem allgemeinen Gebrauch folgend, meist den Benzolkern einfach durch ein Sechseck bezeichnen...* (Abb. 49 (b)). Die Verwendung der einfachen Sechsecksymbolik in der Aromatenchemie hat A.W. Hofmann als Herausgeber der Ber. Dtsch. Chem. Gesellschaft eingeführt. Dieser Brauch hat sich in den Lehrbüchern der Organischen Chemie teilweise bis in die fünfziger Jahre des 20. Jahrhunderts gehalten, wobei die Sechsecke häufig merkwürdig in die Länge gezogen erscheinen.

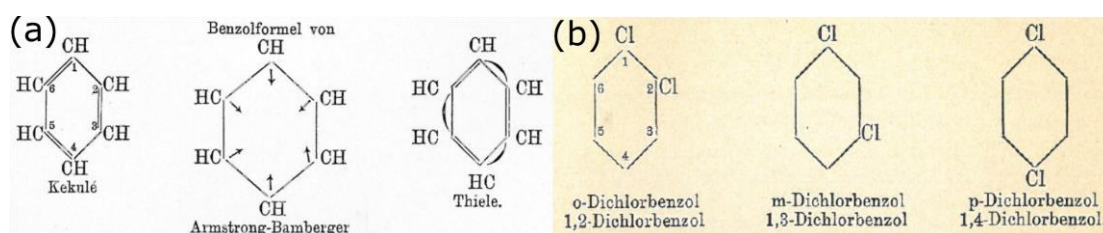


Abb. 49: (a) Kekulé-, Armstrong-Baeyer- und Thiele-Formel in ref. ^[110a] (b) Wiedergabe der Dichlorbenzole in ref. ^[110a]

Einen ausgezeichneten Überblick darüber, wie das Benzolmolekül um 1900 herum den Chemiestudenten vermittelt wurde, gewährt die Lektüre des Lehrbuchs von V. Meyer und P. Jacobson, das in digitalisierter Form leicht zugänglich ist ^[110b] und Graebes ^[110c] sowie Hjelts ^[110d] Werke zur Geschichte der Organischen Chemie.

4.2 Vor-quantenmechanische Beschreibungen (Das aromatische Sextett)

Mit der Entdeckung des Elektrons durch J. J. Thomson im Jahre 1897 ^[111] war der Weg geebnet für eine neue Ära der Beschreibung der chemischen Valenz. Thomson selbst entwickelte Konzepte für die Rolle der Elektronen beim Aufbau von Bindungen in Molekülen, die er auch auf den *well-worn* (= abgedroschenen) Fall des Benzolrings übertrug ^[112]. Nach seiner Theorie teilen sich benachbarte CH-Fragmente im Benzolring jeweils drei Elektronen: *With this arrangement we have complete symmetry, and it is analogous to the Armstrong and Baeyer or central theory of the benzene ring.*

Crocker entwarf auf der Basis der Oktett-Theorie von Lewis, Langmuir und Kossel Benzolformeln ^[113]. Im Anfangsstadium dieser Theorie wurden die Elektronen als in den Ecken eines Kubus sitzend angenommen, weil sie dann wegen der elektrostatischen Abstoßung am weitesten voneinander entfernt sind. Da die kubische Form eines C-Atoms der Tatsache der optischen Aktivität nicht gerecht wird, ging man später dazu über, die Elektronen **paarweise** in einer tetraedrischen Anordnung anzunehmen. Die Elektronen wurden sowohl als magnetische Einheiten wie auch als Einheiten negativer Elektrizität betrachtet und das Paaren von Elektronen damit erklärt, dass die magnetischen Anziehungskräfte der elektrostatischen Repulsion entgegenstehen.

Um Strukturen für das Kekulé, Dewar- und Baeyer-Benzol zeichnen zu können, platzierte Crocker die vier Valenzelektronen des C-Atoms in die Ecken eines Quadrates. Treten zwei Quadrate Ecke zu Ecke in Kontakt, so entsteht ein Paar geteilter Elektronen, also eine Einfachbindung. Entsprechend bildet sich eine Doppelbindung aus, wenn sich zwei dieser Quadrate jeweils mit einer Seite berühren. Wenn ein C-Quadrat mit einem benachbarten C-Atom eine Einfach- und mit einem anderen eine Doppelbindung eingegangen ist, so bleibt eine Ecke frei. Das dort sitzende Elektron paart sich mit dem Elektron eines H-Atoms. Auf diese Weise erlangt das H-Atom die Edelgaskonfiguration des Heliums und das C-Atom diejenige des Neons. Fährt man nach diesem Schema fort, so lassen sich die sechs C-Atome zu einem Ring mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen verknüpfen. Das entstandene Gebilde entspricht einer Kekulé-Struktur (Abb. 50 (a)).

Um das Dewar-Benzol zu konstruieren, müssen die Quadrate der C-Atome 2,3 und 5,6 Seite an Seite gesetzt werden und je eine Ecke dieser Quadrate mit Ecken von C-1 bzw. C-6 zusammenstoßen. Im so entstandenen Sechsring zeigt an den gegenüberliegenden C-Atomen 1 und 4 je eine Ecke zur Mitte hin. Durch Paarung der dort sitzenden Elektronen entsteht die Diagonalbindung der Dewar-Struktur. Die sechs noch freien Ecken des Gebildes nehmen die sechs H-Atome auf (Abb. 50 (b)).

Die zentrische Benzolformel von Armstrong und Baeyer übersetzte Crocker zunächst in die in Abb. 50 (c) wiedergegebene Grafik. Die nach innen weisenden beiden Seiten der Quadrate sind gestrichelt gezeichnet. In ihren Ecken beherbergen sie je ein Elektron. Diese Darstellung verletzt das Oktett-Prinzip, da jedes C-Atom nur von sieben Valenzelektronen umgeben ist. Da die sechs Extradielektronen, in enger Nachbarschaft sitzend, starke Abstoßungskräfte aufeinander ausüben, wird das Gebilde zu Abb. 50 (d) umgeformt. In ihm sind die C-Atome durch Dreiecke repräsentiert und jedes C-Atom teilt sich ein Elektronenpaar mit seinen beiden Nachbar-C-Atomen und eines mit einem H-Atom. Die sechs Extradielektronen sind in dieser Darstellung so von innen nach außen verlegt worden, dass sich jedes C-Atom zwei dieser Elektronen mit seinen beiden Nachbarn teilen kann und auf diese Weise Oktett-Konfiguration erreicht.

Crocker sah die im Formelbild ausgewiesenen Positionen der Extradielektronen nur als Mittellagen, wenn er schreibt: *... it seems highly probable that the six outside or aromatic electrons are continually vibrating in the plane of the ring, alternately pairing up momentarily with first one and then the other of the 2 adjacent aromatic electrons. The net physical effect of this oscillation would be that 3 electrons moving continuously in each direction in the plane of the ring, thus serving to bind together all the six carbon atoms present into virtually a single atom. The dots, therefore, represent merely the average positions of these electrons.*

Man kann die Formulierung *the six aromatic electrons* als sein Synonym für den Begriff *aromatisches Sextett* werten und sich Balaban, Schleyer und Rzepa anschließen, die darin den *Zeugungsakt* dieses Schlagworts sehen. Dies bringen sie bereits im Titel eines Übersichtsartikels zum Ausdruck ^[25]: *Crocker, Not Armit and Robinson, Begat the six Aromatic Electrons.*

Crockers Molekülbilder sind nicht auf Anhieb lesbar, was vielleicht der Grund ist, dass sein Beitrag zur Theorie des Benzols nicht die verdiente Rezeption fand. In Abb. 50 haben wir zum besseren Verständnis Lewis-Strukturen, wie sie im Chemie-Unterricht verwendet werden, hinzugefügt. Die Elektronenformel mit *Dreierbindung* (Abb. 50 (d)) hat auch W. Hückel in seinem Lehrbuch verwendet, um die symmetrische Elektronenverteilung auszudrücken (Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 3, Leipzig 1952, S. 540).

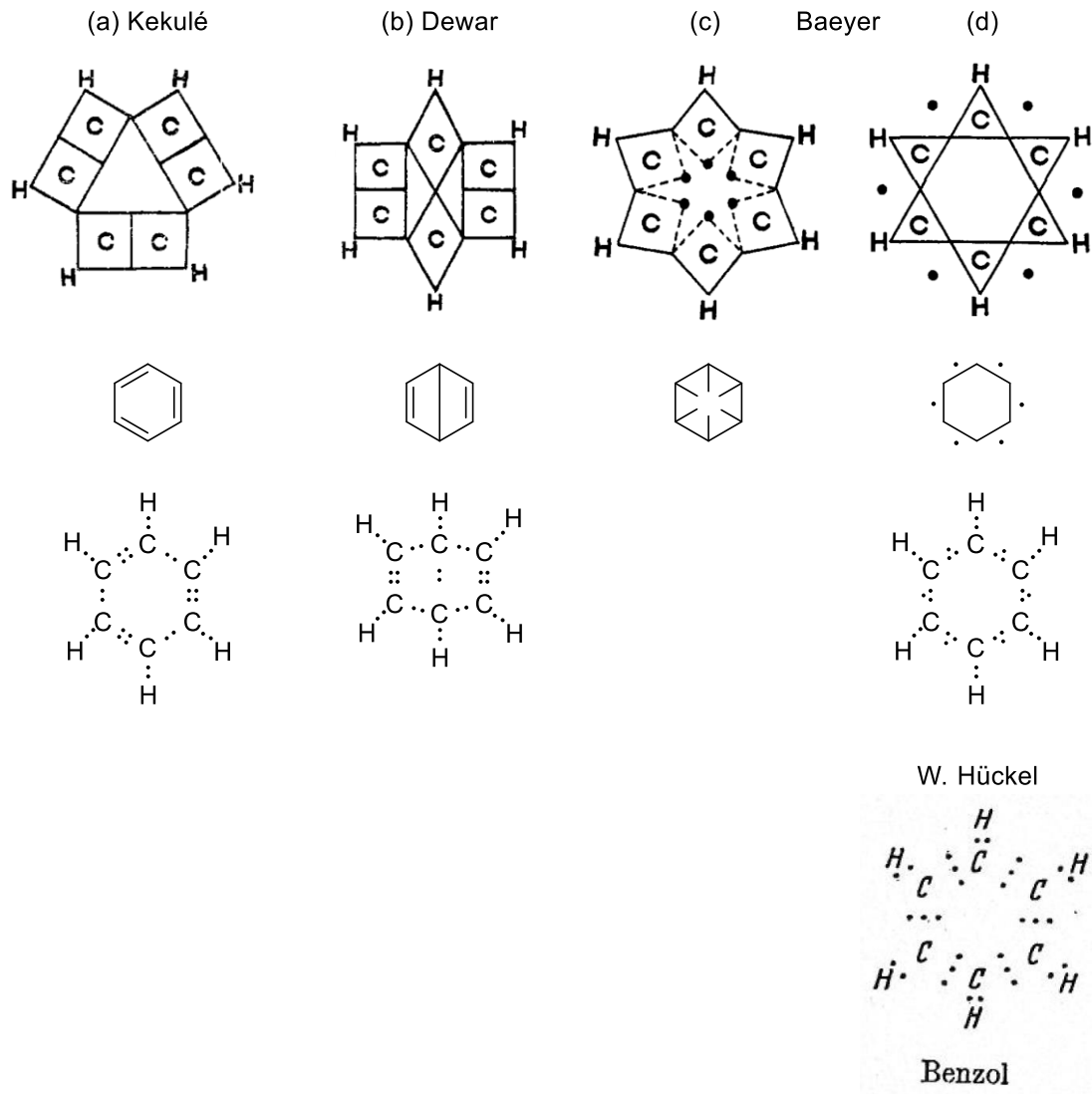


Abb. 50: Crocker's Oktett-Formeln für das Kekulé-, Dewar- und Baeyer-Benzol

Crocker entwickelte die erste elektronentheoretisch begründete Theorie für die ortho/para- bzw. meta- dirigierende Wirkung von Erstsustituenten und entwarf ähnliche Formelbilder für das Pyridin und die fünfgliedrigen Heteroaromaten.

Nach weit verbreiteter Lehrbuchmeinung geht das *aromatische Sextett* auf Armit und Robinson zurück, die 1925 postulierten, dass die sechs aromatischen Elektronen ähnlich wie zwei Elektronen eines Elektronenpaars und die acht Elektronen eines Oktetts eine stabile Anordnung bilden, die ihrer Auflösung Widerstand entgegengesetzt (stark abgesenkter ungesättigter Charakter, Tendenz zur Erhaltung des Typs). Ihre Vorstellungen drückten sie mit zwei Symbolen aus (Abb. 51): *The first expression suggest a symmetrical distribution of the electrons in the ring, and in regard to the covalencies should be taken as the interpretation of the second expression.*^[114]

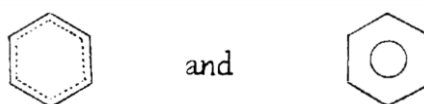


Abb. 51: Das aromatische Sextett nach Armit und Robinson

Mit dem in den Sechsring gezeichneten Kreis wird die stabile Einheit von sechs Elektronen und damit der aromatische Charakter symbolisiert.

Auf ähnliche Weise beschrieben Armit und Robinson das Pyridin, dessen *lone pair* nicht zum Aufbau einer Sextett-Konfiguration benötigt wird und das daher eine starke Base ist. Dagegen müssen im Thiophen, Furan und Pyrrol die *salzbildenden* Elektronenpaare in das Elektronensextett einbezogen werden.

Die Anwendung des aromatischen Sextetts auf mehrkernige benzoide und heteroaromatische Verbindungen führte zu fehlerhaften Formelbildern, in denen jeder Ring ein Sextett aufweist. Um der Gesamtzahl der Elektronen gerecht zu werden, wurden zentrale Bindungen geopfert (s. S. 94)

Armit und Robinson haben in ihrer Veröffentlichung keinerlei Bezug zu Vorläufern, die z. T. fast vier Jahrzehnte zurückreichten, genommen. Armstrong interpretierte Benzol als *double ring* mit einem in das Hexagon gesetzten „c“ für cycloid. Ähnliche Vorstellungen sind bei Baeyer und Bamberger zu finden. Letzterer betonte besonders die Bedeutung von **sechs** nach innen gerichteten Valenzen. Crocker hat diese vor- elektronentheoretischen Deutungen aus dem 19. Jahrhundert aufgegriffen und zu einem Modell verarbeitet, das eine logische Weiterentwicklung der zentrischen Formel darstellt. Das in Abb. 51 (links) wiedergegebene Symbol entspricht in Form und Inhalt der Benzolformel Thieles. Allen diesen Vorgängern gemeinsam ist, dass sie nicht den Begriff *aromatisches Sextett* geprägt haben, als sie das gleiche oder doch zumindest etwas sehr Ähnliches beschrieben haben.

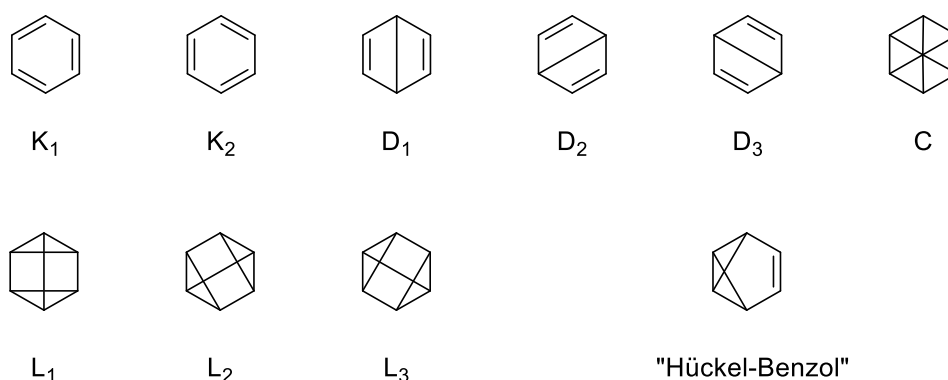
Ein halbes Jahrhundert später formulierte Clar seine *aromatische π -Sextett-Regel*, die sich in der qualitativen Diskussion des aromatischen Charakters von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr bewährt hat^[115] (Ausführungen dazu s. Abschn. 6.3.).

4.3 Die Quantenmechanische Beschreibung des Benzols

4.3.1 Valence-Bond-Methode, Mesomerie, Resonanz

Im Jahre 1931 publizierte E. Hückel zwei Beiträge zur quantentheoretischen Analyse des Benzolmoleküls ^{[116, 117]*}. Aus der Erfahrung heraus, dass seine theoretische Behandlung des Benzolproblems bei den Chemikern wenig Beachtung fand, ließ er 1937 eine zusammenfassende Darstellung folgen, in welcher er in der Einleitung versprach, die den Chemikern unverständliche Geheimsprache der neuen Quantenmechanik möglichst zu vermeiden ^[118].

E. Hückel entwickelte zur Beschreibung des Benzols zwei Näherungsmethoden. Die erste, die später als Valence-Bond-Methode (VB) populär wurde, überschätzt den kovalenten Charakter der Bindung und ist deshalb besonders geeignet, an die bereits bekannten Konzepte der Valenzlehre anzuknüpfen. Die räumliche Anordnung der Atome im Benzol als ebenes, reguläres Hexagon war durch Kristallstrukturanalysen geklärt. Das reguläre Hexagon aus sechs CH-Einheiten wird durch σ -Bindungen aufgebaut. Dann bleibt an jedem C-Atom ein Elektron übrig, das in einem p_z -Atomorbital sitzt und eine Knotenfläche in der Ebene des Sechsrings aufweist. Hückel verwendete nicht die Begriffe σ - und π -Elektronen, sondern sprach von Elektronen erster und zweiter Art. Insgesamt bleiben somit sechs Elektronen zweiter Art übrig, die in verschiedener Weise gepaart werden, um zu *Valenzstrukturen* zu gelangen:



Hier begegnen uns die bereits in den alten Benzoltheorien des 19. Jahrhunderts diskutierten Kekulé- Dewar- Claus- und Ladenburg-Strukturen wieder. In einer Fußnote ^[118, S. 760] fügt Hückel an, dass noch weitere Strukturen mit gepaarten Elektronen möglich seien und bildet

* Kurz vor diesem epochalen Einschnitt in die Valenzlehre veröffentlichten Mills und Nixon eine Arbeit, mit der sie die Existenz von zwei im Gleichgewicht stehenden Kekulé-Strukturen zu beweisen versuchten. Dabei handelte es sich um eine intelligente Interpretation experimenteller Befunde, die leider auf einer falschen Prämisse zur molekularen Geometrie des Benzols beruhte; näheres dazu im Anhang 7.11 (Mills-Nixon-Effekt).

explizit eine Struktur ab, die später als dreidimensionales Valenzisomeres des Benzols hergestellt werden konnte, nämlich das Benzvalen (*Hückel-Benzol*).

Alle diese Strukturen, außer der Claus'schen, bilden für sich genommen die sechszählige Symmetrie nicht ab. In den alten Vorstellungen wandeln sich die Strukturen K_1 und K_2 so schnell ineinander um, dass sie nicht zu fassen sind, aber die sechszählige Symmetrie als zeitlicher Mittelwert resultiert. In der quantenmechanischen Behandlung sind K_1 und K_2 mit gleichem Betrag im Grundzustand enthalten. Daneben sind, ebenfalls in untereinander gleichem Ausmaß, die Strukturen D_1 , D_2 und D_3 enthalten. Keine dieser Valenzstrukturen stellt einen Zustand bestimmter Energie des Moleküls dar. Wären in ihnen die C-Atome sehr weit voneinander entfernt, so dass keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen zweiter Art möglich wäre, hätten alle dieselbe Energie und jede dieser Strukturen würde dann einer Gesamteigenfunktion der sechs Elektronen zweiter Art entsprechen, wobei die Spins dieser Elektronen paarweise entgegengesetzt gerichtet sind.

Die den abgebildeten Strukturen entsprechenden Gesamtfunktionen der sechs Elektronen sind nicht unabhängig voneinander; z.B. ergibt sich die Funktion Φ_c der Claus-Struktur zu:

$$\phi_c = (\phi_{K_1} + \phi_{K_2}) + (\phi_{D_1} + \phi_{D_2} + \phi_{D_3})$$

Durch fünf dieser Strukturen sind alle übrigen gegeben. Zweckmäßigerweise wählt man hierfür die Kekulé- und die Dewar-Strukturen. In der Pauling'schen Terminologie werden diese Strukturen als *kanonische Strukturen* bezeichnet ^[119]. Darunter sind Strukturen zu verstehen, die keine Überschneidungen von Bindungen aufweisen. Die drei Dewar-Strukturen bezeichnet Pauling als *excited structures*, womit allerdings nicht ein angeregter Molekülzustand gemeint ist, sondern dass der fiktive Energiewert einer Dewar-Struktur größer ist als der einer Kekulé-Struktur.

Lässt man die Funktionen dieser fünf Strukturen in Wechselwirkung treten, so hören sie auf Eigenfunktionen zu sein, d.h. zu einem bestimmten Energiewert zu gehören. Es entstehen fünf Energiewerte (einer für den Grundzustand, vier für angeregte Molekülzustände), zu denen nicht die Eigenfunktion einer bestimmten Struktur gehört, sondern eine Überlagerung aller. Für den Grundzustand des Benzols sind in dieser Überlagerung die zwei Funktionen der beiden Kekulé- und die drei der drei Dewar-Strukturen eingegangen. Letztere in geringerem Ausmaß.

Die Ladungsdichte und die Eigenfunktion haben D_{6h} -Symmetrie. Für die Rechnung werden nur die Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen berücksichtigt. Die Wechselwirkungsenergie der Elektronen zweiter Art (π -Elektronen) wird von zwei Energiegrößen bestimmt; diese sind das Coulomb-Integral I_0 und das Austauschintegral I .

Für den Grundzustand errechnet sich die Wechselwirkung der Elektronen zweiter Art zu:

$$(1) W^0 = 6I_0 - (\sqrt{13-1}) I = 6I_0 - 2,6055 I$$

Die zugehörige Eigenfunktion des Grundzustands setzt sich aus den Funktionen der fünf kanonischen Strukturen (Grenzstrukturen) wie folgt zusammen:

$$(2) \phi_0 = 0,410 (\phi K_1 + \phi K_2) + 0,178 (\phi D_1 + \phi D_2 + \phi D_3)$$

Das Coulomb-Integral in (1) stellt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Atome aufeinander dar, soweit sie von den Elektronen zweiter Art bedingt wird. Das Austauschintegral rührt daher, dass es bei der Wechselwirkung von zwei Elektronen nicht möglich ist, den Ort eines bestimmten Elektrons zu einem bestimmten Zeitpunkt zu bestimmen. Da die wechselwirkenden Elektronen völlig gleich, d.h. ununterscheidbar und somit austauschbar sind, ist nur die Aussage zu treffen, dass sich irgendein Elektron an einem definierten Ort befindet.

Die Herangehensweise von Pauling ist im Wesentlichen identisch mit derjenigen Hückels^[119]. Der Fortschritt seiner Methode ist in der Vereinfachung des Rechenverfahrens zu sehen. Inhaltlich kommen Hückel und Pauling zum gleichen Ergebnis. Pauling wählt für das Austauschintegral das Symbol α und die Bezeichnung Q für das Coulomb-Integral. Daraus folgt für die Wechselwirkungsenergie Gleichung (3), wobei zu beachten ist, dass Hückel und Pauling unterschiedliche Vorzeichenregelungen getroffen haben.

$$(3) W = Q + 2,6055 \alpha$$

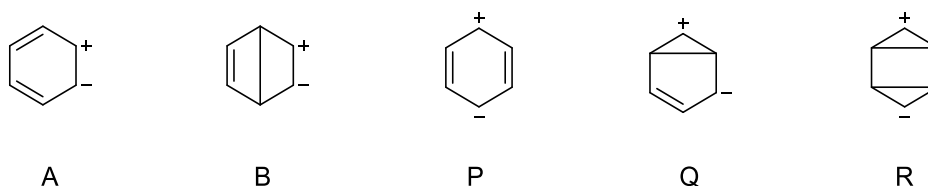
Die Pauling'sche Schule bezeichnet die beschriebene Wechselwirkung zwischen kanonischen Strukturen als *Resonanz*. Berechnet man die Energie einer einzigen Kekulé-Struktur ohne Berücksichtigung des Resonanzphänomens würde ein Wert von $W^I = Q + 1,5\alpha$ resultieren. Daraus folgt, dass die Extraenergie in Folge der Resonanz zwischen den fünf kanonischen Strukturen $1,1055\alpha$ beträgt. Diese Extraenergie stabilisiert den Grundzustand des Benzols im Vergleich zur Kekulé-Struktur und wird *Resonanzenergie* genannt. Berechnet man die Extraenergie nur für die Resonanz zwischen K_1 und K_2 so ergibt sich $Q + 2,4\alpha$; d.h. $0,9\alpha$ oder 81% der Resonanzenergie entfallen auf die beiden Kekulé-Strukturen. Die beschriebene Theorie liefert keinen Betrag für α bzw. I. Dieser Wert kann nur empirisch eingeführt werden.

Einer Abschätzung von Pauling und Sherman zu Folge ergibt sich für $\alpha = 1,47 \text{ eV} = 33,8 \text{ kcal/mol}$. Dieser Wert wurde durch Vergleich der aus der Verbrennungswärme des Benzols experimentell bestimmten Bildungswärme der gasförmigen Verbindung bei 25°C ($E = 58,20 \text{ eV}$) und dem aus Inkrementwerten für C,H-, C,C-Einfach- und C,C-Doppelbindungen berechnetem Wert für das Kekulé-Benzol (1,3,5-Cyclohexatrien) ($E' = 56,58 \text{ eV}$) ermittelt^[120].

Demnach wäre das Benzol um $1,62 \text{ eV} = 37,35 \text{ kcal/mol}$ stabiler als es der Kekulé-Struktur entspricht. Für das Resonanzintegral ergibt sich dann $\alpha = 1,47 \text{ eV} = 33,8 \text{ kcal/mol}$.

Der Begriff *Resonanz*, obwohl griffig und anschaulich, ist nicht ohne kritische Anmerkungen geblieben. In seinem zusammenfassenden Artikel ^[118] setzt sich Hückel in einer längeren Passage damit auseinander und kommt zu dem Schluss, dass der aus der klassischen Mechanik übernommene Begriff Resonanz nicht als Analogie tauglich ist, um die Wechselwirkung zwischen kanonischen Strukturen zu bezeichnen. Er plädiert dafür, es stattdessen bei dem von Ingold geprägten Begriff *mesomerism = Mesomerie* zu belassen ^[121], der – abgeleitet von griech. meso = zwischen und meros = Teil – ausdrückt, dass der tatsächlich existierende Grundzustand zwischen den fiktiven Grenzformeln liegt. Obwohl der Mesomeriebegriff auf einen der bedeutendsten Pioniere der elektronentheoretischen Deutung organischer Reaktionen zurückgeht und ohne Zweifel das trifft, was beschrieben werden soll, ist er dennoch vom Verschwinden bedroht. So liest man etwa in einem der wichtigsten aktuellen Lehrbücher der Physikalischen Organischen Chemie: *The superposition of two or more Lewis structures to describe the bonding in a molecule is called resonance (also known as mesomerism in the very old literature)* ^[122]. Damit werden alle, die am Mesomeriebegriff festhalten, in die altmodische Ecke verwiesen.

Sklar ^[123] und Craig ^[124] haben das Hückel-Pauling'sche VB-Modell innerhalb seines eigenen Rahmens weiterentwickelt, in dem sie den kovalenten kanonischen Strukturen dipolare Strukturen hinzugefügt haben. Diese sind in der Reihenfolge abnehmender Bedeutung:



A und B haben 12, P 6, Q 24 und R 6 Orientierungen.

Die Beimischung der 24 Strukturen mit den Ladungen in direkter Nachbarschaft führt zu der in Gleichung (4) wiedergegebenen Wellenfunktion des mesomeren Zustands des Benzols.

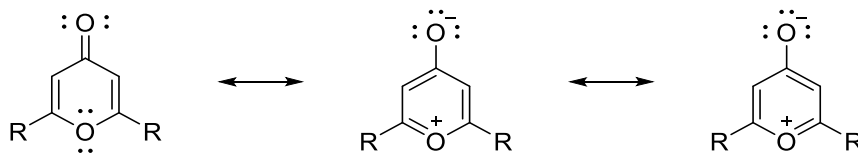
$$(4) \phi_0 = 0,39 (\phi_{K_1} + \phi_{K_2}) + 0,17 (\phi_{D_1} + \phi_{D_2} + \phi_{D_3}) \\ + 0,17 (\phi_{A_1} \dots \phi_{A_{12}}) + 0,03 (\phi_{B_1} \dots \phi_{B_{12}})$$

Die mit dieser Gleichung berechnete Resonanzenergie ist um 17 kcal/mol größer als der Wert von Pauling und Wheland.

Bereits in den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts, also etwa ein Jahrzehnt bevor Hückel und Pauling das VB-Verfahren formulierten, hat Arndt mit seiner *Zwischenstufen-*

Theorie rein auf der Grundlage chemischer Erfahrungen die Mesomerielehre begründet, ohne allerdings diesen Begriff zu verwenden [125, 126, 127]. Mit *Zwischenstufe* ist hier nicht ein Zwischenprodukt in einer konsekutiven Reaktionsfolge gemeint, sondern ein Molekülzustand der zwischen den für das Molekül zeichenbaren Elektronenformeln (Lewis-Strukturen) liegt. Dieser Zustand entspricht dem mesomeren bzw. Resonanz-Zustand der VB-Methode.

Von den vielen von Arndt und Eistert diskutierten Fällen sei das Beispiel der Pyrone herausgegriffen, deren chemisches Verhalten durch keine der möglichen Elektronenformeln, sondern nur durch eine Kombination aller richtig umschrieben werden kann.



Die klassischen Elektronenformeln werden als Extreme aufgefasst zwischen denen der wahre Zustand angesiedelt ist. Das Studium der Arbeiten von Arndt und Eistert zeigt zweifelsfrei, dass dies nicht im Sinne einer Valenztautomerie, also eines Gleichgewichts, zu verstehen ist, sondern dem entspricht, was später als mesomerer Zustand definiert wurde.

4.3.2 Hückel-Molekülorbital-Theorie (HMO) [116,117,118,128]

Auch in der HMO-Theorie wird die vereinfachende Annahme gemacht, dass das σ -Gerüst und das orthogonal dazu ausgerichtete π -System in ebenen konjugierten Molekülen keine Wechselwirkung aufeinander ausüben und die chemischen Eigenschaften konjugierter Polyene und aromatischer Verbindungen im Wesentlichen vom π -System bestimmt werden.

Durch Linearkombination der Wellenfunktionen der p_z -Orbitale ergeben sich die Molekülorbitale. Nach Minimierung der π -Elektronenenergie als Funktion der Koeffizienten gelangt man zu einer Gleichungsserie (1), aus der die Atomkoeffizienten, d.h. der Beitrag des $2p_z$ -Orbitals eines C-Atoms zum Molekülorbital hervorgeht.

Die Energieniveaus cyclischer, konjugierter Polyene ergeben sich zu:

$$(1) E = \alpha + m_j \beta$$

$$\text{mit } m_j = 2 \cdot \cos \frac{2\pi j}{n} \quad n = \text{Ringgliederzahl}$$

$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm n/2 \quad \text{für geradzahliges } n$$

$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm (n - 1)/2 \quad \text{für ungeradzahliges } n$$

Die Energie der Molekülorbitale wird durch die Größen α (Coulomb-Integral) und β (Austausch-Integral) bestimmt. Das Coulomb-Integral α entspricht der Bindungsenergie eines Elektrons in einem 2p-Atomorbital und wird für alle C-Atome des Rings als konstant gesetzt. Das Resonanz- oder Austausch-Integral β steht für die Energie eines Elektrons im Feld zweier oder mehrerer Kerne. In der Hückeltheorie wird $\beta = 0$, wenn die Kerne über den normalen Bindungsabstand hinaus voneinander entfernt sind. Die Energiewerte α und β sind negativ. Sie ergeben sich nicht aus der Rechnung, sondern müssen empirisch eingeführt werden.

Aus Gleichung (1) ergibt sich für das Benzol das in Abb. 52 gezeigte Energiediagramm.

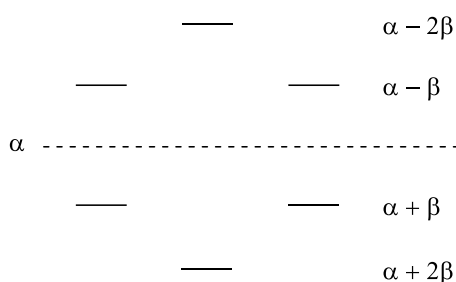


Abb. 52: Energieniveau-Schema der π -Orbitale des Benzols

Wegen der ringförmigen Anordnung der Atome tritt im Vergleich zu den kettenförmigen, konjugierten Systemen etwas Neues auf, da die Elektronen einen Umlaufsinn durch den Ring besitzen können. Für $\alpha + \beta$ und $\alpha - \beta$ existieren jeweils zwei energiegleiche Eigenfunktionen, die keine stehenden Wellen, sondern umlaufende Wellen bilden. Eine verläuft rechtssinnig, die andere linkssinnig. Die energiegleichen Molekülorbitale werden als entartet oder degeneriert bezeichnet.

Die gesamte π -Elektronenenergie der besetzten Niveaus beträgt $6\alpha + 8\beta$. Da drei lokalisierte Doppelbindungen $6\alpha + 6\beta$ entsprechen würden, ist Benzol demnach um 2β energieärmer als 1,3,5-Cyclohexatrien.

In Abb. 53 sind die sechs Hückel-Molekülorbitale des Benzols symbolisch wiedergegeben, wobei die Plus- und Minuszeichen die Vorzeichen der Wellenfunktion in der Aufsicht angeben und die geraden Linien Knotenebenen bedeuten.

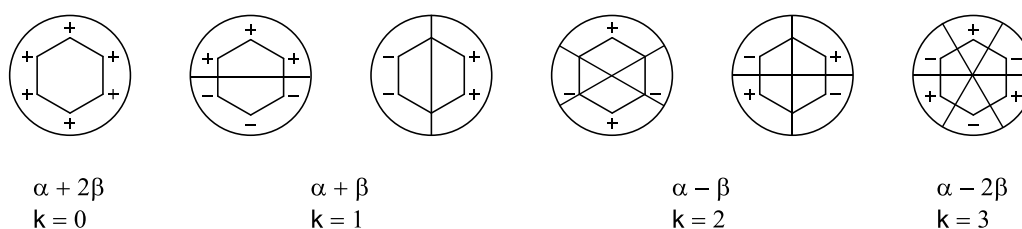
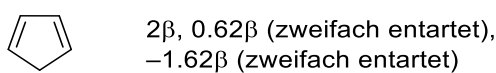


Abb. 53: Hückel-Molekülorbitale des Benzols

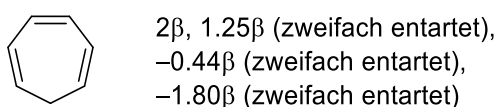
Die HMO-Theorie gilt allgemein für cyclische, konjugierte Polyene. Hückel schreibt: *Hiernach gibt es für einen n-Ring die durch die Quantenzahl k charakterisierten Elektronenzustände, k = 0 liefert (ohne Spin) einen Zustand, k = 1 ist zweifach entartet und liefert (ohne Spin) zwei Zustände, k = 2 ebenso usw... Da jeder Zustand nach dem Pauliprinzip doppelt besetzt werden kann, so erhält man eine erste abgeschlossene Elektronengruppe für 2 Elektronen, eine zweite für 4 weitere (2 + 4 = 6) und eine weitere für 4 weitere Elektronen (2 + 4 + 4 = 10)* [116]. Damit bekommt das Besondere der Zahl sechs, worauf schon Bamberger hingewiesen hat, eine quantenmechanische Erklärung.

Das obige Zitat ist die Grundlage der Hückel-Regel $4n+2$ ($n= 0, 1, 2\dots$), die Hückel selbst so nie geschrieben hat. Die Regel, in der die Laufzahl n nicht mit der Anzahl der Ringatome verwechselt werden darf, besagt, dass in allen cyclisch konjugierten Polyenen mit $4n+2$ π -Elektronen diese alle Platz in Molekülorbitalen finden, deren Energie kleiner als die Coulomb-Energie ist, die also bindend sind.

Hückel hat mit seiner Methode auch das Cyclopentadienyl- und das Cycloheptatrienyl-Radikal behandelt. Für das Cyclopentadienyl-Radikal ergibt die Rechnung folgende Elektronenzustände:



Für das Siebenring-Radikal werden folgende Energieniveaus erhalten:



Im Fünfring ist somit ein bindendes Orbital nur halb besetzt, d.h. ihm fehlt, um ein abgeschlossenes 6π -System zu bilden, ein Elektron. Dagegen ist im Siebenring ein überzähliges Elektron anwesend, das einen antibindenden also lockernden Zustand besetzen muss. Damit konnte Hückel erklären, warum Cyclopentadienol acidisch ist und durch Deprotonierung ionische Metallverbindungen wie $C_5H_5^-K^+$ bildet, in denen der anionische Fünfring die abgeschlossene Gruppierung von sechs π -Elektronen aufweist. Umgekehrtes erwartete Hückel vom Cycloheptatrienyl-Radikal, wenn er in vorsichtigen Worten die Existenzfähigkeit des damals noch unbekanntes Tropylium-Ions vorhersagt: *Man könnte erwarten, daß umgekehrt der Siebenring die Neigung hätte, sein ungepaartes, nicht bindendes Elektron abzugeben, also ein positives Ion zu bilden, ... Hiervon ist allerdings nichts bekannt.*

Die Vorhersage Hückels erfüllte sich erst mehr als zwei Jahrzehnte später, als Doering und Knox zeigten, das Cycloheptatrienylbromid als ionische Verbindung $C_7H_7^+Br^-$ vorliegt [129].

Die HMO-Theorie sagt also für alle planaren, n-gliedrigen, monocyclischen Polyene voraus, dass sie beim Vorliegen von $(4n+2)$ π -Elektronen durch Delokalisierung stabilisiert sind. In ihnen besetzen alle π -Elektronen Molekülorbitale, deren Energie unterhalb des Coulomb-Integrals α liegt. Der Aromatizitätsbegriff – ursprünglich für Benzol und seine Derivate kreiert – erweitert sich dadurch. Man spricht von nicht-benzoiden Hückel-Aromaten.

Systeme mit $4n$ π -Elektronen, wie das zu Hückels Zeiten noch unbekanntes Cyclobutadien^[130] und das Cyclooctatetraen, das 1911 von Willstätter durch Abbau des Pseudopelletierins erstmals synthetisiert wurde^[131], bilden keine abgeschlossenen stabile Elektronenanordnungen. Für beide Moleküle sagt die Theorie bei Vorliegen einer planaren, regelmäßigen Polygon-Struktur voraus, dass sie zwei nicht gepaarte Elektronen in nicht bindenden entarteten Molekülorbitalen aufweisen. Das stark gespannte Cyclobutadien, das nur durch Matrixisolierung bei kryogenen Temperaturen fassbar ist^[130], weicht diesem Zustand aus, in dem es statt in der quadratischen Geometrie als Rechteck vorliegt. Das real existierende Cyclooctatetraen ist ein Polyolefin, das der Diradikalstruktur durch Übergang in eine dreidimensionale Wannenform entgeht.

Die Hückel-Theorie war die Inspiration für das weite Feld der Annulenchemie. Für einen orientierenden Zugang zur überbordenden Literatur sei auf ref.^[132] verwiesen.

Die HMO-Methode ist in der theoretischen Forschung längst abgelöst durch *ab-initio*-Methoden, bei denen alle Valenzelektronen in die Rechnung einbezogen werden und keine Annahmen über empirisch eingeführte Energiewerte gemacht werden. Diese Entwicklung ist der explosionsartigen Vermehrung der Rechenkapazitäten durch die moderne Computertechnologie geschuldet. In der Behandlung pericyclischer Reaktionen und vielen anderen Anwendungen und vor allem in der Lehre hat die Hückel-Theorie noch längst nicht ausgedient.

Frost und Musulin haben den algebraischen Ausdruck der Gleichung (1) graphisch in ein mnemotechnisches Diagramm umgesetzt, das es gestattet die Hückel-Molekülorbitale rasch zu Papier zu bringen^[133]. Unter den üblichen vereinfachenden Annahmen (identische p_z -Orbitale an jedem Ringatom, gleiche Coulomb- und Austauschintegrale, Vernachlässigung der Überlappungs- und Austauschintegrale von nicht direkt benachbarten Atomen) liefert dieses Verfahren die exakten Energiewerte der Hückel-Molekülorbitale.

Dazu wird für Ringverbindungen ein Diagramm angefertigt, in dem eines der n Atome den tiefsten Punkt bildet. Eine horizontale Linie durch das Zentrum des Ringes entspricht der Resonanzenergie $\beta = 0$. Die korrekte Energieskalierung wird erreicht, wenn der Vektor, der vom Mittelpunkt aus in die Ecken des Polygons gerichtet ist, zu 2β gesetzt wird (Abb. 53). Das

entstandene Bild sollte nicht dazu verleiten, einzelne Energiewerte bestimmten Ringatomen zuzuordnen. Hier handelt es sich um eine mathematische Koinzidenz ohne strukturchemische Relevanz. Abb. 54 zeigt das Frost-Schema für Benzol.

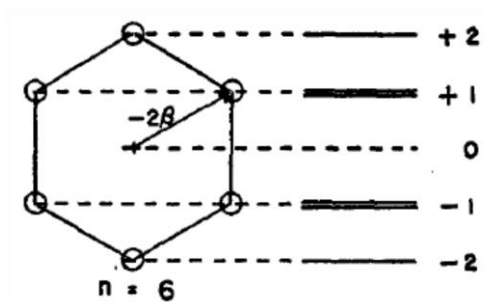


Abb. 54: Schema zur Konstruktion der Energieniveau-Diagramme aromatischer Ringe am Beispiel des Benzols aus ref. ^[133]. Achtung! Die in ref. ^[133] verwendeten Vorzeichen entsprechen der von E. Hückel getroffenen Regelung und sind umgekehrt zu den heute benutzten.

In den modernen Lehrbüchern wird das Verfahren von Frost und Musulin mit einem leicht abgewandelten optischen Erscheinungsbild beschrieben. In einem Kreis, dessen Radius zu 2β definiert ist, wird das Polygon so hineingelegt, dass es auf der Spitze steht. Die durch den Mittelpunkt verlaufende Nulllinie entspricht α . Den Berührungspunkten des Polygons mit dem Kreis wird jeweils ein MO zugeordnet. Dessen Abstand zur Nulllinie gibt die π -Energie des Orbitals wieder.

Beginnend mit dem kleinsten aromatischen Ring, dem 2π -System des Cyclopropenyl-Kations ^[134], sind in Abb. 55 einige Beispiele für geladene und neutrale Aromaten bzw. Antiaromaten aufgeführt.

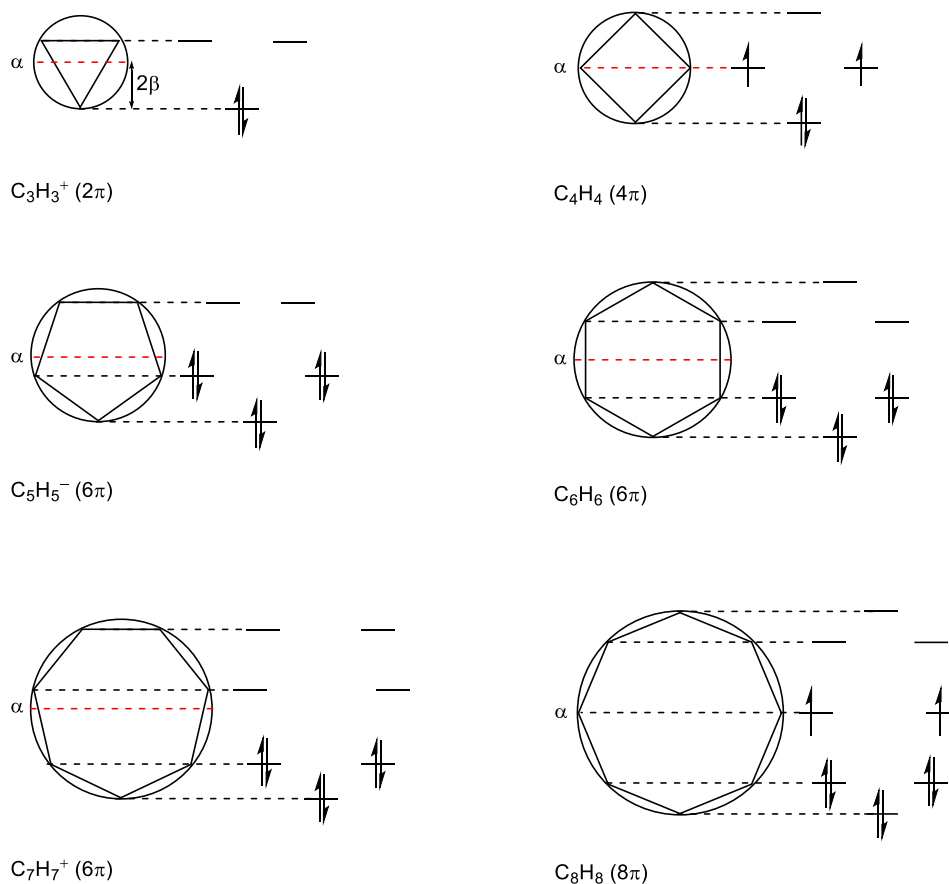


Abb. 55: Anwendung des Frost-Kreises zur Festlegung die π -Energieniveaus.

4.4 Die Benzolgeometrie

Kekulé hat mit der 1872 postulierten Äquivalenz der sechs benzolischen H-Atome, die 1874 von Ladenburg experimentell bewiesen wurde, implizit eine völlig symmetrische Benzolgeometrie gefordert. Die Annahme einer D_{6h} -Symmetrie liegt auch der quantentheoretischen Behandlung der Benzolstruktur durch E. Hückel und L. Pauling zugrunde.

Frühe Vermessungen des Benzolrings durch Lonsdale an Hexamethyl-^[135] und Hexachlorbenzol^[136] sprachen für eine planare Struktur mit C,C-Abständen von 1,42 Å. Mit verbesserter Technik fanden Brockway und Robertson im Hexamethylbenzol Bindungsabstände von 1,39 Å im Ring und 1,53 Å zwischen Ring-C-Atom und Methyl-C-Atom^[137]. Die Kristallstrukturanalyse von kristallinem Benzol bei -3 °C ergab eine C,C-Bindungslänge von 1,39 Å^[138]. Aus dem Ramanspektrum von Benzoldampf ermittelte Stoicheff die Bindungslängen zu 1,396–1,401 Å^[139]. Elektronenbeugungs-Aufnahmen am gasförmigen Benzol zeigten ebenfalls Bindungslängen von ca. 1,39 Å für die C,C-Bindungen und 1,08 Å für die C,H-Bindungen und bestätigten die Planarität des Rings^[140, 141]. Mit fortgeschrittener Technik wurde der C,C-Abstand zu 1,3975 Å bestimmt^[142]. Dieser Wert wird

vielerorts zur Gerätekalibrierung herangezogen und liegt eng bei 1,392 Å aus *ab-initio*-Rechnungen auf CCSD (T= Full)/-pVTZ-Niveau. Der Bindungslängen-Ausgleich bzw. die Tendenz dazu ist ein wichtiges Merkmal aromatischer Verbindungen und dient als eines der Kriterien für Aromatizität.

Einer internationalen Forschergruppe um M.F. Crommie und F. Fischer ist es gelungen, eine photographische Abbildung von Benzolringen zu erhalten ^[143]. Mittels *Noncontact Atomic Force Microscopy* in Subnanometer-Auflösung konnte die Umsetzung von Oligo-(phenylen-1, 2-ethynylenen) auf einer Silberoberfläche zu Cyclisierungsprodukten aufgezeichnet werden. In den Aufnahmen treten die Benzolringe deutlich hervor (Abb. 56).

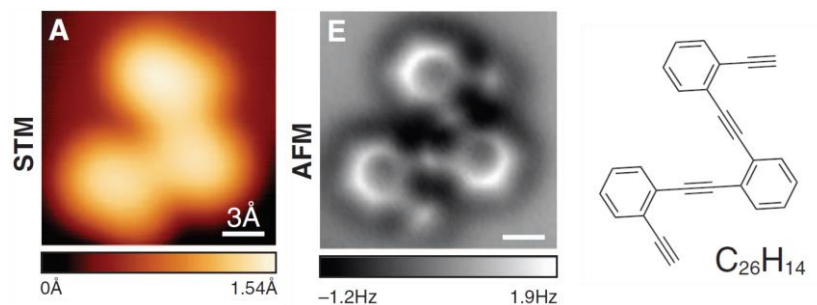


Abb. 56: Sichtbarmachung von Benzolringen durch Rasterkraftmikroskopie; Abb. entnommen aus ref. ^[143] mit freundlicher Genehmigung der AAAS.

Die Delokalisierung der π -Elektronen des Benzols gilt traditionell als Triebkraft für die Stabilität und den Bindungslängen-Ausgleich dieses Moleküls. Diese allgemeine Überzeugung stellten Hiberty und Shaik in Frage und untersuchten in quantenchemischen Studien, ob es tatsächlich am π -System des Benzols liegt, dass Benzol eine D_{6h} -Symmetrie besitzt ^[144, 145].

Die π -Bindungsenergie ist definiert als

$$E_B^\pi = E_{GS} - E_{QC}$$

wobei E_{GS} die Energie des tatsächlichen Grundzustands des Benzols ist und E_{QC} die Energie des fiktiven quasiklassischen Zustands. Der quasiklassische Zustand repräsentiert das σ -Gerüst und spin-alternierende p_π -Elektronen, die nicht miteinander wechselwirken (Abb. 57).

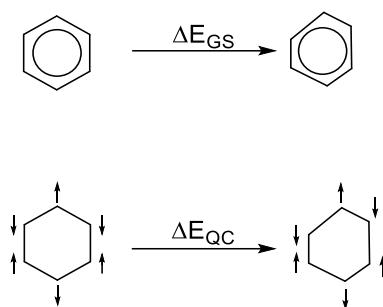


Abb. 57: Übergang des Grundzustandes und des quasiklassischen Zustands des Benzols aus der D_{6h} - in die D_{3h} -Geometrie.

Zunächst wird die Energieänderung ΔE_{GS} des D_{6h} -Grundzustands bei einer lokalisierenden B_{2u} -Störung, welche die Gleichgewichtsgeometrie in Richtung D_{3h} verschiebt, berechnet. Im zweiten Schritt wird der QC-Zustand dem gleichen Procedere unterworfen. Da sich die π -Elektronen quasiklassisch, also indifferent gegenüber der Störung verhalten, reflektiert ΔE_{QC} den Widerstand des σ -Gerüsts gegenüber der Geometrieänderung. Daraus folgt, dass $\Delta E_B^\pi = \Delta E_{GS} - \Delta E_{QC}$ die Energieänderung des π -Elektronensystems in Folge der Störung wiedergibt.

Wie erwartet ist die Störung, die der Grundzustand erfährt, endotherm und steigt bei Erreichen der D_{3h} -Geometrie auf einen Wert von 27 kcal/mol. Der QC-Zustand, welcher aus dem σ -System und nicht-bindenden p_π -Elektronen besteht, wird ebenfalls destabilisiert, wobei ΔE_{QC} signifikant größer ist als ΔE_{GS} . Somit gilt: Das Abschalten von Bindung und Delokalisierung der π -Elektronen führt zu einem vermehrten Widerstand des Sechsrings gegen den Übergang in die D_{3h} -Geometrie. Die π -Bindungsenergie ΔE_B^π verhält sich genau umgekehrt wie ΔE_{GS} und ΔE_{QC} . Die quantenmechanische Resonanzenergie ist bei Erreichen der D_{6h} -Geometrie am geringsten. Daher würden sich die π -Elektronen zu alternierenden Doppelbindungen paaren, wenn sich das σ -Gerüst dem Erreichen der D_{3h} -Symmetrie nicht entgegenstemmen würde.

Die delokalisierte π -Komponente des Benzolmoleküls hat eine duale Natur. Die π -Elektronen werden einerseits durch die quantenmechanische Resonanzenergie stabilisiert und besitzen gleichzeitig eine Tendenz zur Verzerrung der Hexagon-Geometrie in Richtung D_{3h} , die durch das σ -Korsett verhindert wird.

4.5 Der problematische Aromatizitätsbegriff.

Die Bezeichnung *aromatische Verbindungen* war zunächst den Benzolderivaten vorbehalten, um diese wegen ihrer besonderen Eigenschaften abzugrenzen. Die Einbeziehung mehrkerniger Benzolderivate wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw. war der nächste, logische Schritt. Als man gewisse Übereinstimmungen struktureller Art der maximal ungesättigten Sechsring- und Fünfring-Heterocyclen mit dem Benzol erkannte, klassifizierte

man diese als Heteroaromaten. Mit der Hückel-Theorie kamen ionische und nicht-ionische Ringe, in denen $4n+2$ π -Elektronen delokalisiert sind, als nicht-benzoide Hückel-Aromaten hinzu. Inzwischen ist die Zahl der als aromatisch angesprochenen Verbindungstypen ständig angewachsen bis hin zu Metall-Clustern.

Da das Anliegen dieser Abhandlung darin besteht, die Geschichte der Benzolformel nachzuzeichnen, soll hier dieser Aspekt nicht besonders vertieft werden. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf das Buch von Garrat ^[33b], das den Stand bis ca. 1970 umreißt, ein von P.v. R. Schleyer editiertes Sonderheft von Chemical Reviews ^[146a] aus dem Jahr 2001, in dem mehrere Autoren die aromatischen Verbindungstypen und die Methoden, die als Aromatizitätskriterien tauglich sind, behandeln und einen Übersichtsartikel von Chen, Schleyer *et al.* aus dem Jahre 2005 ^[146b], in dem mehr als 250 weiterführende Literaturzitate und eine systematische Zusammenstellung von Aromatizitätskriterien zu finden sind. Einen umfangreichen, kritischen Überblick über die Geschichte des Aromatizitätsbegriffs und eine statistisch-mathematische Analyse der zahlreichen Aromatizitätskriterien gibt J. Neus in einer bemerkenswerten Monographie ^[147a].

Aromatizität ist keine physikalische Observable. Man kann sie nur durch physikalische Größen umschreiben, von denen man annimmt, dass sie bei Vorliegen aromatischer Eigenschaften bestimmte Werte annehmen.

Die folgende Definition der Aromatizität hat uns am besten gefallen ^[146b]: *Aromaticity is a manifestation of electron delocalization in closed circuits, either in two or three dimensions. This results in energy lowering, often quite substantial, and a variety of unusual chemical and physical properties. These include a tendency toward bond length equalization, unusual reactivity, and characteristic spectroscopic features. Since aromaticity is related to induced ring currents, magnetic properties are particularly important for its detection and evaluation.* Das Zitat zeigt, dass viele Worte nötig sind, um den problematischen Begriff einzugrenzen.

Das energetische Kriterium und den Bindungslängenausgleich haben wir bereits in vorangehenden Abschnitten gestreift. Im Folgenden soll noch kurz auf die Rolle der NMR-Spektroskopie bei der Festlegung des aromatischen Charakters eingegangen werden. Die ¹H-NMR-Spektroskopie ist besonders geeignet, den aromatischen (resp. antiaromatischen) Charakter aufzuzeigen, da wegen des Ringstromeffekts ^[147b] die entsprechenden Protonen an exponierten Stellen auf der chemischen Verschiebungsskala in Resonanz treten. Die π -Elektronen des Benzols sind beweglich, so dass durch das äußere Magnetfeld B des NMR-Geräts ein Elektronenstrom ausgelöst wird. Dieser wiederum erzeugt ein Gegenfeld, das oberhalb, unterhalb und im Innern des Benzolrings das äußere Feld schwächt und außerhalb des Rings verstärkt (Lenz'sche Regel). Die im Außenbereich des Benzolrings liegenden H-

Atome erfahren so einen magnetischen Kraftfluß, der größer ist als das äußere Feld; sie werden im Vergleich zu olefinischen Protonen abgeschirmt. Dies zeigt sich auch bei den Methylprotonen des Toluols (Abb. 58).

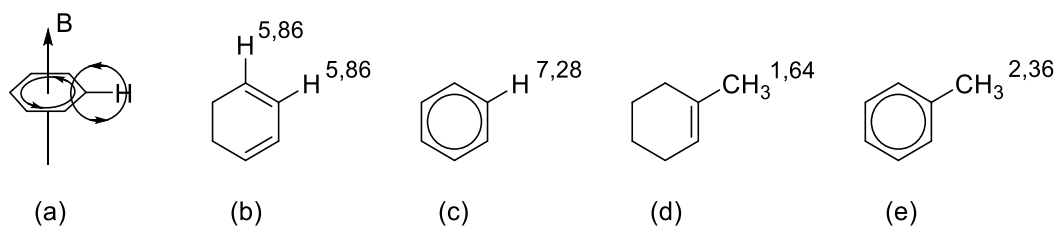


Abb. 58: Ringstromeffekt des Benzols (a), chem. Verschiebung in ppm der olefinischen Protonen von 1,3-Cyclohexadien (b), den benzolischen Protonen (c) und der Methylgruppe in 1-Methylcyclohexen (d) und Toluol (e).

Da die höheren Annulene sowohl äußere wie auch innere Protonen aufweisen, tritt hier der Ringstromeffekt besonders schön zu Tage, wie die Beispiele des Vogel'schen 1,6-Methano[10]annulens ^[148] und des [18]Annulens ^[149] eindrucksvoll zeigen (Abb. 59).

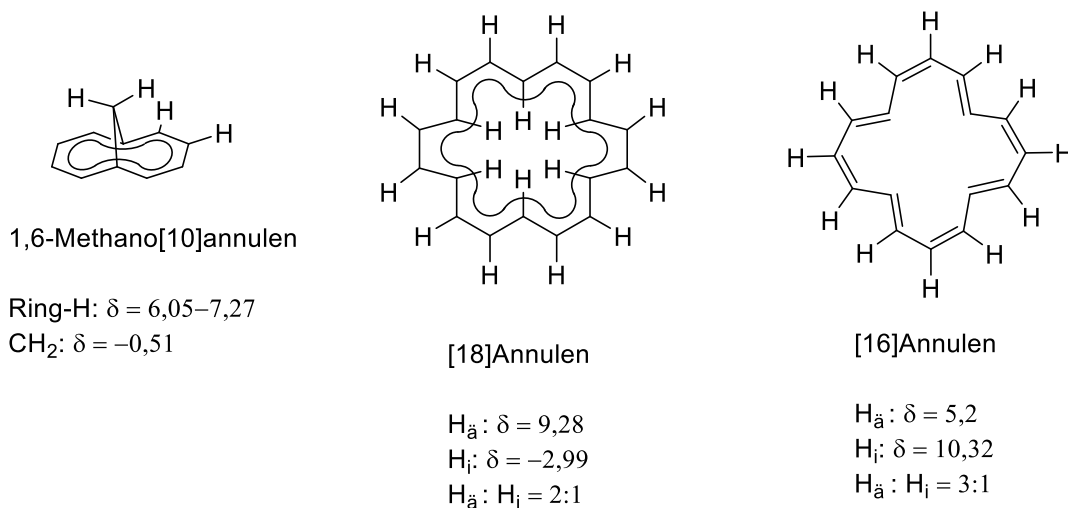


Abb. 59: Ringstromeffekt bei Annulenen

Die Verhältnisse kehren sich beim Gang von den $4n+2$ π -Systemen zu den antiaromatischen $4n$ π -Systemen um. Die antiaromatischen $4n$ π -Ringe weisen eine kleine HOMO-LUMO-Energieaufspaltung auf, so dass sich im magnetischen Feld die Wellenfunktionen elektronisch angeregter mit Grundzustandsfunktionen mischen. Dies führt zu einer Erhöhung des paramagnetischen Anteils der Abschirmungskonstanten. Die Vertauschung von Entschirmung und Abschirmung beim Gang von aromatischen zu anti-aromatischen Annulenen zeigt der Vergleich zwischen dem [18]- und [16]Annulen ^[150].

4.6 Die Kekulé-Grenzstruktur als Reaktionsformel

Weshalb ist es zielführend, wenn Kekulé-Formeln herangezogen werden, um chemische Transformationen, wie z.B. die elektrophile Substitution, zu formulieren, wo wir doch wissen, dass diese als nur eine von mehreren VB-Strukturen das Benzolmolekül nur unvollständig beschreibt? Diese Vorgehensweise ist zulässig, wenn die Gesamtreaktion in zwei Prozesse, welche sich überlagern, unterteilt wird. Diese sind: (I) die Aktivierung des aromatischen Kerns aus dem stabilen mesomeren Zustand in die Valenz-Bond-Struktur der Kekulé-Formel und (II) die chemische Umwandlung gemäß der mit der VB-Struktur ausgedrückten Reaktivität. Die Prozesse (I) und (II) verlaufen nicht schrittweise, sondern simultan, d.h. das Reagenz (Elektrophil) greift bereits an, sobald sich Doppelbindungscharakter auszubilden beginnt. Als Konsequenz ergibt sich, dass nicht die volle Mesomerieenergie (aromatische Stabilisierungsenergie) in die Aktivierungsenergie eingebracht werden muss.

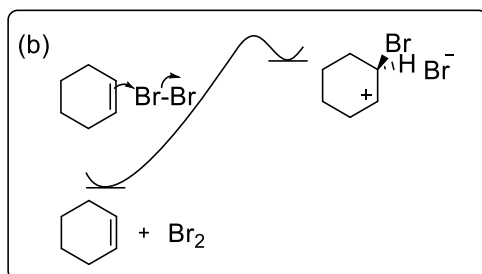
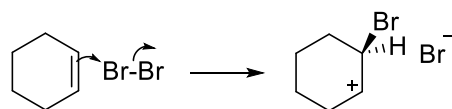
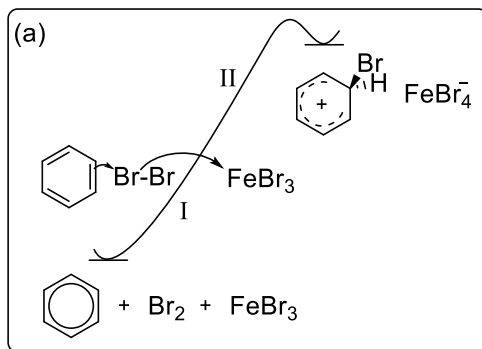
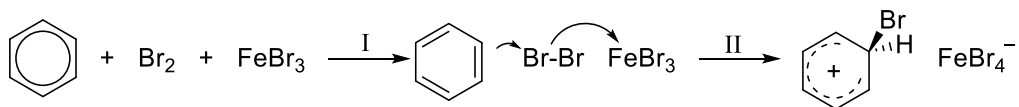


Abb. 60: Elektrophiler Angriff von Brom auf Benzol (a) und Cyclohexen (b).

Auch wenn der mesomere Zustand nicht vollständig aufgebrochen werden muss, damit der Angriff einsetzen kann, so erklärt diese Betrachtung doch die geringere Reaktivität der Aromaten im Vergleich zu den Alkenen. Am Beispiel der Bromaddition an Cyclohexen und der elektrophilen Substitution eines H-Atoms durch ein Brom-Atom im Benzol veranschaulicht Abb. 60 die Unterschiede. In beiden Fällen besteht der erste Schritt aus der Übertragung eines Br^+ auf das π -System. Während das Cyclohexen spontan mit Br_2 reagiert, bedarf es beim Benzol der Mitwirkung einer Lewissäure.

5 Die Benzolformel von August Kekulé bis E. Hückel und L. Pauling. Eine Zusammenfassung.

Die Kekulé-Formel des Benzols war von Anfang an, selbst im wissenschaftlichen Umfeld ihres Urhebers, umstritten. Sie erfüllt die von Kekulé selbst postulierten Symmetrieanforderungen nicht und steht im Widerspruch zum reaktionsträgen, nicht-olefinischen Charakter des Benzols. Die erforderliche D_{6h} -Symmetrie erreichte Kekulé schließlich mit der Formulierung eines dynamischen Prozesses, der beide Kekulé-Strukturen ständig ineinander umwandelt und so einen Mittelwert mit der erforderlichen Symmetrie herstellt. Mehr als ein Jahrhundert später kamen Auslegungen auf, die in Kekulés Oszillationsformel eine fertige Formulierung der Resonanzvorstellung sehen. Der Paradigmenwechsel, der darin bestand, dass man für eine Verbindung zwei Formeln heranziehen sollte, fand zu Kekulés Zeiten ein geteiltes Echo.

In schwere Bedrängnis geriet die Kekulé-Formel als Anfang der 1880er Jahre berichtet wurde, dass der oxidative Abbau von Brenzcatechin und anderen Phenolen zu einem Produkt führen soll, in dem ein C-Atom mit drei anderen verknüpft ist. Erst die aufwändige Beweisführung Kekulés, wonach vier C-Atome des Abbauprodukts linear angeordnet sind, konnte seine Formel im Spiel halten.

Wegen der Schwächen der Kekulé-Formel wurden bereits kurz nach deren Vorstellung von Claus alternative Strukturen vorgeschlagen, die nur Einfachbindungen enthalten. Am meisten Beachtung hat die Prismenformel gefunden, für die sich insbesondere Ladenburg vehement einsetzte. Es zeigte sich aber, dass dieser Strukturvorschlag im Widerspruch zur Symmetrie des Benzolmoleküls steht.

Die Claus'sche Diagonalformel, die Thomsen räumlich interpretierte, ist wegen ihrer gekreuzten Bindungen problematisch.

Die Dewar-Formel erklärt die abgeschwächte Reaktivität des Benzols ebenso schlecht wie die Kekulé-Formel und ist noch weiter von der Äquivalenz der sechs H-Atome entfernt. Grundsätzlich kann sie aber durch eine dynamische Interpretation wie die Kekulé-Formel den Symmetriebedingungen angepasst werden.

Die zentrische Formel von L. Meyer, Armstrong und Baeyer kommt, wenn man Valenzen durch Elektronen ersetzt, dem modernen Verständnis der Benzolstruktur sehr nahe. Dies gilt insbesondere für die Auslegungen von Armstrong und Bamberger, die unmittelbar zum *aromatischen Sextett* überleiten.

Die aus der Partialvalenztheorie abgeleitete Thiele-Formel ist mit ihren cyclisch delokalisierten sechs Valenzen die vielleicht fortschrittlichste der im 19. Jahrhundert zum Benzol entwickelten

Strukturvorstellungen. Je nachdem wie man die zentrische Formel auslegt, verschwimmen die Unterschiede zwischen dieser und der Thiele-Formel. In ihrem bildlichen Ausdruck ist sie nicht von einer modernen Benzolformel zu unterscheiden.

Marsh, Loschmidt und Erlenmeyer haben auf unterschiedlichen Wegen eine Benzolformel abgeleitet, die ganz dem Le Bel-van't Hoff'schen Tetraedermodell verpflichtet ist. Da die ebenfalls mit dem Tetraedermodell beschriebene sog. Bildungsformel (Cyclohexatrien) nicht mit den Benzoleigenschaften übereinstimmt, schlugen sie den Übergang von der Bildungsformel in eine andere Packung der Kohlenstofftetraeder vor. Nach Erlenmeyer gehen in dieser Formel das Kekulé-, Dewar-, Baeyer- und Thiele-Benzol auf (letzterem widersprach Thiele). Da die C- und H-Atome in zwei verschiedenen Ebenen gelagert sind, müssten 1,2- und 1,3-disubstituierte Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten in optische Antipoden spaltbar sein, was nie beobachtet wurde.

Die zentrische und die Thiele-Formel waren eindeutig die besten Beschreibungen für die Struktur des Benzolmoleküls, die das 19. Jahrhundert hervorgebracht hat, da sie in der Zeit vor der elektronentheoretischen Deutung der Valenz im Prinzip bereits das aromatische Sextett zum Ausdruck brachten. Im Bewusstsein der Chemiker wird dennoch im Zusammenhang mit der Theorie des Benzols im 19. Jahrhundert die Kekulé-Formel vorangestellt, obwohl diese Formel mit teils berechtigten und teils fehlerhaften Argumenten mehrfach totgesagt worden war. Die Kekulé-Formel war und ist bis heute deshalb populär, weil mit ihr, ohne dass sie den Grundzustand des Benzols wiedergeben kann, die Reaktionen des Benzols am einfachsten formuliert werden können.

Crocker entwickelte auf der Basis der Oktett-Theorie Elektronenformeln für das Kekulé-, Dewar- und Baeyer-Benzol. In der aus der zentrischen Formel abgeleiteten Elektronenformel bilden die sechs nicht zum Aufbau der Einfachbindungen des Benzolrings benötigten Elektronen, einen kontinuierlich in der Ebene des Rings schwingenden Verbund. Damit wurde im Prinzip das aromatische Sextett beschrieben. Geprägt hat diesen Begriff kurz darauf Robinson, der zur Symbolisierung einen Kreis in das Hexagon zeichnete.

Die Suche nach einer adäquaten Interpretation des besonderen aromatischen Charakters des Benzols konnte erst die quantentheoretische Behandlung in den 1930er Jahren beenden. In der einen Variante, der Valence-Bond-Theorie (E. Hückel, L. Pauling) wird der Grundzustand des Benzols durch rechnerische Überlagerung der Wellenfunktionen der beiden Kekulé-, der drei Dewar- und gegebenenfalls weiterer dipolarer Strukturen ermittelt. Man spricht von Grenz- oder kanonischen Strukturen, für die Valenzstrich- bzw. Lewis-Strukturen gezeichnet werden können, wobei keine dieser Strukturen einen stationären Zustand beschreibt. Die

Superposition mehrerer Valenzstrukturen führt zu einer Absenkung des Energieinhalts des Benzolmoleküls im Vergleich zum fiktiven 1,3,5-Cyclohexatrien.

Das zweite quantenmechanische Näherungsverfahren, die Hückel-Molekülorbital-Methode, erklärt die thermodynamische Stabilität des Benzols auf folgendem Weg. Die C-Atome werden als sp^2 -hybridisiert angenommen und schließen sich mittels sechs σ -Bindungen zum Hexagon zusammen. Die bei der Hybridisierung unberücksichtigt gebliebenen sechs p_z -Atomorbitale wechselwirken gleichzeitig miteinander und bilden sechs π -Molekülorbitale, von denen drei energetisch tiefer liegen als die ursprünglichen p_z -Orbitale (bindende MO's) und drei energetisch höher liegen (anti-bindende, lockernde MO's). Jeweils zwei bindende und zwei anti-bindende sind energiegleich (entartet). Die sechs unterzubringenden aromatischen Elektronen besetzen die drei bindenden Molekülorbitale und bilden somit eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration.

6 Kondensierte Aromaten

Der Aromatizitätsbegriff wurde bereits im 19. Jahrhundert auf Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw. ausgedehnt. Dabei handelt es sich um Ringsysteme aus mehreren Benzolkernen, wobei zwei benachbarte C-Atome zwei Benzolringen gemeinsam sind. Sie werden als kondensierte, anellierte oder mehrkernige Aromaten zusammengefasst. Die häufig zu findende Schreibweise aneliert oder anneliert ist grammatikalisch falsch, da der Name von lat. anellus (deutsch: kleiner Ring, Ringlein) abgeleitet ist. Ausgedehntere Systeme werden häufig als PAHs für polycyclic aromatic hydrocarbon bezeichnet.

Im Folgenden geben wir an Hand einiger Beispiele einen kurzen Überblick, wie aus der Benzolformel heraus, Strukturvorschläge für kondensierte Aromaten entwickelt wurden und stellen einige Typen polykondensierter Aromaten vor.

6.1 Naphthalin

Unmittelbar nach Kekulé's Veröffentlichung der geschlossenen Kette zur Beschreibung der Benzolkonstitution hat Erlenmeyer ^[10] eine ähnliche Formel für Naphthalin vorgeschlagen (Abb. 61).

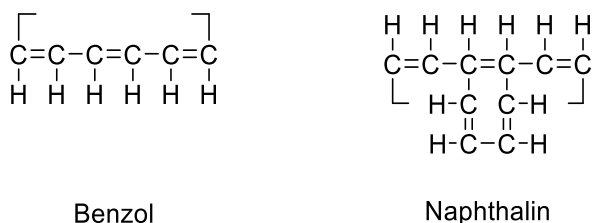


Abb. 61: Erlenmeyers Vorschlag zur Wiedergabe von Benzol und Naphthalin

Graebe ^[38] hat aus der Tatsache, dass Naphthalin mit Oxidationsmitteln zur ortho-Phthalsäure abgebaut wird, geschlossen, dass ein Benzolkern vorhanden sein muss, in dem vier Valenzen mit H-Atomen abgesättigt sein müssen und die restlichen zwei Valenzen mit einer C₄H₄-Einheit so verbunden vorliegen, dass zwei C-Atome beim oxidativen Abbau als Carboxygruppen am Benzolkern verbleiben (Abb. 62 (a)). Um nun dem Aufbau des Naphthalins, das Graebe wie auch Erlenmeyer als Naphthalin schrieb, näher zu kommen, formte er Erlenmeyers Formel so um, dass die Häkchen der geschlossenen Kette zu einem Valenzstrich wurden. Damit brachte er zum Ausdruck, dass er sich Naphthalin als aus zwei ineinander geschachtelten Benzolkernen bestehend vorstellte, die eine C₂-Einheit gemeinsam haben (Abb. 62 (b)).

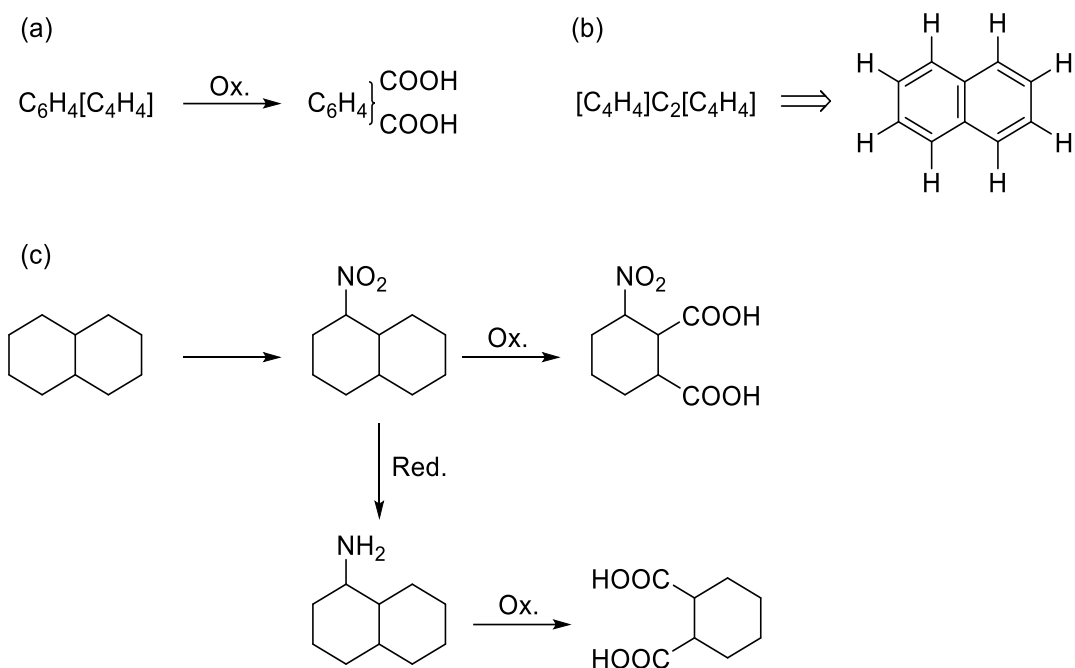


Abb. 62: Graebes Herleitung der Naphthalin-Formel: Oxidation zu ortho-Phthalsäure (a); Naphthalin-Formel (b); Oxidativer Abbau des unsubstituierten bzw. substituierten Benzolkerns in monosubstituierten Naphthalinen (c).

Um diese Vorstellung von der Naphthalin-Konstitution zu untermauern, unterwarf Graebe substituierte Naphthaline der Oxidation. Aus diesen Versuchen ergab sich, dass grundsätzlich beide Benzolkerne dem oxidativen Abbau unterliegen können; das Naphthalin somit zwei gleichwertige Benzolringe aufweist (Abb. 62 (c)).

Bamberger ^[151] erkannte, dass Naphthalin im Vergleich zu Benzol einen abgeschwächten aromatischen Charakter aufweist. Bei Hydrierversuchen stellte er fest, dass die Aufnahme von Wasserstoff zunächst stoppte, sobald vier Atome addiert sind. Alle vier H-Atome werden dabei von einem Ring aufgenommen. Der Vergleich der Tetrahydronaphthaline mit den nicht hydrierten Naphthalinen ergab, dass erstere sehr viel stärker den analogen Benzolderivaten ähnlich waren:

Wir sahen, daß der Act der Hydrierung dasjenige System (gemeint ist der Kern), welches davon gar nicht berührt wird, in der Weise umwandelt, daß dasselbe aus einem benzolähnlichen zu einem benzolidentischen Gebilde wird.

Dies dokumentierte Bamberger z.B. durch den Vergleich des α -Naphthylamins und des 5,6,7,8-Tetrahydro-1-aminonaphthalins mit 2,3-Dimethylanilin. Das Tetrahydroderivat entspricht in seinen Reaktionen und der Basizität weitgehend dem Benzolderivat. Ein schönes Beispiel ist der Vergleich zwischen dem Heteroaromaten Chinolin und 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin. Die *N*-Nitrosoverbindung des letzteren zeigt wie die *N*-Alkyl-*N*-

Nitrosoderivate des Anilins die Fischer-Hepp-Umlagerung zu einem Nitrosobenzol-Derivat (Abb. 63).

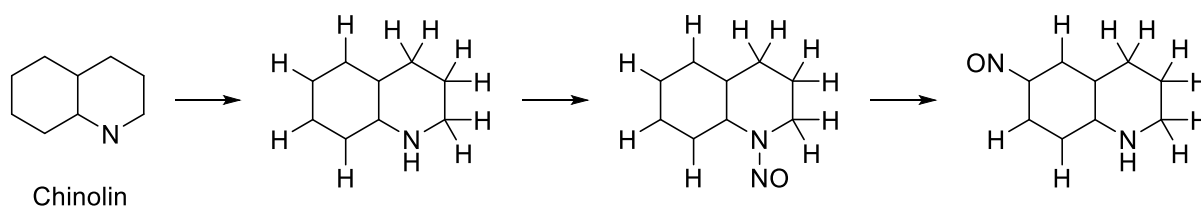


Abb. 63: Fischer-Hepp-Umlagerung von *N*-Nitroso-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

In Abb. 63 ist offengelassen, welche Vorstellung Bamberger von der Natur der vierten Valenzen der C-Atome benzoider Ringe entwickelte. Er schloss Strukturvorschläge, die das Naphthalin mit zwei unterschiedlichen Ringen beschrieben (Abb. 64) aus; neben anderen Argumenten deshalb, weil von Naphthalin nur zwei isomere Monosubstitutionsprodukte bekannt sind.

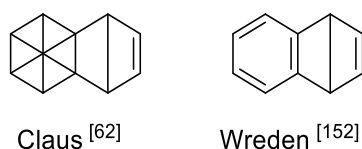


Abb. 64: Naphthalin nach Claus und Wreden.

In beiden Strukturen der Abb. 64 wäre nach dem Verständnis der Urheber dieser Formeln der links gezeichnete Ring der benzolähnliche. Claus erklärt Additionen am Benzolkern durch Aufbrechen der Parabindungen (S. 32). Auf seine Naphthalinformel übertragen, müsste dann die in Abb. 65 wiedergegebene Reaktionsfolge die Hydrierung beschreiben.

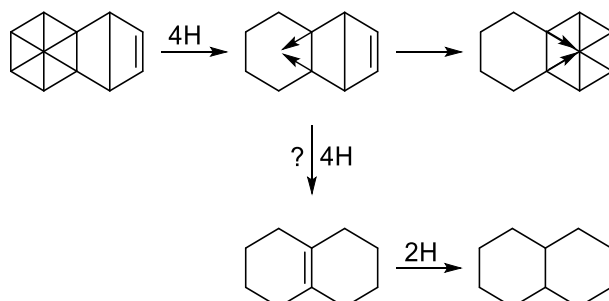


Abb. 65: Hydrierung des Claus-Naphthalins.

Bamberger kritisiert an dieser Vorstellung, dass dann der *präexistierende* Benzolkern Opfer der Hydrierung werden würde, weil in Folge der H-Aufnahme disponibel gewordene Valenzen (mit Pfeilspitzen gekennzeichnet) sich absättigen, in dem sie Valenzen des unberührten Rings anziehen und dieser damit zum Benzolkern wird. Außerdem warf er die Frage auf, warum die

disponiblen Valenzen keine Doppelbindung bilden und damit auch der rechtsgezeichnete Ring der Hydrierung anheimfällt.

Mit ähnlichen Argumenten schloss Bamberger auch die Naphthalinformel von Wrede aus. Warum er auch die Graebe-Formel des Naphthalins (Abb. 62) für unvereinbar mit seinen Hydrierexperimenten hielt, können wir nicht nachvollziehen.

Bamberger fasste seine Erkenntnisse aus den Hydrierexperimenten wie folgt zusammen: *Die Wirkung der vierfachen Hydrierung in der Naphthalin-Gruppe besteht darin, daß das Reactionprodukt sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nicht hydrierte zum Träger der Benzolfunktion.*

Eine adäquate Naphthalinformel muss ferner erklären, dass Naphthalin eine symmetrische Struktur aufweist und dass beide Ringe im strengen Sinne keine Benzolsysteme sind. Als entschiedener Anhänger der zentrischen Benzolformel schlug Bamberger die *di-hexacentrische* Naphthalinformel der Abb. 66 (a) vor, die allerdings verlangt, dass die zentrale, den beiden Sechsringen gemeinsame Bindung geopfert werden muss.

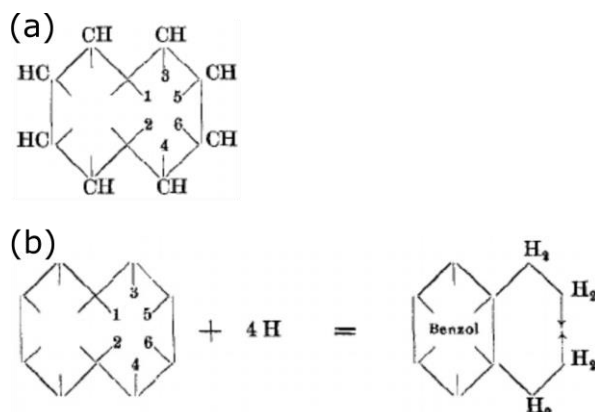


Abb. 66: (a) Bambergers Naphthalinformel ^[151]. (b) Übergang des Naphthalin- in ein Benzolsystem

De facto interpretiert Bamberger mit diesem Vorschlag das Naphthalin als Zehnring, *dessen nicht durch Radicale (z.B. H-Atome) gesättigten Valenzen in einem Zustand gegenseitiger Compensation sind....* Er betont, dass das *centrische Gebilde* weder ein Benzol- noch ein aliphatisches System sei und macht die Zusatzannahme, dass in ihm *potentielle* Valenzen, die in *aktuelle* übergehen, wenn Additionsprozesse stattfinden, enthalten sind. In Abb. 66 (b) ist gezeigt, wie die disponiblen Valenzen 1 und 2 in eine Bindung übergehen, nachdem in den Positionen 3-6 ein H-Atom aufgenommen wurde. Ähnlich interpretierte Bamberger die Bildung von 1,2- und 1,4-Naphthochinon durch Oxidation entsprechender Dihydroxynaphthalinen (Abb. 67 (a)). Dem Übergang des Naphthalintyps in den Benzoltyp bei Additionsreaktionen

steht der umgekehrte Vorgang bei Naphthalinsynthesen aus Benzolabkömmlingen gegenüber (Abb. 67 (b)).

Bamberger hat die experimentellen Abstufungen zwischen dem Naphthalin- und dem Benzolsystem scharfsinnig analysiert. Mit seiner dihexazentrischen Interpretation unter Weglassung der zentralen Bindung hat er jedoch eine unglückliche Wahl getroffen.

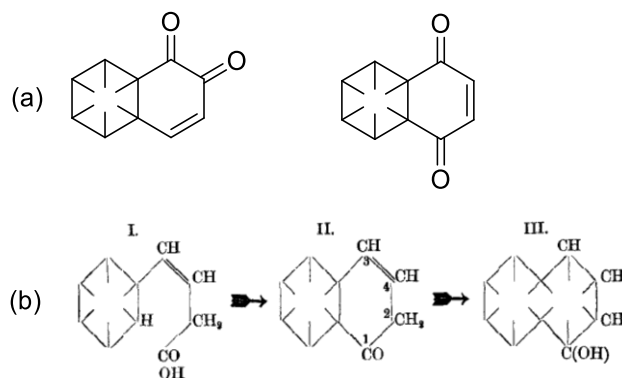


Abb. 67: 1,2- und 1,4-Naphthochinon nach Bamberger (a), Naphthalin-Synthese (b)

Bamberger sieht in seiner Auffassung des Naphthalins eine Bekräftigung der Interpretation des Benzolzustands durch Armstrong und Baeyer. Den besonderen Valenzzustand der *potentiellen Bindung* postuliert er als Träger der charakteristischen aromatischen Eigenschaften: *Nicht die Ringform des Kohlenstoffsystems, auch nicht die Gruppierungsart der Kohlenstoffverbindungen, sondern der besondere (potentielle) Zustand der Valenzen bedingt die aromatische Eigenthümlichkeit.*

Armstrong, auf dessen Theorie der zentrischen Benzolformel Bamberger aufbaute, formulierte das Naphthalin ohne Weglassung der zentralen Bindung (Abb. 68) ^[92]. Er verteilte die beiden freien Affinitäten an den beiden C-Atomen, die den Ringen gemeinsam sind, jeweils gleichmäßig auf beide Ringe (a). Das drückt aus, dass diesen zwar benzolähnlicher Charakter zukommt, welcher jedoch abgeschwächt in Erscheinung tritt. Armstrong erläuterte das in Abb. 68 (a) abgebildete Symbol mit folgenden Worten: *This symbol again involves the admission of the unusual conception that an affinity can act in two directions..., the two carbon atoms common to the two nuclei being represented as exerting an influence in both nuclei. In this case also the centric affinities are regarded as acting within a cycle composed, however, of 10 carbon-atoms; but no separation of the central carbon-atoms, such as Bamberger suggests, is supposed to have taken place.*

Armstrong war ein herausragender Theoretiker seiner Zeit, der mit erstaunlicher Weitsicht Theorien aufstellte, welche, ersetzt man *affinities* durch Elektronen, unseren heutigen Auffassungen sehr nahekommen (Abb. 68 (b)).

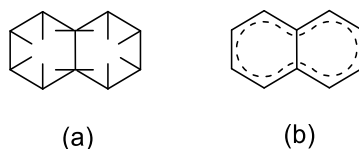


Abb. 68: Armstrongs Naphthalinformel

Robinson, der das aromatische Sextett durch einen Kreis innerhalb des Benzolsechsecks definierte, schlug den gleichen Weg wie Bamberger ein, als er für Naphthalin die in Abb. 69 wiedergegebene Formel vorschlug ^[114]. Das problematische Weglassen der zentralen Bindung umschrieb er wie folgt: *Naphthalene and anthracene will be represented by the following formulae (Abb. 69) in which the deletion of the central bonds is more apparent than real, because these attachments are by covalencies which involve the electrons of the sextets only.*

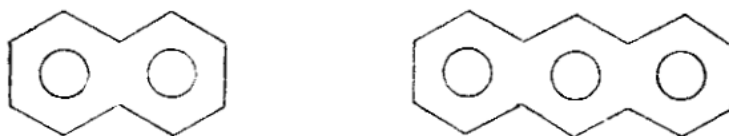


Abb. 69: Naphthalin und Anthracen nach Robinson

Die Formel Robinsons ist eine elektronentheoretische Version derjenigen Bambergers und die Argumentation bezüglich der geopfertenen zentralen Bindung erinnert deutlich an Bambergers Begriff der *potentiellen Bindung*. Robinson, dessen Zitierpraxis auffällig ist, nimmt darauf allerdings keinen Bezug.

Von einer anderen Richtung kommend, beschrieb von Auwers das Naphthalin im Prinzip auf die gleiche Weise wie Armstrong. Die Messung der Molrefraktion, Moldispersion und der Brechungsindices von Naphthalin und einer Vielzahl substituierter Naphthaline zeigte, dass die ermittelten Exaltationen im Vergleich zur Benzolreihe wesentlich größer ausfielen ^[153]. Daraus folgt ein erhöhter Doppelbindungscharakter oder, mit anderen Worten, ein weniger ausgeprägter Valenzausgleich im Naphthalin. Dies steht im Einklang mit dem deutlich reaktiveren chemischen Verhalten, wie es u. a. von Bamberger analysiert wurde.

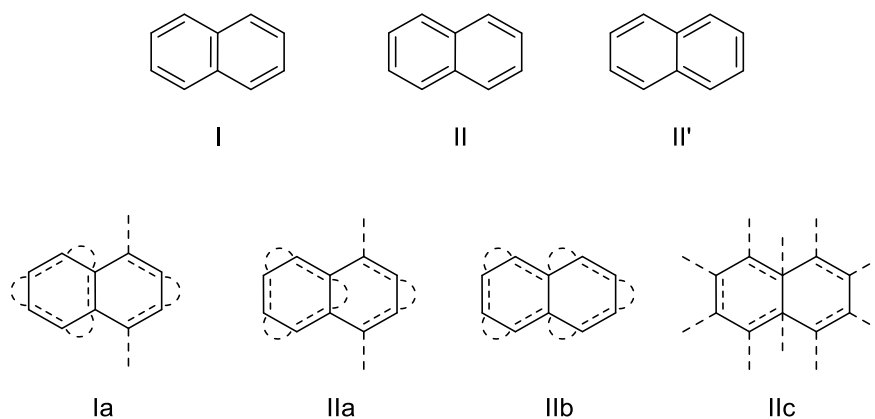


Abb. 70: Naphthalinformeln nach von Auwers

Ausgehend von der alten Erlenmeyer-Graebe-Formel **I** und der Formel **II** erklärte von Auwers den Unterschied im *aromatischen* Charakter des Naphthalins im Vergleich zum Benzol mit folgender Theorie. Die Erlenmeyer-Formel **I** fasste er so auf, dass im Sinne der Thiele'schen Partialvalenztheorie ein Benzolkern vom Valenzausgleich profitiert, während im zweiten Partialvalenzen übrigbleiben (**Ia**) (Abb. 70). Wird das gleiche auf Formel **II** angewandt, so erhält man ebenfalls einen Ring mit Valenzausgleich und einen mit Restvalenzen. Damit repräsentieren beide Formeln einen *echten* Benzolkern in der einen Hälfte und ein konjugiertes olefinisches System in der anderen. Der Unterschied zwischen **Ia** und **IIa** verschwindet, wenn man die Oszillationshypothese Kekulé's auf das Naphthalin überträgt. Um zum Ausdruck zu bringen, dass Naphthalin ein *einheitliches* System darstellt, schlug von Auwers als weitere Formelrepräsentationen **IIb** und **IIc** vor. Retrospektiv könnte man hinzufügen, dass mit der Oszillationshypothese auch die Formeln **II** und **II'** ineinander überführbar sind, so dass am Ende eine dynamische Beschreibung des Naphthalins mit Hilfe der Formeln **I**, **II** und **II'** vorliegt. Damit verwendet von Auwers dieselben drei Naphthalin-Strukturen, die später (Abb. 72) in der Valence-Bond-Methode den Hauptbeitrag ausmachen. Die Auswertung von Dipolmomentmessungen einer Serie von mono- und disubstituierten Naphthalinen unterstützt die oben vorgestellten Strukturvorstellungen ^[154].

Wie in Abschnitt 3.2.1 besprochen, spielte die Prismenformel als Wiedergabe der Benzolkonstitution einige Jahrzehnte eine gewisse Rolle. Die Herleitung von Formeln für Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen, die mit dem Kekulé'schen Sechseck einfach zu bewerkstelligen ist, führt auf der Basis der Prismenformel zu komplizierten Gebilden ^[26, 155] (Abb. 71), die später von Ingold als *exceedingly awkward* (= übermäßig plump) klassifiziert wurden ^[156]. Die problematischen Strukturen, die das Ladenburg-Benzol für Naphthalin und andere mehrkernige Aromaten nach sich zieht, waren von Anfang an ein schwerwiegendes Argument gegen die Prismenformel.

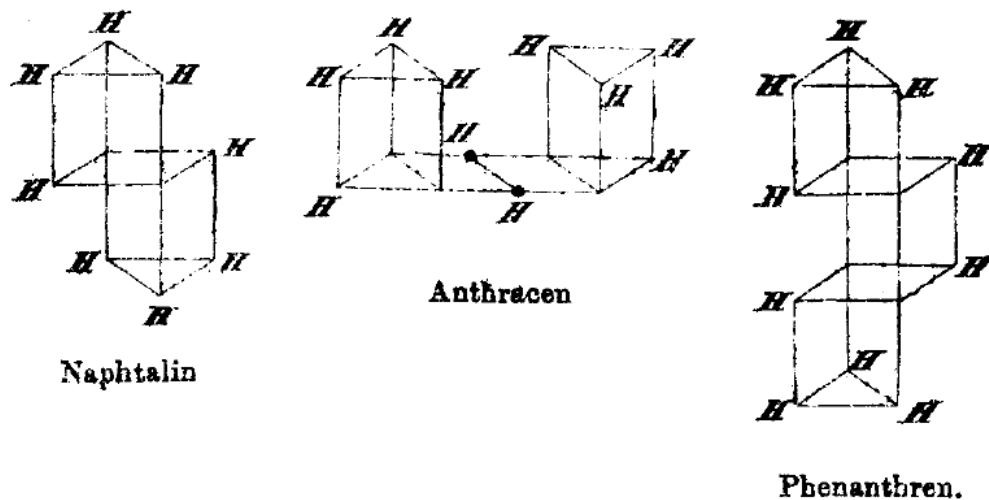


Abb. 71: Formeln für Naphthalin, Anthracen und Phenanthren bei Zugrundelegung der Prismenformel; Ladenburg ^[26].

Die Anwendung der Valence-Bond-Methode auf das Naphthalin ist wesentlich aufwändiger als beim Benzol, da die Anzahl kanonischer Strukturen von 5 auf 42 ansteigt ^[119, 157]. Die Linearkombinationen der drei zeichenbaren Kekulé-artigen Grenzstrukturen (Abb. 72) und Lösung der Wellengleichung ergibt eine Stabilisierungsenergie von $1,3703\alpha$. Bezieht man die 39 weiteren, energiereicheren Grenzstrukturen, die in der Pauling'schen Terminologie als *excited structures* bezeichnet werden, mit ein, so beträgt die Resonanzenergie $2,01533\alpha$; d.h. 32% der Stabilisierung entfallen auf die sog. *excited structures*.

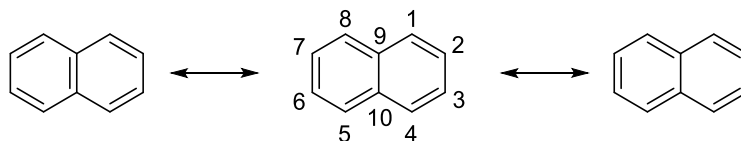


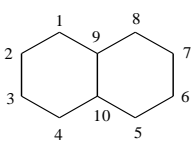
Abb. 72: Kekulé-Grenzstrukturen des Naphthalins.

Die Erlenmeyer-Graebe- und die Wreden-Formel gehen in der VB-Methode als kanonische Strukturen ein.

Zur Anwendung des HMO-Verfahrens auf das Naphthalin s. ref. ^[158].

Während im Benzol der Bindungslängenausgleich perfekt ist, weist das Naphthalin eine gewisse Bindungsalternanz auf (Partielle Bindungsfixierung) ^[159]. Tabelle 1 zeigt die im Vergleich zum Benzol deutliche Abschwächung des Ausgleichs der Bindungslängen. Die Zusammenstellung enthält sowohl Daten aus der Kristallstrukturanalyse wie auch theoretisch berechnete Werte für das freie Molekül.

Tabelle 1: Bindungslängen im Naphthalin

	Bindungslänge [Å]			
	Kristallstruktur		Berechnet	
	[159(a)]	[159(b)]	[159(b)]	[159(c)]
1,2	1,364	1,368	1,3770	1,389
1,9	1,421	1,424	1,4219	1,427
2,3	1,415	1,407	1,4173	1,423
9,10	1,418	1,420	1,4339	1,441

Am kürzesten sind mit einer π -Bindungsordnung von 0,70 die Bindungen 1,2, 3,4, 5,6, 7,8. Sie weisen in jeweils zwei Kekulé-Strukturen eine Doppelbindung auf. Alle anderen Bindungen haben in nur einer Kekulé-Struktur eine Doppelbindung (π -Bindungsordnung ca. 0,50).

6.2 Anthracen und Phenanthren

Graebe und Liebermann stellten 1870 zwei Formeln für das Anthracen zur Diskussion und gaben **I**, wegen der größeren Nähe zu Kekulé's Benzolformel, den Vorzug. Die Formelvorschläge leiteten sie aus der Bildung von Anthracen beim Erhitzen von Benzylchlorid in Gegenwart von Wasser auf 180 °C ab^[160]. Anthracen bildet sich auch beim Durchleiten von Phenyl-(2-methylphenyl)-methan durch ein rotglühendes Eisenrohr in Folge Dehydrierung^[161], wobei diese Bildungsweise eindeutig für eine lineare Anordnung der drei Ringe (**II**) spricht (Abb. 73). Formel **II** entspricht aus heutiger Sicht einer der neun Dewar-artigen Grenzstrukturen des Anthracens.

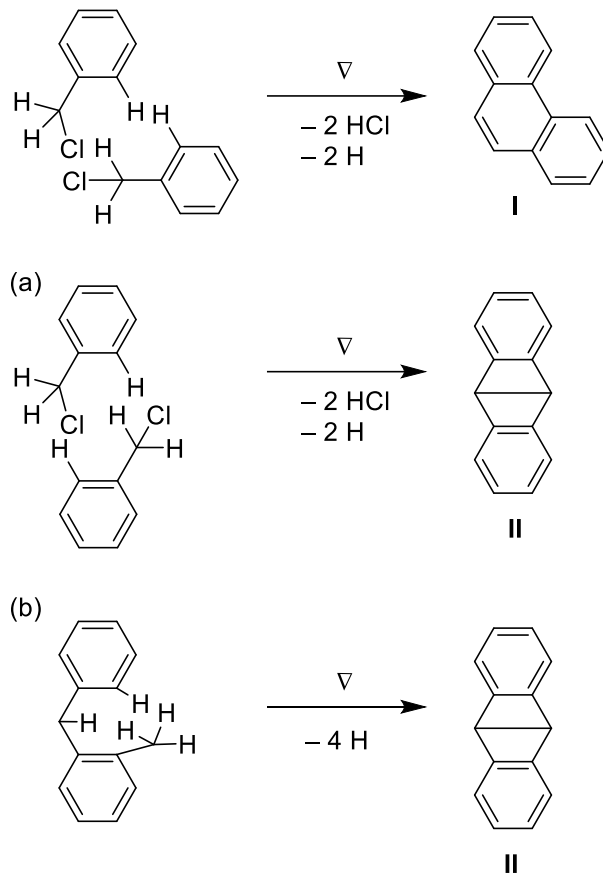


Abb. 73: Bildungsweisen des Anthracens. Richtige Struktur entspricht Formel II. Die zunächst erwogene Struktur I repräsentiert das später entdeckte und aufgeklärte Phenanthren.

Der Kohlenwasserstoff, dem tatsächlich Struktur I zukommt wurde 1872 von Fittig und Ostermayer aus dem Steinkohlenteer isoliert. Seine Strukturzuordnung beruhte auf der Oxidation zu Phenanthrenchinon und Diphensäure (Biphenyl-1,1'-dicarbonsäure) ^[162], (Abb. 74). Mit der Bezeichnung Phenanthren sollte seine Nähe zu Biphenyl und Anthracen ausgedrückt werden. Nach der Entdeckung und strukturellen Aufklärung des Phenanthrens revidierte Graebe seine Anthracenformel ^[163b].

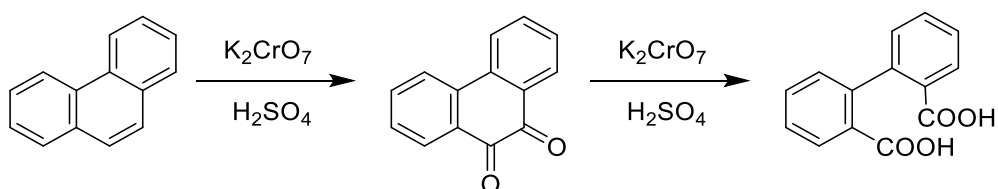


Abb. 74: Oxidation des Phenanthrens.

Zuvor kam es jedoch zu einer hitzigen Auseinandersetzung zwischen Glaser und Graebe einerseits und Fittig andererseits über die Priorität der Entdeckung des Phenanthrens. Der BASF-Chemiker Glaser, der später bis zum Aufsichtsratsvorsitzenden aufstieg, hatte Graebe einen von ihm im Steinkohlenteer aufgefundenen Kohlenwasserstoff zur näheren

Untersuchung überlassen. Graebe publizierte seine Ergebnisse 1872 ohne einen Strukturvorschlag zu unterbreiten ($C_{14}H_{10}$, Smp. $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $340\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[163a]. Fittig gab im August 1872 auf der Leipziger Naturforscherversammlung einen Vortrag über einen neuen Kohlenwasserstoff, der ebenfalls in einer Teerfraktion gefunden wurde und den er zunächst für ein Phenylnaphthalin ($C_{16}H_{12}$) hielt. Er sah sich nach Graebes Veröffentlichung veranlasst seine Untersuchungen vorzeitig zu publizieren^[162a] (Smp. $97\text{--}99\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). In der Arbeit erhob er zugleich schwere Vorwürfe in Richtung Glasers: ... *aber da es Hr. Glaser, welcher bei diesem Vortrag anwesend war, für gut befunden hat, unseren Kohlenwasserstoff seit dem nochmals zu entdecken und Herrn Graebe,....*

Graebe^[167] und Glaser^[165] sahen sich der *Beschuldigung des wissenschaftlichen Diebstahls* ausgesetzt und reagierten heftig. Unter Berufung auf unterschiedliche Angaben zum Schmelz- und Siedepunkt und der Summenformel im Leipziger Vortrag versicherten sie, dass sie davon ausgehen mussten, dass Fittig und Ostermayer mit einer anderen Teerfraktion gearbeitet hatten.

Bamberger formulierte Anthracen und Phenanthren als *tri-hexacentrische* Systeme, ähnlich wie wir es schon beim *di-hexacentrischen* Naphthalin gesehen haben (Abb. 66). In Armstrongs Version der zentrischen Formel besitzt Anthracen nur einen zentrischen Benzolkern während das Anthrachinon zwei zentrische Kerne aufweist^[92] (Abb. 75).

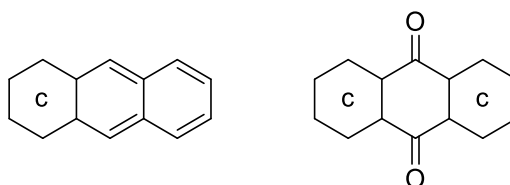


Abb. 75: Anthracen und Anthrachinon; c bedeutet *centric* und steht für den Zusammenschluss von sechs nach innen gerichteten Valenzen; vgl. die Auffassung von Benzol als *double ring*.

Beim Anthracen und Phenanthren steigt die Anzahl der kanonischen Strukturen sprunghaft an^[157]. Zum Verständnis der Geometrie, der $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten und anderer Eigenschaften genügt jedoch die Betrachtung der Kekulé-artigen Grenzstrukturen (Abb. 76).

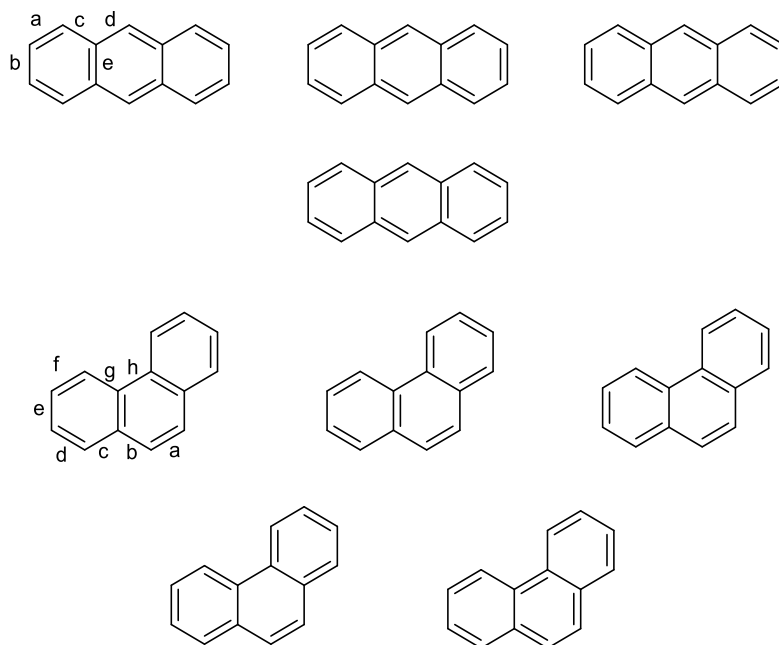


Abb. 76: Kekulé-artige Grenzstrukturen von Anthracen und Phenanthren.

Die kürzeste Bindung im Anthracen ist a für die in drei Strukturen eine Doppelbindung steht (1,385 Å). Die Bindung d tritt in zwei Grenzstrukturen als Doppelbindung auf (1,410 Å) und die Bindungen b, c, und e nur einmal (1,430 Å, 1,434 Å, 1,451 Å). Dies drückt sich in entsprechend abgestuften berechneten Bindungslängen aus ^[159c]. Im Fall des Phenanthrens bilden fünf Kekulé-Strukturen den Hauptbeitrag zum Grundzustand. Davon weisen in Übereinstimmung mit dem kürzesten Abstand von 1,374 Å vier eine Doppelbindung für Bindung a auf. Die Bindungen d und f haben jeweils in drei Grenzstrukturen Doppelbindungscharakter, was sich in den Abständen 1,392 und 1,394 Å ausdrückt. Die Bindungen c, e und g sind 1,422, 1,416 und 1,423 Å lang. Hier treten in zwei der fünf Grenzstrukturen Doppelbindungen auf. Die längsten Bindungen sind mit 1,439 und 1,459 Å die Bindungen b und h, die nur in einer Kekulé-Struktur als Doppelbindungen auftreten.

6.3 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Clars Aromatische π -Sextett-Regel.

Von den vielen Möglichkeiten Benzolringe zu höher kondensierten Aromaten zusammenzufügen ^[166, 167], sollen hier im Wesentlichen die Acene, Phenacene, Helicene und Circulene erwähnt werden.

Führt man ausgehend vom Anthracen die lineare Anellierung von Benzolringen fort, so gelangt man zur Klasse der Acene. Damit verwandt sind die Phenacene, die aus dem angular kondensierten Phenanthren hergeleitet werden können, in dem weitere Benzolringe so angefügt werden, dass eine zick-zack-Anordnung entsteht. Unter Helicenen versteht man

polycyclische Aromaten, in denen ausgehend von Phenanthren weitere Benzolringe so angulär ankondensiert sind, dass jeder hinzukommende Ring nach innen orientiert ist. Beim Hexahelicen stoßen die beiden endständigen Ringe zusammen, so dass die Struktur in eine helicale Anordnung ausweichen muss, was zu einem Molekül mit axialer Chiralität führt ^[168]. Die Enantiomerentrennung gelang Newman und Lednicher über einen diastereomeren charge-transfer-Komplex. In den Circulenen ist ein zentrales Polygon vollständig von kondensierten Benzolringen eingehüllt. Zwei typische Vertreter sind das Coronen und das Kekulen (Abb. 77).

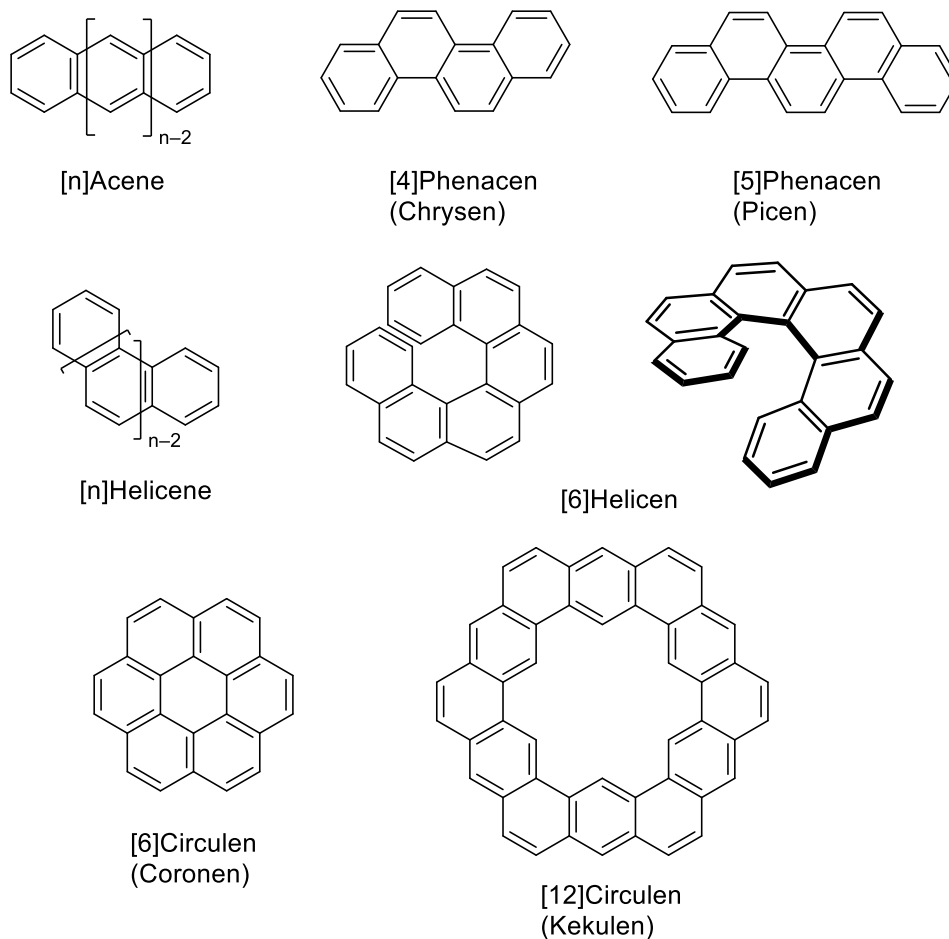


Abb. 77: Acene, Phenacene, Helicene und Circulene; n = Anzahl der Sechsringe.

Im Jahr 1972 formulierte Clar sein Konzept des Aromatischen Sextetts ^[115a], welches für die qualitative Bewertung des aromatischen Charakters kondensierter Ringsysteme von großem Nutzen ist ^[115b]. Das aromatische π -Sextett ist definiert als sechs π -Elektronen in einem Ring, der von seiner Umgebung durch formale Einfachbindungen getrennt ist. In polycyclischen Aromaten kommen vier Typen von Ringen vor:

- 1) Ringe mit aromatischem π -Sextett
- 2) Ringe mit *migrating sextets*
- 3) Leere Ringe (*empty rings*)

4) Ringe mit lokalisierten Doppelbindungen.

Daraus lassen sich drei Typen benzoider Kohlenwasserstoffen ableiten (Abb. 78):

- 1) Aromaten mit π -Sextetts und leeren Ringen (z.B. Triphenylen); diese werden als *fully benzenoid* bezeichnet.
- 2) Aromaten, die Ringe mit π -Sextetts und Ringe mit einer Doppelbindung aufweisen; z.B. Phenanthren.
- 3) Aromaten, für die verschiedene Strukturen mit einem Sextett-Ring und Ringe mit zwei Doppelbindungen existieren; z.B. Anthracen.

Aromaten, die mit einer Clar-Struktur zu beschreiben sind, in der nur π -Sextetts- und leere Ringe vorkommen (*fully benzenoid*) wie Triphenylen sind besonders stabil. Mit neuen Synthese-Strategien hat die Arbeitsgruppe Müllen immer ausgedehntere, vollständig benzoide Aromaten synthetisiert [170].

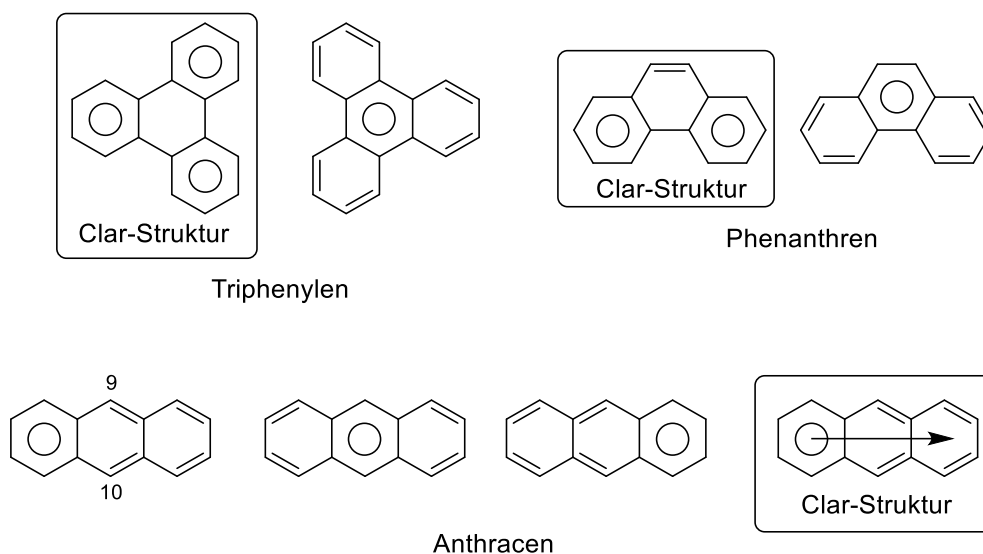


Abb. 78: Sextett-Strukturen von Triphenylen, Phenanthren und Anthracen.

Im Fall des Triphenylens und Phenanthrens ist jeweils die Struktur mit den meisten π -Sextett-Inseln die sog. Clar-Struktur. Diese leistet den größten Beitrag zum Grundzustand und kann alleine zur näherungsweisen Beschreibung herangezogen werden. Beim Anthracen können drei Strukturen gezeichnet werden, in denen jeweils einer der drei Ringe ein Sextett aufweist. Hier müssen alle drei Strukturen für die Beschreibung des Grundzustands berücksichtigt werden. Man spricht von einem *migrating sextet*. Die um 5 kcal/mol größere thermodynamische Stabilität des Phenanthrens im Vergleich zum Anthracen korreliert mit zwei Sextetts im Phenanthren und einem *migrating sextet* im Anthracen. Ein weiteres Beispiel ist das Isomerenpaar Picen und Pentacen. Das Picen, mit drei aromatischen Sextetts ist wesentlich stabiler und weniger reaktiv als das Pentacen mit einem *migrating sextet*.

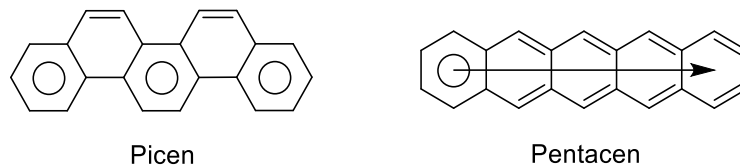


Abb. 79: Vergleich der isomeren Aromaten Picen und Pentacen

Die zunehmende Reaktivität und die Abnahme der Stabilität der höheren Acene erklären sich mit der steigenden Anzahl nicht-aromatischer Ringe. Lange Zeit war es nicht möglich, synthetisch über das Heptacen hinaus zu kommen ^[167]. Octacen und Nonacen konnten erst mit Hilfe der Matrixisolierungstechnik und photochemischer Eliminierungsreaktionen im letzten Reaktionsschritt erhalten werden ^[169].

Als Vertreter der Circulene soll an dieser Stelle das Kekulen besprochen werden, dessen Name von Staab 1965, dem Jubiläumsjahr der Kekulé-Formel, geprägt wurde. Es repräsentiert ein cyclisches Konjugationssystem mit D_{6h} -Symmetrie, wird als Superbenzol angesprochen und wirft die Frage auf, ob in ihm benzoide oder annulenoide Aromatizität vorherrscht. Die Klärung dieser Frage wurde möglich, nachdem 1978 Diederich und Staab eine effektive Synthese dieses Kohlenwasserstoffs fanden ^[171]. Trotz der extremen Schwerlöslichkeit konnte das ¹H-NMR-Spektrum des Kekulens bestimmt werden. Es zeigt drei Signale bei $\delta = 7,94$; $8,37$ und $10,45$ ppm im Verhältnis 2:1:1.

In Abb. 80 wird das Kekulen, für das 200 zeichenbare Kekulé-Strukturen möglich sind, mit einer Clar-Struktur **A** und einer Grenzstruktur **B**, die man sich aus einem [30]Annulen (äußerer Perimeter) und einem [18]Annulen (innerer Perimeter) zusammengesetzt denken kann, beschrieben. Das ¹H-NMR-Spektrum weist kein besonders abgeschirmtes Signal auf, wie es für die inneren Protonen H_i bei Dominanz eines annulenoide Ringstroms zu erwarten wäre und spricht somit dafür, dass die Clar-Struktur am besten geeignet ist, die Konjugationsverhältnisse im Kekulen zu beschreiben. Der Peak bei $7,94$ ppm wird den 12 ortho-Protonen H_o und der Peak bei $8,37$ ppm den sechs externen para-Protonen H_p zugeordnet. Die inneren Protonen H_i zeigen bei $10,45$ ppm Resonanz.

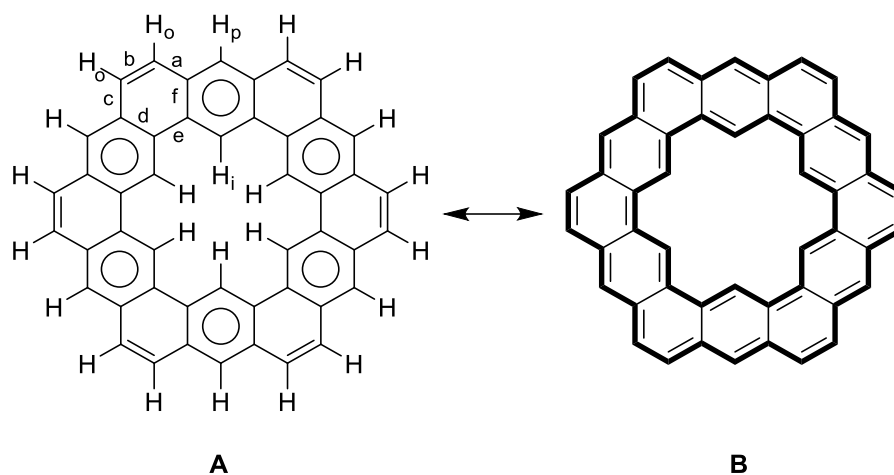


Abb. 80: Kekulen, **A** benzoider versus **B** annuloider Aromat. In Grenzstruktur **B** sind der äußere und innere Perimeter, die einem [30]- und einem [18]Annulen entsprechen, fett hervorgehoben.

Neben anderen spektroskopischen Eigenschaften unterstreicht die Röntgenstrukturanalyse den benzoiden Charakter des Kekulens ^[172]. Die in der Clar-Struktur **A** mit einem aromatischen Sextett versehenen Ringe zeigen einen deutlichen Bindungslängenausgleich. Die Abstände liegen zwischen 1,39 und 1,43 Å, wobei die etwas längeren Bindungen gemeinsame Bindungen (d, f) mit den Nachbarringen sind. Die formalen Einfachbindungen der Clar-Struktur sind mit 1,45 Å (a, c) bzw. 1,46 Å (f) deutlich länger. Die Bindung b entspricht mit 1,35 Å einer normalen Doppelbindung. Die beträchtliche Bindungslokalisation lässt sich mit der Clar-Struktur gut beschreiben.

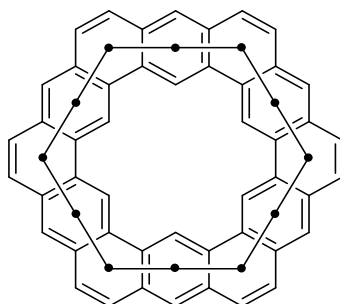


Abb. 81: Kekulen als Superbenzol.

Verbindet man im Kekulen die Mittelpunkte der Sechsringe mit Geraden, so erhält man einen Superring bestehend aus benzoiden Ringen (Abb. 81). Groszlowsky *et al.* ^[173] folgern aus *ab-initio*-Rechnungen, dass das Kekulen-Molekül nicht nur durch die Konjugation innerhalb der benzoiden Ringe stabilisiert wird, sondern auch durch die Superkonjugation innerhalb des Superrings der Benzolringe (32,9 kcal/mol bzw. 25,4 kcal/mol je nach Methode). Sie sprechen daher das Kekulen als Superaromaten an. Im Gegensatz dazu berechnen Aihara ^[174] und Schleyer ^[175] die Extrastabilisierungs-Energie aufgrund der Superkonjugation als sehr gering und sehen daher im Kekulen ein benzoides und kein superaromatisches Molekül, das in

Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden mit der D_{6h} -Struktur **A** beschrieben werden kann.

Vierzig Jahre nach der erstmaligen Synthese und Charakterisierung des Kekulens durch Staab und Diederich wurde diese einmalige Verbindung kürzlich erneut experimentell und theoretisch untersucht ^[176]. Theoretische Rechnungen für das Molekül im Vakuum und auf der Cu [111]-Oberfläche bestätigen die Clar-Struktur mit der maximal möglichen Anzahl isolierter π -Sextette als beste Beschreibung. Da die H-Atome, die in die innere Kavität zeigen, einer sterischen Hinderung ausgesetzt sind, die eine geringe Störung der Planarität zur Folge hat, besitzt das Molekül statt der zuvor angenommenen D_{6h} - eine D_{3d} -Symmetrie.

Die Verwendung der Sextettsymbolik sollte nicht ohne Sorgfalt erfolgen. So ist etwa die oft anzutreffende Schreibweise **I** für Naphthalin, mit der vermutlich ausgedrückt werden soll, dass beide Sechsringe völlig gleichwertig sind, fehlerhaft, da sie ein 12 π -System vortäuscht. Für den nicht-benzoiden Aromaten Azulen wird häufig – selbst in renommierten Lehrbüchern ^[177] – eine dipolare Grenzstruktur formuliert, die das Molekül als Zusammenschluss eines Cyclopentadienid-Anions und eines Tropylium-Ions auffasst (**II**). Tatsächlich lassen die 10 π -Elektronen jedoch nur dipolare Grenzstrukturen zu, in denen entweder dem Fünfring oder dem Siebenring ein Sextett zukommt. Die verbleibenden vier π -Elektronen und die entgegengesetzte Ladung sind im jeweils anderen Ring delokalisiert. Die Größe des Dipolmoments (0,8 D ^[178]) und die Länge der zentralen Bindung (1,50 Å ^[179]) zeigen, dass die π -Elektronen im Wesentlichen peripher delokalisiert sind und die dipolaren Grenzstrukturen nur einen geringen Beitrag leisten.

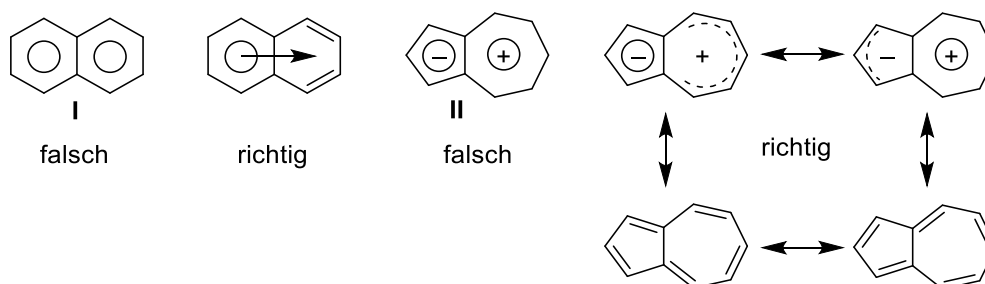


Abb. 82: Richtige und falsche Schreibweise für Naphthalin und Azulen

Baker schlug vor, Robinsons Beschreibung des Naphthalins in der Weise zu modifizieren, dass er die Formel mit zwei Sextetts (Abb. 69, S. 94), die unter Aufgabe der zentralen Bindung erreicht wird, durch Formel **I** ersetzte ^[180]. *As however, there are in naphthalene only 10 π electrons or 5 to each ring, it now becomes necessary to modify the meaning of the symbol, in that it must in all cases represent a sextet of π electrons which in part may be shared with an adjacent sextet of π electrons...* Diese Sichtweise entspricht Armstrongs Interpretation der

Bindungsverhältnisse im Naphthalin. Armstrong verwendete allerdings eine eindeutige, keine Fehlinterpretation verursachende Symbolik (Abb. 68 (a), S. 93).

7 Anhang

7.1 Das Kekulé-Denkmal in Bonn (Titelseite)

Im Jahre 1903, sieben Jahre nach Kekulés Tod, wurde vor dem alten Chemischen Institut eine drei Meter hohe Bronzestatue des großen Chemikers errichtet. Der Entwurf stammt von dem Bildhauer Ernst Everding. Das Denkmal ist flankiert von zwei Sphinx-Figuren, welche die noch ungelösten Rätsel der jungen Wissenschaft Chemie symbolisieren. Im Sockel eingelassen, befindet sich ein aus Diorit gefertigtes Relief (Abb. 3 (f)), das eine jugendliche, weibliche Schönheit zeigt, die zwei Industriearbeitern ein Benzol-Sechseck überreicht. Damit soll die Bedeutung von Kekulés Grundlagenforschung zur Benzolstruktur für die in wesentlichen Teilen auf Benzol und anderen Aromaten aufbauende Chemische Industrie hervorgehoben werden. Es würde allerdings zu weit führen, dieses Relief so zu interpretieren, in Kekulé den Vater der industriellen Aromatenchemie zu sehen. Dieser Verdienst ist eher A. W. Hofmann und seinen Schülern zuzuschreiben; z.B. ref. ^[4]. Die Abschiedsvorlesung A. W. Hofmanns (1865) in der Royal Institution, London war dem Thema Anilinfarben gewidmet. Kekulé war Theoretiker und seine experimentelle Arbeit war darauf ausgerichtet, seine strukturtheoretischen Ansichten zu untermauern und zielte nicht auf praktische Anwendungen ab.

Abb. Titelseite: GdCh und Universität Bonn, Historische Stätten der Chemie, Friedrich August Kekulé und das „Alte Chemische Institut“ in Bonn; 2014, S. 13

7.2 Bicarbutet of Hydrogen. Faradays Entdeckung des Benzols (Kap. 2)

Die bewundernswerte Leistung, die Faraday mit der Entdeckung des Benzols vollbrachte, verdient es, eine kurze Zusammenfassung der Vorgehensweise und der historischen Hintergründe zu geben. Wir stützen uns dabei außer auf die Originalarbeit ^[1] auf die Eröffnungsrede von A.W. Hofmann auf dem *Benzolfest* ^[13, S. 1259] und die Nacharbeitung der Benzolentdeckung von R. Kaiser ^[2a].

In London besaß Gordon ein Patent für *portable gas*, das durch Pyrolyse (ca. 600 °C) von Walöl gewonnen wurde. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden in Druckbehälter gepresst, wobei in der Literatur Uneinigkeit besteht, ob es sich dabei um *eiserne Cylinder* ^[13] oder *kupferne Druckbehälter* ^[2a] gehandelt hatte. Diese wurden an die Verbrauchsstellen transportiert und angeschlossen (Londoner Straßenlaternen und Häuser wohlhabender Bürger). Das *portable gas* Gordons setzte sich durch, da es dem Kohlegas an Leuchtkraft überlegen war.

Gordon hatte allerdings ein Problem. Die Leuchtkraft seines Gases ließ mit der Dauer der Lagerung nach, weil ca. ein Viertel des Gasvolumens sich als Öl abschied und offensichtlich diese Bestandteile für die Leuchtqualität wichtig waren. Ein Angestellter Gordons war Faradays Bruder Robert und über diesen kontaktierte er den besten Experimentator der damaligen Zeit, Michael Faraday.

Faraday arbeitete das Ölkondensat durch unzählige Destillationsschritte auf und unterwarf die eng geschnittenen Fraktionen erneut der Destillation und so fort. Dabei fiel eine Fraktion an, die konstant bei 186 °F = 85,3 °C übergang. Dann bestimmte er den Erstarrungspunkt durch wiederholtes Isolieren von Kristallen in der Kälte (< -18 °C) und erhielt so ein bei 42 °F = 5,5 °C schmelzendes Produkt, das er nach Elementaranalyse als *bicarburet of hydrogen* bezeichnete. Der Name kam zustande, weil 1825 für Kohlenstoff als *proportional* noch 6 angenommen wurde, so dass ein Verhältnis C:H = 2:1 berechnet wurde.

In der Nacharbeitung durch den BASF-Chemiker Kaiser wurde das Kohlenwassertoff-Kondensat mit den modernsten Methoden der 1960-er Jahre analysiert (GC mit Dünnschichtkapillare hoher Trennleistung, GC-MS-Kopplung und on-line computergestützte Datenverarbeitung) und aus mindestens 340 Komponenten oberhalb 100 ppm bestehend erkannt. Die Hauptkomponente Benzol (Faradays *bicarburet of hydrogen*) machte 17% aus, gefolgt von 1-Hexen mit 12,3%. Die Abweichung beim Siedepunkt im Vergleich zum heutigen Tabellenwert (85,3 °C vs. 80,1 °C) – während die Schmelzpunkte übereinstimmen (5,5 °C vs. 5,53 °C) – erklärt Kaiser mit typischen Eichfehlern damaliger Thermometer im 100 °C Bereich.

A.W. Hofmann war von 1845 an als Professor an der Royal School of Mines in London tätig und gründete das Royal College of Chemistry, das er nach zwanzigjähriger Tätigkeit in London 1865 verließ, um an der Berliner Universität die Nachfolge Mitscherlichs anzutreten. In seiner Rede aus Anlass des *Benzolfests* ging er auch auf die Entdeckung des Benzols durch Faraday ein. In seiner Londoner Zeit entwickelte Hofmann eine große Zuneigung zu Faraday und besuchte regelmäßig dessen Vorlesungen. *Obwohl selber mit einem chemischen Lehramt betraut, sei er Faraday Jahre lang zu Füßen gesessen.* Bei seinem Abschied von Faraday überreichte dieser ihm eine Ampulle. Aus der Erinnerung zitiert Hofmann Faraday mit den Worten: *Sie enthält das erste Specimen von Benzol, welches ich ... aus dem comprimierten Leuchtgas gewonnen habe. Damit nichts durch Verdampfen verloren gehe, ist die Flüssigkeit in eine Röhre eingeschmolzen.* Weiter berichtete Hofmann: *Die Röhre trägt, mit einem Diamantgriffel von Faraday's Hand geschrieben, die Aufschrift Bicarburetted Hydrogen.* Leider ist es uns nicht gelungen herauszufinden, ob das Röhrchen mit ca. 3 g Benzol als Inhalt, das Hofmann während seiner Ansprache präsentierte, noch existiert. Auch die Chemiehistorikerin Gisela Boeck, Universität Rostock, an die wir uns hilfeschend wanden und die wiederum ihren amerikanischen Kollegen A. I. Rocke und den langjährigen Direktor der Royal Institution

um Auskunft bat, recherchierte bislang vergeblich zum weiteren Schicksal dieser Probe. Wir dürfen aber annehmen, dass es einem analogen Exponat im Faraday Museum der Royal Institution, London entspricht. Eine Genehmigung zur Wiedergabe der Abbildung konnte uns die Royal Institution nicht erteilen, da die Bildrechte bei der Agentur liegen, die die Bildergalerie des Faraday-Museums erstellt hat. Interessierte Leser verweisen wir daher auf:

<https://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-benzene>

Hofmann führte in seiner Ansprache weiter aus, dass 1825, als Faraday seine Entdeckung publizierte, niemand ahnen konnte, welche außergewöhnliche Karriere dem *Zweifachkohlenwasserstoff* beschieden sein würde, denn *obwohl dem Leuchtgas entstammend, war seine Herkunft dunkel*. Mitscherlichs Synthese aus Benzoesäure ^[3] und Kekulé's Benzoltheorie ^[6, 22] ließen die Fachwelt allmählich erkennen, dass es sich um einen neuartigen molekularen Prototypen handeln musste. Erst ein Jahrzehnte langer Gelehrtenstreit, der bis ins 20. Jahrhundert andauerte, brachte langsam Licht ins strukturelle Dunkel.

7.3 Feiern zur Benzolentdeckung im Wandel der Zeit (Kap. 2)

In einem Artikel ^[2b] untersucht Jennifer Wilson den Einfluss des Zeitgeistes und der politischen Situation auf den Charakter der Jubiläumsveranstaltungen, in denen Faradays Entdeckung des Benzols eine Rolle spielten.

Bei dem Versuch Chinin aus Anilin zu synthetisieren entdeckte W.H. Perkin (1856) zufällig die Malvenfarbe Mauve (Mauvein). Da Anilin aus Benzol hergestellt wird, eröffnete diese Entdeckung eine gewinnbringende Verwendung des „Abfallprodukts“ Benzol, das reichlich im bei der Kohleverkokung anfallenden Teer enthalten ist ^[4]. Zur industriellen Produktion von Mauve gründete Perkin eine Fabrik und legte damit den Grundstein für die Teerfarbenindustrie.

Fünfzig Jahre später (1906) wurde Perkins Entdeckung in der Royal Institution, London gefeiert. Der Präsident der Chemical Society, R. Meldola, zog in seiner Eröffnungsrede eine direkte Linie von der Entdeckung des Benzols zur Mauvein-Synthese. Er präsentierte eine Ampulle mit von Faraday isoliertem Benzol und trug eine Mauvein-gefärbte Krawatte. In seiner Rede beklagte Meldola, dass die Teerfarbenindustrie, einst im Vereinigten Königreich begründet, in ihrem Ursprungsland seither einen stetigen Niedergang erfahren habe. Den Grund für die Problematik bei der Übertragung wissenschaftlicher Erkenntnis in die industrielle Produktion sah er in Mängeln im britischen Bildungswesen.

Die anwesende deutsche Delegation, hauptsächlich Industriechemiker angeführt von C. Duisberg, konnte dagegen von einem beispiellosen Aufstieg der Anilinfarben berichten und

taten dies mit einer triumphalen Attitüde. Duisberg forderte in seinem Redebeitrag die Vertreter der anderen Nationen auf, neidlos anzuerkennen, dass die Farbenproduktion inzwischen in deutschen Händen sei. Dieses unsensible, arrogante Auftreten kränkte die britischen Chemiker so sehr, dass viele, darunter H.E. Armstrong, den Vortragssaal verließen.

Wie konnte es zu diesem Vorfall kommen? Vielleicht muss man dies im Zusammenhang mit der politischen Stimmung im jungen Deutschen Reich sehen, das alles daran setzte politisch, militärisch und wirtschaftlich zu den längst etablierten europäischen Mächten aufzuschließen. Dies wurde von den anderen Nationen argwöhnisch beobachtet und schürte antideutsche Ressentiments, die schließlich mit dem 1. Weltkrieg kulminierten. Die Siegermächte wiesen Deutschland die alleinige Kriegsschuld zu, ein Urteil, das von der aktuellen Geschichtsforschung relativiert wird. Die Wissenskultur, die im 19. Jahrhundert keine nationalen Grenzen kannte, änderte sich angesichts der ersten europäischen Katastrophe des 20. Jahrhunderts dramatisch.

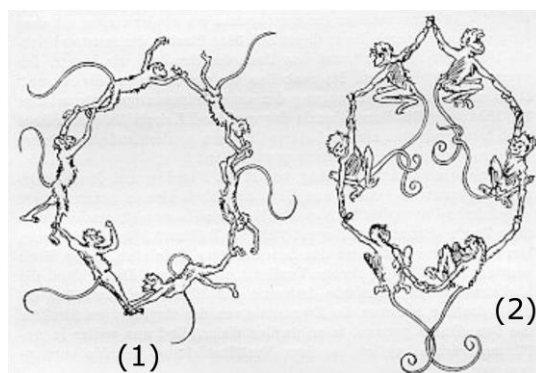
Armstrong, dessen Beitrag zur Benzoltheorie nicht hoch genug eingeschätzt werden kann, war mit Kekulé befreundet. Auf dem *Benzolfest* 1890 überbrachte er Kekulé in einer empathischen Adresse die Glückwünsche der Chemical Society, London. Kekulé seinerseits begann seinen Dank mit den Worten: *Im Namen der Chemical Society in London hat mein berühmter Freund Armstrong,.... eine Ansprache gehalten.* Dieses Einvernehmen zwischen britischen und deutschen Wissenschaftlern zerrüttete das peinliche Auftreten Duisbergs auf der Fünfzigjahrfeier des Mauveins gründlich.

Zur Jahrhundertfeier der Benzolentdeckung im Jahr 1925 waren deutsche Teilnehmer unerwünscht. Armstrong, der Hauptakteur dieser Veranstaltung in der Royal Institution, hatte den überheblichen Auftritt Duisbergs 1906 nicht vergessen. Mit bitteren Worten kommentierte er dessen damaligen Aussagen und feierte zugleich den Wiederaufstieg der britischen Farbstoffindustrie, den er am neuen Anthracen-basierten Küpenfarbstoff *Jade Green* festmachte, mit dem ein aufgehängtes Banner eingefärbt war. Dass dieser Aufstieg auch etwas mit protektionistischen Maßnahmen der Regierung zu tun hatte, erwähnte er nicht (Dyestuff Import Regulations Act, 1921).

7.4 F.W. Findig, Zur Constitution des Benzols, Berichte der durstigen chemischen Gesellschaft 1886

Im Rahmen der 59. Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte im September 1886 in Berlin lud die Deutsche chemische Gesellschaft zu einem Bierabend ein. An die Teilnehmer wurde ein Heft verteilt, das den Titel „Berichte der durstigen chemischen Gesellschaft“ trug und in seiner Gestaltung ein normales Berichte-Heft imitierte. Darin

enthalten war ein Beitrag von F.W. Findig, Zur Constitution des Benzols. Hinter dem Pseudonym wird der Farbstoffchemiker Otto Nicolaus Witt vermutet ^[46]. Der Artikel enthält eine Karikatur der Kekulé'schen Oszillationsformel, in der sechs Affen sich zu einem Ring vereinigen, wobei ein Affe entweder mit beiden Händen die beiden Beine eines Nachbarn festhält (Doppelbindung) oder mit einer Hand ein Bein (Einfachbindung) (Bild 1). Die zweite Kekulé-Formel entsteht durch Einbeziehung der Affenschwänze (Bild 2).

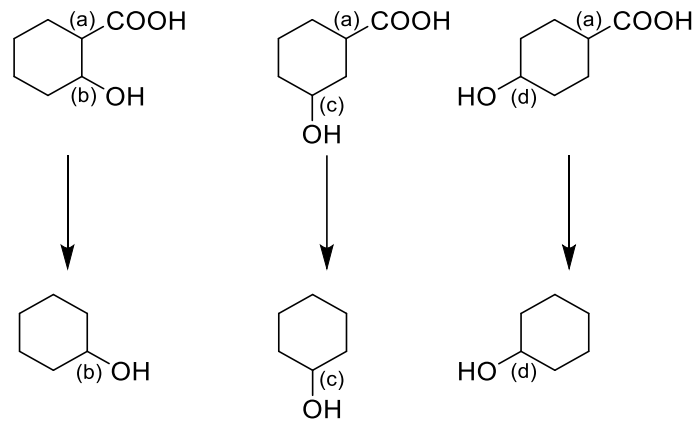


Im Text heißt es u.a.: *Die Hypothese, daß ein Molecül, je nach dem Bedürfnis des mit demselben experimentierenden Chemikers, seine Constitution wechseln und auf's Bequemste einzurichten vermag, gehört zu den großartigsten Errungenschaften des kritisch forschenden menschlichen Geistes; diese Errungenschaft, auf die Benzoltheorie angewandt, erscheint als glänzender Leitstern zukünftiger Forschung.* Allerdings hat der Verfasser dieser Persiflage den wesentlichen Aspekt der Oszillationshypothese – nämlich die wechselseitige Umwandlung zweier identischer Benzolformeln ineinander – mit dem Vergleich mit zwei nicht deckungsgleichen Arrangements von sechs Affen nicht wirklich getroffen.

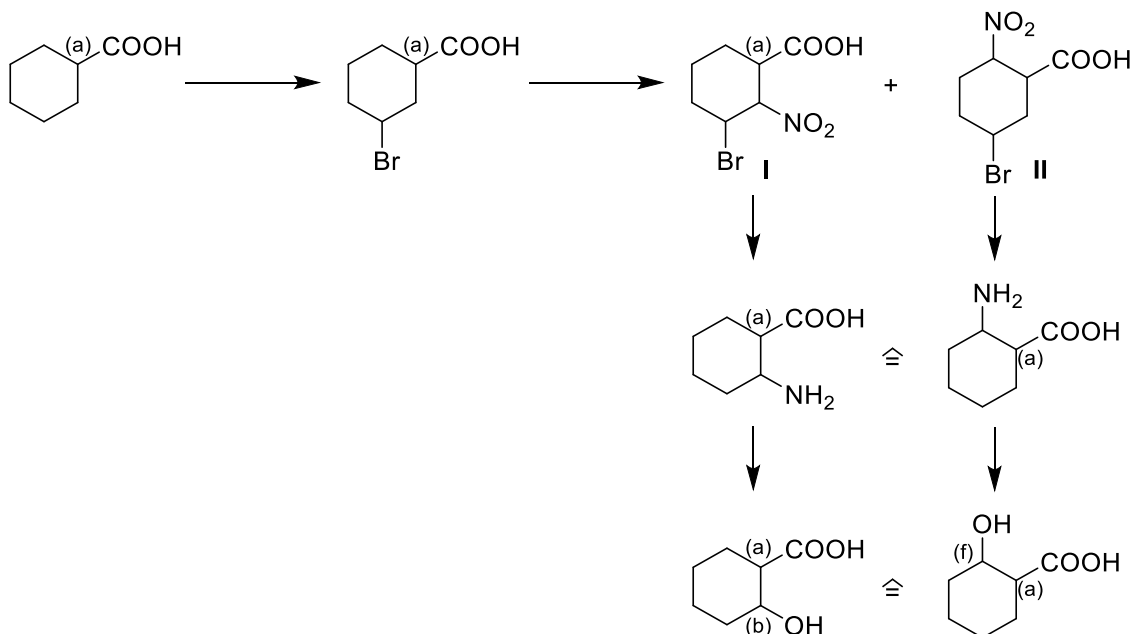
7.5 Sechsfache Äquivalenz der H-Atome des Benzols (Kap. 3.1.3)

Zum besseren Verständnis der im Kap. 3.1.3 vorgestellten Beweisführung der sechsfachen Äquivalenz der benzolischen H-Atome, werden die einzelnen Schritte bei Kenntnis des jeweiligen Substitutionsmusters vorgestellt.

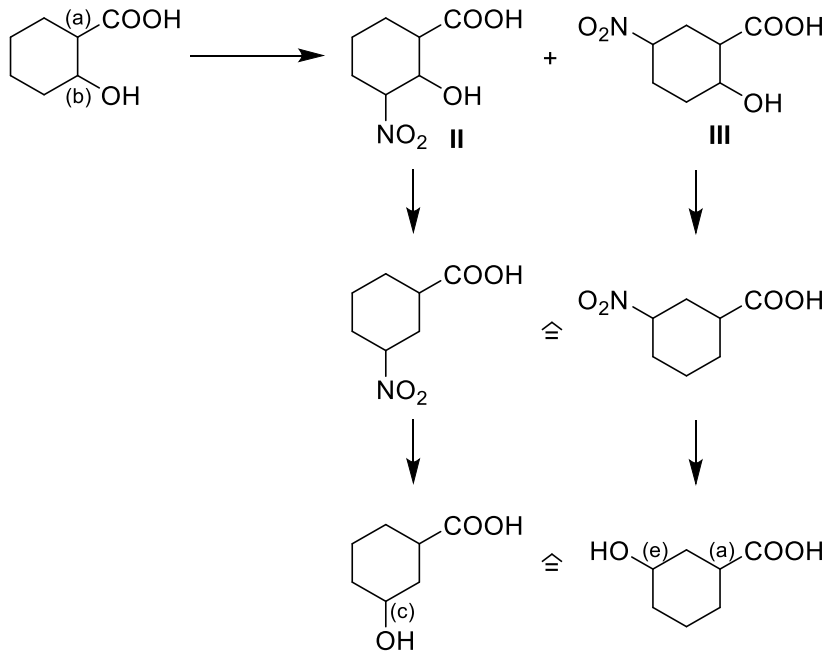
Die Umwandlung des Phenols in Benzoesäure zeigt, dass die OH-Gruppe im Phenol und die COOH-Gruppe in der Benzoesäure eine identische Position (a) innehaben. Da die Decarboxylierung der drei isomeren Hydroxybenzoesäure dasselbe Phenol ergeben, muss gelten $(a) = (b) = (c) = (d)$. Ferner gilt: die H-Atome (b), (c) und (d) können zu (a) nicht symmetrisch liegen, denn sonst könnten bei Substitution dieser Positionen durch OH nicht drei verschiedene Hydroxybenzoesäuren entstehen.



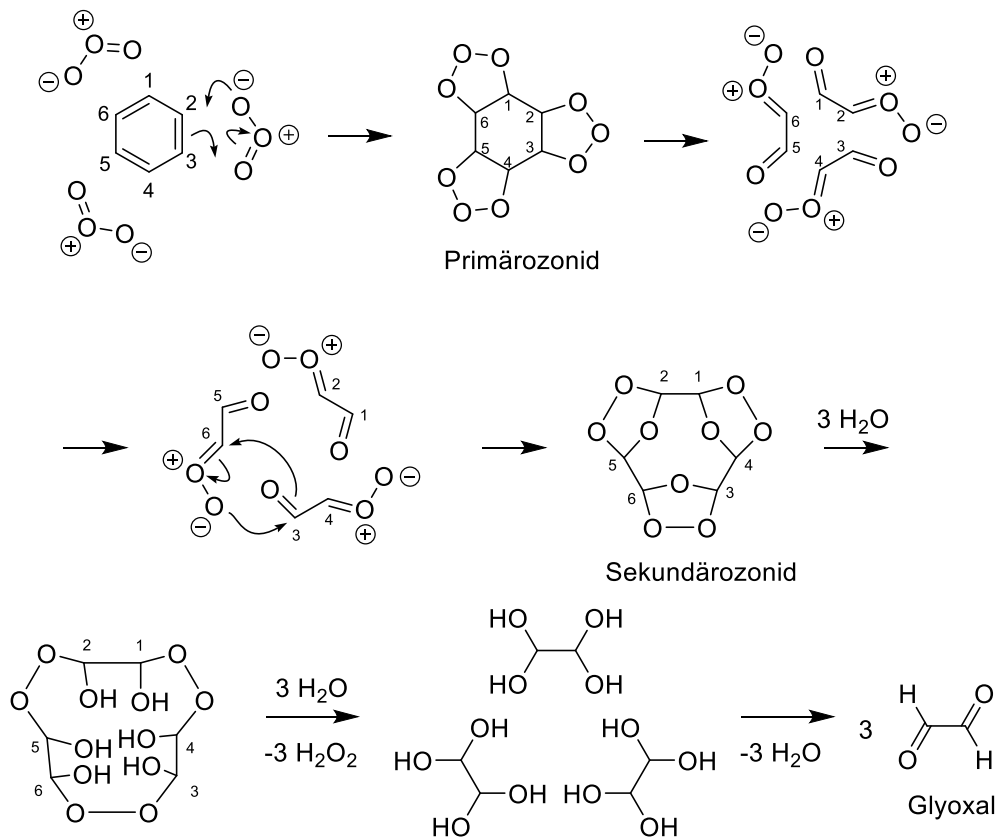
Die sukzessive Bromierung und Nitrierung der Benzoesäure liefert zwei isomere Bromnitrobenzoesäuren **I** und **II**. Aus beiden geht bei der Entfernung des Bromsubstituenten und Reduktion der Nitrogruppe dieselbe Aminobenzoesäure hervor, die in eine Hydroxybenzoesäure (konkret: Salicylsäure) überführt werden kann. Aus diesen genetischen Zusammenhängen ergibt sich, dass die NO_2 -Gruppe in den Isomeren **I** und **II** H-Atome ersetzt, die zu Position (a) symmetrisch stehen müssen. Da dies für (b), (c) und (d) nicht zutrifft, muss es sich um einen anderen Platz handeln, der mit (f) benannt werden soll. Somit ist die Gleichwertigkeit von fünf benzolischen H-Atomen bewiesen, nämlich: (a) = (b) = (c) = (d) = (f)



Die Salicylsäure liefert zwei Nitrierungsprodukte **II** und **III**, die nach Entfernung der OH-Gruppen in eine identische Nitrobenzoesäure umgewandelt werden. Wird schließlich die Nitrogruppe in eine Hydroxylgruppe umgewandelt, so entsteht jene Hydroxybenzoesäure, von der anfangs festgelegt wurde, dass die OH-Gruppe in (c) steht. Dann muss (c) und (e) symmetrisch zu (a) stehen. Somit ist erwiesen, dass: (a) = (b) = (c) = (d) = (e) = (f).

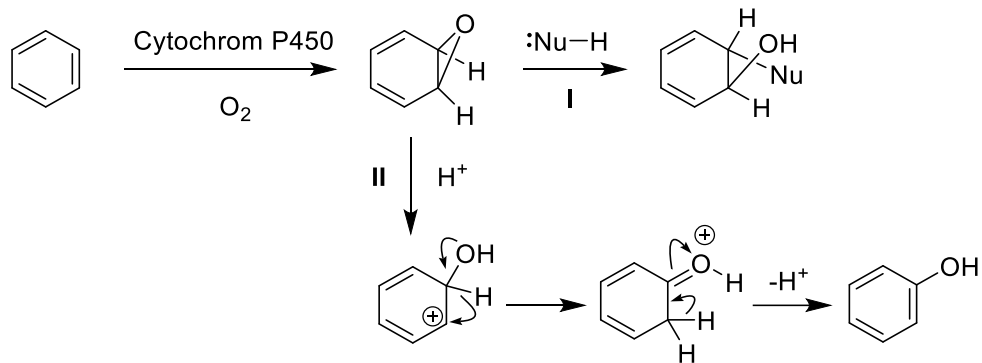


7.6 Ozonolyse des Benzols (Kap. 3.1.7)



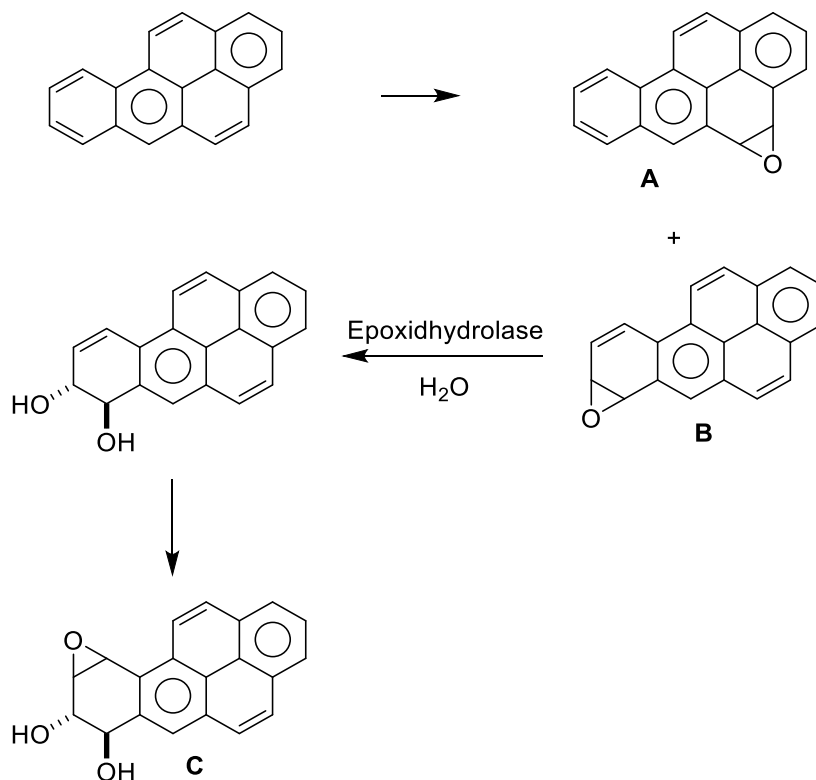
Weder die Bildung des Primärozonids noch die des Sekundärozonids erfolgt – wie vereinfacht dargestellt – einstufig, sondern verläuft mehrstufig.

7.7 Cancerogenität des Benzols und anderer Aromaten (Kap. 3.1.7)



Die Umwandlung des Benzols in Benzoloxid bedeutet eine Umpolung zu einem Elektrophil, das nukleophile Zentren der DNA angreifen kann (Weg I). Weg II ist der Entgiftungsweg, der mit der H^+ -katalysierten Öffnung des Oxiranrings zu einem Carbenium-Ion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt startet. Aus diesem entsteht über eine Hydridverschiebung und Deprotonierung Phenol, welches durch Konjugation, z.B. mit Glucuronsäure, weiter hydrophilisiert wird und so leicht ausgeschieden werden kann.

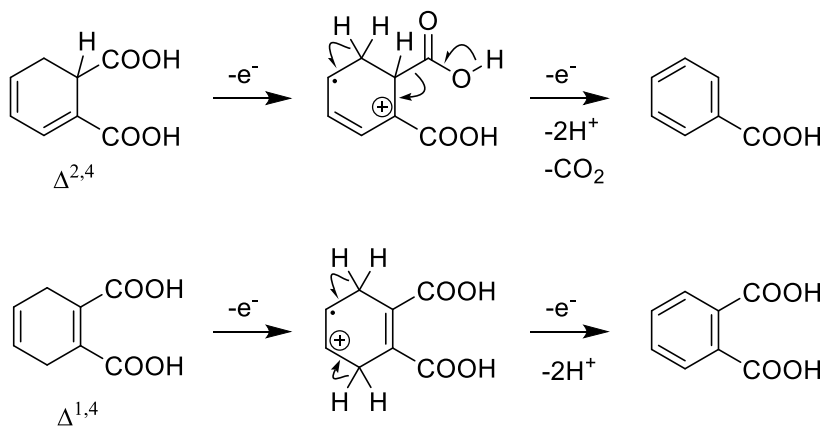
Aromaten sind umso mehr krebserzeugend, je schwieriger die Bildung des Carbenium-Ions ist. Das Benz[*a*]pyren ist eine der am stärksten cancerogenen Verbindungen. Es bildet zwei Arenoxide **A** und **B**.



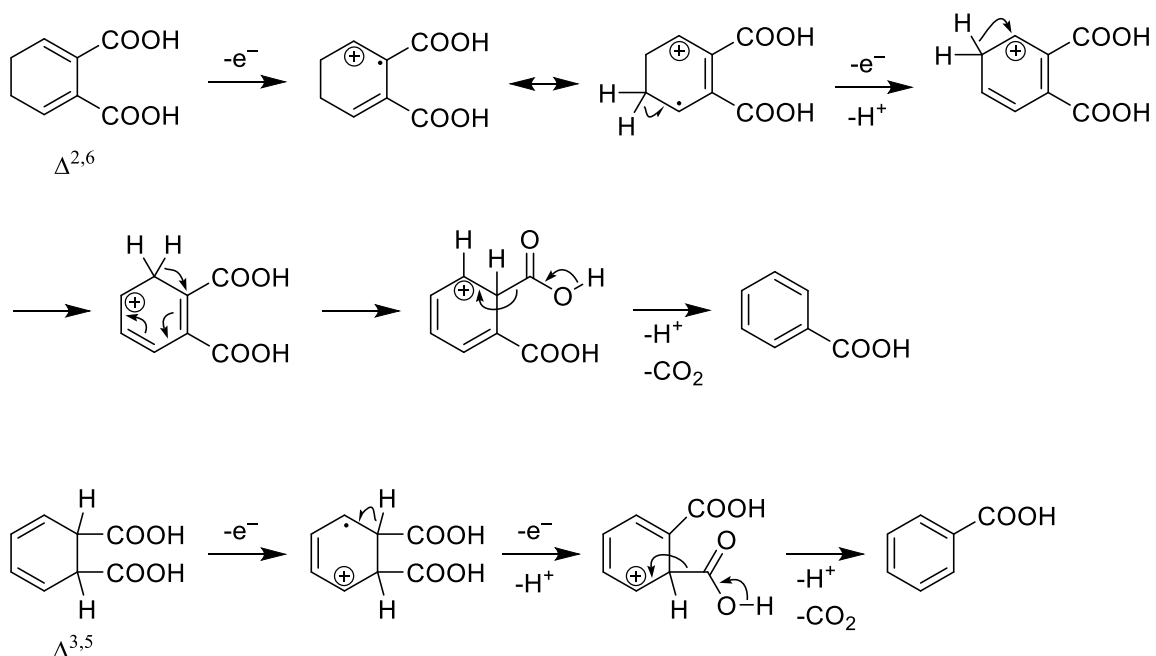
In **A** ist die Ringöffnung erschwert, weil es im Entgiftungsweg ein Carbenium-Ion bilden muss, das nur stabilisiert werden kann, wenn der aromatische Charakter des benachbarten Benzolrings abgeschwächt wird. Das Arenoxid **B** wird enzymatisch zu einem Diol geöffnet, das ein weiteres Arenoxid **C** bildet. In **C** ist der Entgiftungsweg retardiert, weil das Carbenium-Ion durch die elektronenziehenden OH-Gruppen destabilisiert wird.

P.Y. Bruice, Organische Chemie, 5. Auflage, Pearson Education Deutschland 2007, S. 526–531

7.8 Oxidation der isomeren Dihydro-ortho-Phthalsäuren (Kap. 3.2.1)

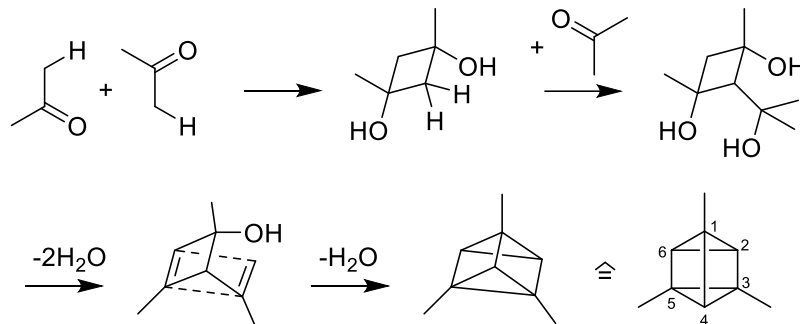


Im Falle von $\Delta^{2,6}$ -, $\Delta^{3,5}$ - und $\Delta^{2,4}$ -Dihydro-orthophthalsäure ergeben zwei Einelektronen-Übertragungen auf das Oxidationsmittel und im Falle der $\Delta^{2,6}$ - und $\Delta^{3,5}$ -Säure zusätzlich 1,2-Hydridverschiebungen ein 1,3-Cyclo-hexadienyl-Kation in dem CO_2 als Elektroflug austreten kann.



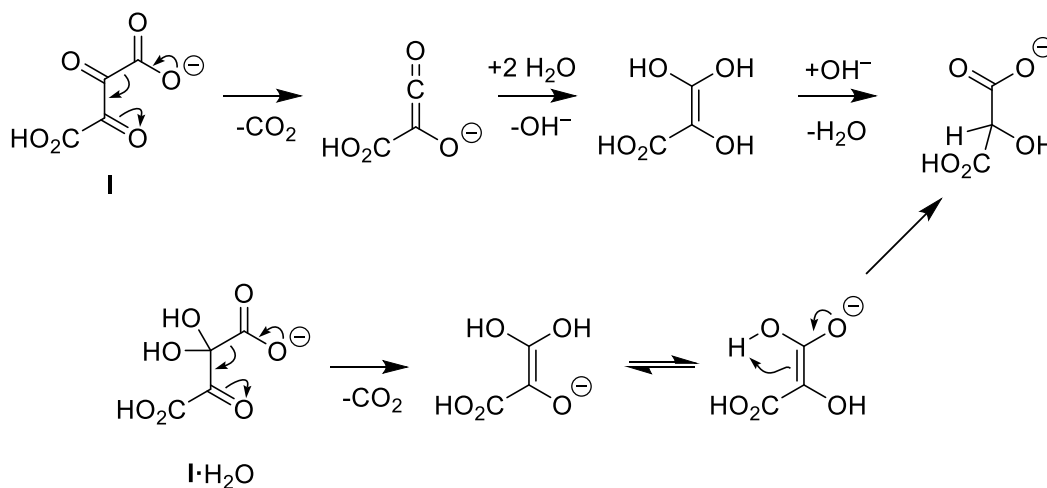
7.9 Ladenburg-Mesitylen (Kap. 3.2.1)

Das Schema (Abb. 23) mit dem Ladenburg zu belegen versuchte, dass die Mesitylen-Bildung aus Aceton ebenso gut zu einer prismatischen wie zu einer Kekulé-Struktur führen kann, ist schwer nachvollziehbar und hat uns lange beschäftigt. Nachfolgend machen wir einen Vorschlag zur fiktiven Bildung des Ladenburg-Mesitylens, der vielleicht eine Interpretation der Vorstellungen Ladenburgs sein könnte.



7.10 Decarboxylierung der Dioxobernsteinsäure I (Kap. 3.2.1)

Die Decarboxylierung kann sowohl ausgehend von I wie auch von I·H₂O leicht verstanden werden.

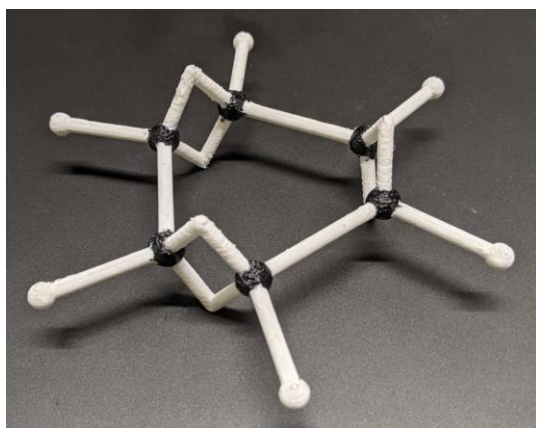


7.11 Der Mills-Nixon-Effekt

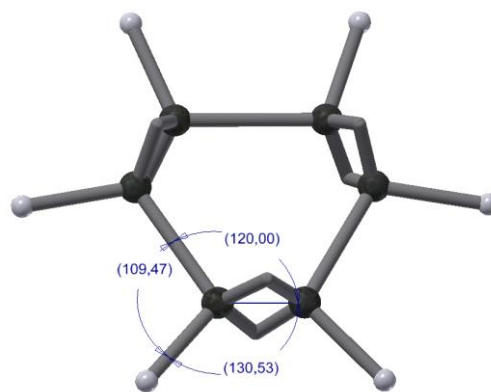
Die auf S. 12 des Haupttextes als Abb. 3(c)–(f) gezeigte Benzolformel beruht auf dem Tetraedermodell des C-Atoms. Kekulé entwickelte bereits vor van't Hoff die Idee, dass die vier Kohlenstoffvalenzen, um sich am wenigsten zu stören, vom Zentrum eines Tetraeders zu dessen Ecken gerichtet sind. Einfach- bzw. Doppelbindungen entstehen durch Zusammentreffen von zwei Tetraederecken bzw. Kanten. Wenn sechs C-Atome auf diese Weise mit einem Nachbarn eine Einfachbindung und mit einem zweiten Nachbarn eine

Doppelbindung eingehen und das erste und sechste C-Atom sich zusammenschließen, entsteht ein Ring, in den beide Bindungstypen alternieren. Zu einer Formelrepräsentation für Benzol gelangt man, wenn die vierte, noch verfügbare Valenz jedes C-Atoms ein H-Atom bindet. Die Doppelbindungen werden als Konsequenz des Tetraedermodells von gewinkelten Bindungen aufgebaut.

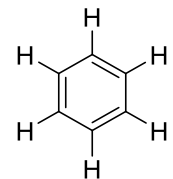
Die Benzolformel Kekulé's ist nachstehend als mit einem 3D-Drucker generierte Figur (a) und als Zeichnung, aus der sich die Winkelverhältnisse ablesen lassen (b), wiedergegeben. Für den praktischen Gebrauch wurde dieses Strukturmodell in eine Valenzstrichformel, der bis heute gebräuchlichen Kekulé-Formel, übersetzt (c). In dieser Vereinfachung lässt sich die der ursprünglichen Version inhärente Bindungslängenalternanz nicht mehr erkennen.



(a)

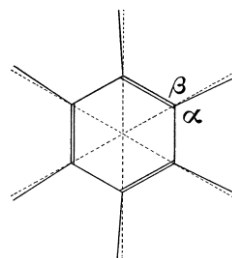


(b)



(c)

Mills und Nixon erkannten, dass bei Gültigkeit dieses Modells die nach außen gerichteten Valenzen keine radiale Symmetrie aufweisen und illustrierten den Sachverhalt mit der in (d) reproduzierten Abbildung.

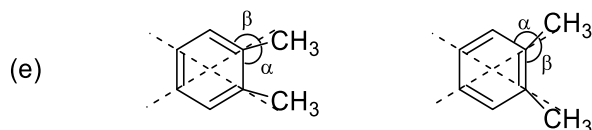


(d)

Die Abweichungen der äußeren Valenzwinkel α und β vom idealen 120° -Winkel eines Hexagons lassen sich Abb. (b) entnehmen. Der Winkel α entspricht dem Tetraederwinkel $109,5^\circ$. Das Sechseck, das die Lage der sechs C-Atome beschreibt, ist isogonal, so dass die inneren Winkel wie beim regelmäßigen Hexagon 120° betragen. Dann ergibt sich der Winkel

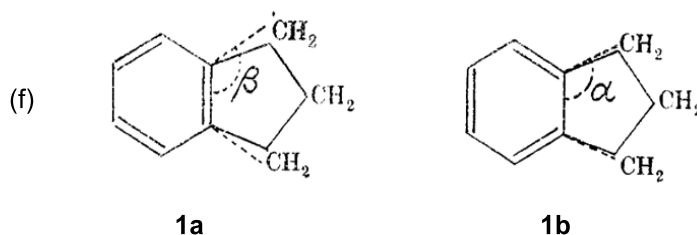
β , den die nach außen zeigende Einfachbindung zur Verbindungslinie der beiden C-Atome der Doppelbindung einnimmt, zu $360-120-109,5 = 130,5^\circ$.

Die Oszillationshypothese beschreibt Benzol mit zwei sich rasch ineinander umwandelnden identischen Strukturen, also in heutiger Begrifflichkeit mit einem entarteten Gleichgewicht. In ortho-disubstituierten Benzolderivaten wie o-Xylol ist die Entartung dagegen aufgehoben, so dass hier die fehlende radiale Symmetrie zu einem Isomerengleichgewicht führen sollte (e).

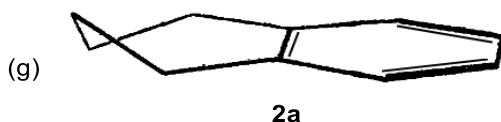


Vorausgesetzt es existieren tatsächlich zwei verschiedene externe Winkel α und β und damit zwei isomere Strukturen, so sollte sich nach einer Spekulation von Mills und Nixon durch gezielte Änderung der Substituenten das Gleichgewicht zu Gunsten einer Form beeinflussen lassen. Bei ausreichend großem Energieunterschied könnte dann eine Form gewissermaßen „ausgefroren“ werden. Als Teststrukturen dienten Indan (**1**) und Tetralin (**2**)^[181].

Wie aus (f) zu entnehmen, müssen bei der Anellierung eines Fünfrings an die Doppelbindung einer Kekulé-Struktur (**1a**) erhebliche Abweichungen von der Valenzrichtung β in Kauf genommen werden. Dagegen ist die Angliederung fast spannungsfrei möglich, wenn die beiden Ringe gemeinsame Bindung eine Einfachbindung ist (**1b**), so dass letzteres in der Gleichgewichtsmischung vorherrschen sollte.

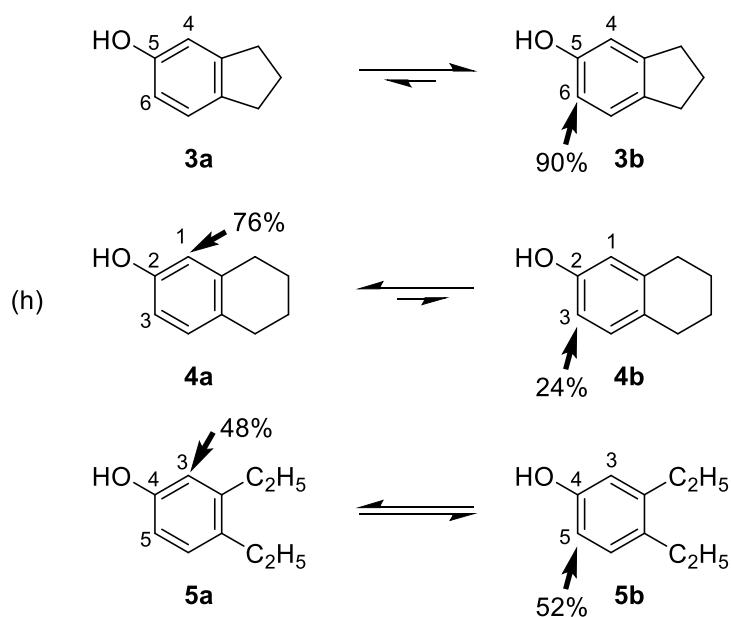


Umfangreiche geometrische Überlegungen zum Tetralinmolekül führten Mills und Nixon zu dem Schluss, dass in diesem Fall der größere externe Winkel β günstiger ist, wenn also die dem angegliederten Sechsring und dem Benzolring gemeinsamen C-Atome eine Doppelbindung ausbilden (g)^[181].



Bemerkung: Die Doppelbindungen wurden nachgezeichnet, da sie in der Originalliteratur zwar vorhanden, aber schwer erkennbar sind.

Die Bromierung und Azokupplung von 5-Hydroxyindan (**3**) erfolgt mit hoher Selektivität in Stellung 6. Dies sahen Mills und Nixon in Übereinstimmung mit dem Vorherrschen der günstigeren Form **3b**, in der die Doppelbindungen so festgelegt sind, dass die C-Atome 5 und 6 Teil einer Enol-Partialstruktur sind, so dass das Elektrophil an C-6 angreifen kann (h). Im 2-Hydroxytetralin (**4**) (C-2 entspricht C-5 in **3**) verlaufen die gleichen Substitutionen unter Bevorzugung von Position 1 (C-1 entspricht C-4 in **3**)^[182]. Dies deckt sich mit der Annahme, dass in **4** die Doppelbindungen bevorzugt entgegengesetzt zu **3** positioniert vorliegen. Interessanterweise verteilen sich die entsprechenden Substitutionsprozesse im 1,2-Diethyl-4-hydroxybenzol (**5**) fast gleichmäßig auf die beiden dem hydroxysubstituierten C-Atom benachbarten Positionen^[183]. Da die Hydroxygruppe ihre ortho-dirigierende Wirkung im Phenol **5** in beide Richtungen ähnlich stark entfaltet, muss die ausgeprägte Regioselektivität bei **3** und **4** eine Folge der unterschiedlichen Größe der anellierten Ringe sein.



Die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen fassten Mills und Nixon wie folgt zusammen:

It is accordingly suggested that the position assumed by the substituent group in the coupling and bromination of the hydrindene and tetralin derivatives is determined by the disposition of the system of alternate single and double bonds in the benzenoid ring; that in 5-hydroxyhydrindene the more stable modification is that with the single bond, in 2-hydroxytetralin that in which a double bond, is common to the two rings; and it is further suggested that this difference in the disposition of the bonds is due to the difference in the position of minimum strain according as the tri- or tetramethylene chain is attached to the benzene nucleus.

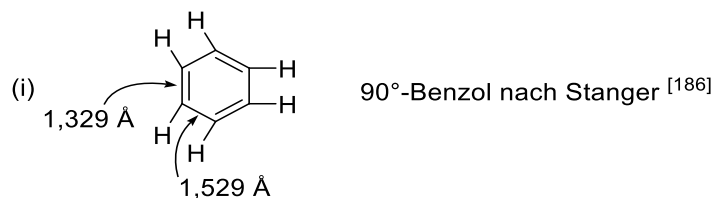
Damit war der Mills-Nixon-Effekt in der Welt.

Obwohl sich die Ergebnisse der elektrophilen Substitution an **3-5** und weiteren Beispielen zu einem Bild zusammenfügen, das für das Vorliegen zweier interkonvertierender Kekulé-Strukturen spricht, kann diese Interpretation nicht stimmen. Die nur wenige Jahre später erschienenen Arbeiten von E. Hückel und L. Pauling deckten auf, dass der Grundzustand des Benzols eine einzige D_{6h} -Minimumstruktur (Haupttext S. 69ff) besitzt. Ferner musste auf Grund der quantentheoretischen Verfahren die Vorstellung aufgegeben werden, dass der Tetraederwinkel allein die Ausrichtung der vier Valenzen des C-Atoms bestimmt. Dieses Dogma wurde vom Hybridisierungsmodell abgelöst. Damit war auch die Grundannahme der Mills-Nixon-Theorie, dass die vom Benzolkern ausgehenden externen Valenzen in zwei unterschiedlichen Winkeln auftreten, hinfällig.

Die Situation erinnert an das Ozonisierungsexperiment mit o-Xylol. In der Tatsache, dass die Ozonolyse Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal ergibt, schloss man zunächst auf das Vorliegen zweier Isomere mit unterschiedlicher Verteilung der Einfach- und Doppelbindungen. Später interpretierte man das Ergebnis mit zwei Kekulé-Resonanzstrukturen (Haupttext S. 27). Ähnlich wie die Ozonolyse ist der Mills-Nixon-Effekt nur ein scheinbarer Nachweis für die Existenz zweier interkonvertierender Kekulé-Strukturen. Dennoch hat diese Theorie in modifizierter Form viele Chemiker weiter fasziniert. Nun ging es um die Frage, ob die Angliederung von Ringen an das Benzolmolekül zu einer unterschiedlichen Gewichtung der beiden Kekulé-Resonanzstrukturen führen könnte, so dass im Sinne des Mills-Nixon-Effekts eine (partielle) Bindungsfixierung eintritt ^[184].

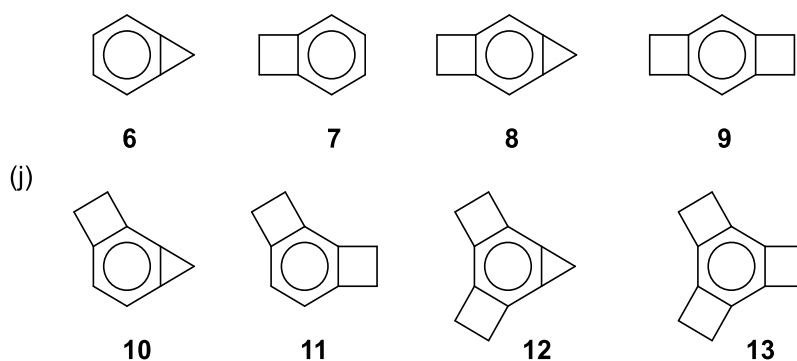
Von den vielen Arbeiten, die in den Jahrzehnten nach der VB-Beschreibung des Benzolmoleküls zu diesem Thema erschienen, sei beispielhaft eine erwähnt. H. Meier bestimmte an Cycloalkeno-, Bicycloalkeno- und Tricycloalkenobenzolen NMR-spektroskopisch die Ringstromeffekte und fand, dass mit einem oder mehreren ankondensierten Fünfringen oder mit drei Sechsringen ein Ringstromdefekt nachweisbar ist, der mit einer geringfügigen Alternierung der Bindungslängen erklärt werden kann ^[185].

Stanger ging das Problem mit einer theoretischen Arbeit auf 6-31G(D)-Niveau grundsätzlich an. Dazu bewegte er im Benzolmolekül die H-Atome so paarweise aufeinander zu, dass sie schließlich einen H-C-C-Winkel von 90° einnahmen ^[186(a)] (i). Auf diese Verzerrung würde das Benzolmolekül mit der Lokalisation der Bindungen reagieren.

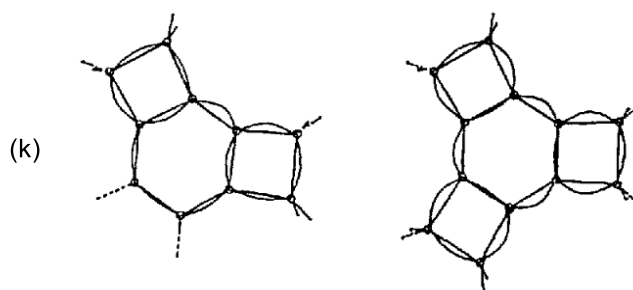


Zugleich zeigte die theoretische Behandlung jedoch, dass sich dieser Verzerrungseffekt mit Cyclopropa- bzw. Cyclobutabenzol nicht realisieren lässt. Die Rechnungen sagen voraus, dass diese Systeme die ausgeübte Spannung mit der Ausbildung von *bent bonds* (Bananenbindungen) kompensieren ^[186(b)].

Die experimentelle Bestimmung der Bindungsabstände in einer Serie kleinringanellierter Benzole (**6–13**) (j) zeigte keine signifikante Bindungslängenalternanz ^[187].



Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung bestätigte darüber hinaus die von Stanger prognostizierte *Aufblähung* des σ -Gerüsts durch Ausbildung gebogener Bindungen (Bananenbindungen) (k).

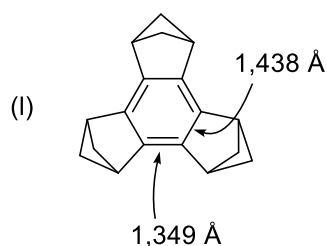


Boese et al. fassten ihre Erkenntnisse in einem Satz zusammen:

Letztlich schließen wir aus unseren Untersuchungen, dass Benzol, auch wenn es im σ -Gerüst gestört wird, immer noch „aromatisch“ bleiben will.

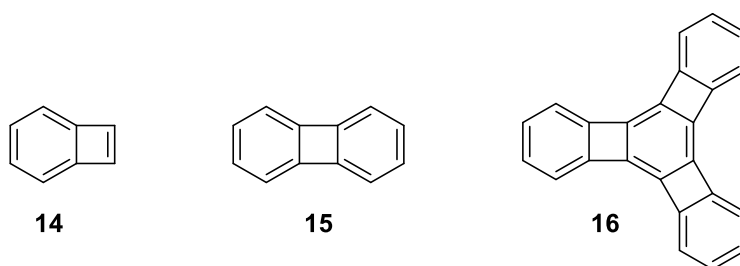
Die Herausforderung, die darin bestand, ein System zu finden, in dem die Anellierung des Benzols nicht mit der Ausbildung gebogener Bindungen beantwortet werden kann, wurde von Siegel angenommen. Im Tris(bicyclo[2,2,1]hexeno)benzol sollte das Brückenkopf -C-Atom das

Ausweichen zu *bent bonds* erschweren ^[188]. Tatsächlich erwies sich dieses Molekül als der erste einkernige benzoide Kohlenwasserstoff mit Cyclohexatrienstruktur. Die beiden nicht äquivalenten Bindungen des Benzolrings unterscheiden sich um 0,089 Å ^[189] (I).



Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die mit der Anellierung kleiner Ringe an das Benzolmolekül erzeugte σ -Spannung den *aromatischen* Charakter nicht brechen kann. Erst der *Bicyclen-Effekt* führt zu einer deutlichen Alternanz der Bindungsabstände.

In Molekülen, die sich vom Benzocyclobutadien (**14**) ableiten (z. B. **15** ^[190a], **16** ^[187]) werden theoretisch und experimentell Bindungslängenalternanzen gefunden. Zwar wird in diesen Systemen die Spannung im σ -Gerüst durch den Ersatz von sp^3 - durch sp^2 -C-Atome erhöht, dennoch ist die vorherrschende Meinung, dass hier kein σ - sondern ein π -Effekt für die Bindungsfixierung verantwortlich ist. Der *cyclic π -effect* nach Siegel ^[188] beruht auf der Vermeidung von Cyclobutadienringen als antiaromatische Teilstrukturen.



Da in diesen und ähnlichen Molekülen die Bindungslängenalternanz nicht auf Ringspannung beruht, sollte der Begriff Mills-Nixon-Effekt in diesen Fällen vermieden werden ^[188]. Andere Autoren bezeichnen jedoch Biphenylen (**15**) und ähnliche Aromaten ausdrücklich als *Mills-Nixon-Moleküle* ^[190]. Vielleicht handelt es sich dabei auch nur um ein semantisches Problem.

Der Mills-Nixon-Effekt wurde zu einer Zeit geboren, als man das Benzol noch mit einem Doppelminimumpotential beschrieb (1930). Obwohl dieses Konzept später als anachronistischer, d.h. aus der Zeit gefallener Strukturvorschlag eingestuft wurde ^[184], beschäftigten sich theoretische und experimentelle Chemiker fortwährend bis heute mit diesem Effekt. Eine hervorragend kommentierte Zusammenstellung der früheren Arbeiten zu diesem Thema nach 1930 findet man im Lehrbuch von W. Hückel ^[191].

Der frappierende Selektivitätsunterschied bei der elektrophilen Substitution des Indan-Derivats **3** im Vergleich zum Tetralin-Derivat **4** bildete den Ausgangspunkt des Themas. Nachdem die Erklärung, wonach eine unterschiedliche Positionierung der Doppelbindungen ausschlaggebend sei, nicht zutreffen kann, bleibt immer noch die Frage: Wie kommt dann die beobachtete Regioselektivität bei **3** und **4** zustande?

Von den beiden dem hydroxylierten C-Atom benachbarten Positionen sollten C-4 in **3** bzw. C-1 in **4** aus sterischen Gründen für den elektrophilen Angriff benachteiligt sein, da sie einer Wechselwirkung mit den peri-ständigen H-Atomen der ankondensierten Ringe ausgesetzt sind. Aber nur die elektrophile Substitution an **3** erfüllt diese Erwartung und erfolgt mit hoher Selektivität an C-6. Im Tetralinderivat **4** ist dagegen trotz sterischer Hinderung C-1 der Ort des bevorzugten Eintritts des Elektrophils. Es müssen also andere Ursachen für das unterschiedliche Reaktionsverhalten vorherrschen.

Es besteht heute kein Zweifel, dass **3** und **4** im Grundzustand wie Benzol und alkylierte Benzole einen voll aromatischen Ring aufweisen. Eine Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens, die auf einer verschieden ausgeprägten Gewichtung einer der beiden Kekulé-Grenzstrukturen fußt, ist unhaltbar. Die Tatsache, dass die Konkurrenzsituation zwischen zwei Reaktionswegen bei **3** und **4** unterschiedliche Ergebnisse hervorbringt, muss in der Einschätzung des Energiegehalts der jeweiligen aktivierten Komplexe gesucht werden.

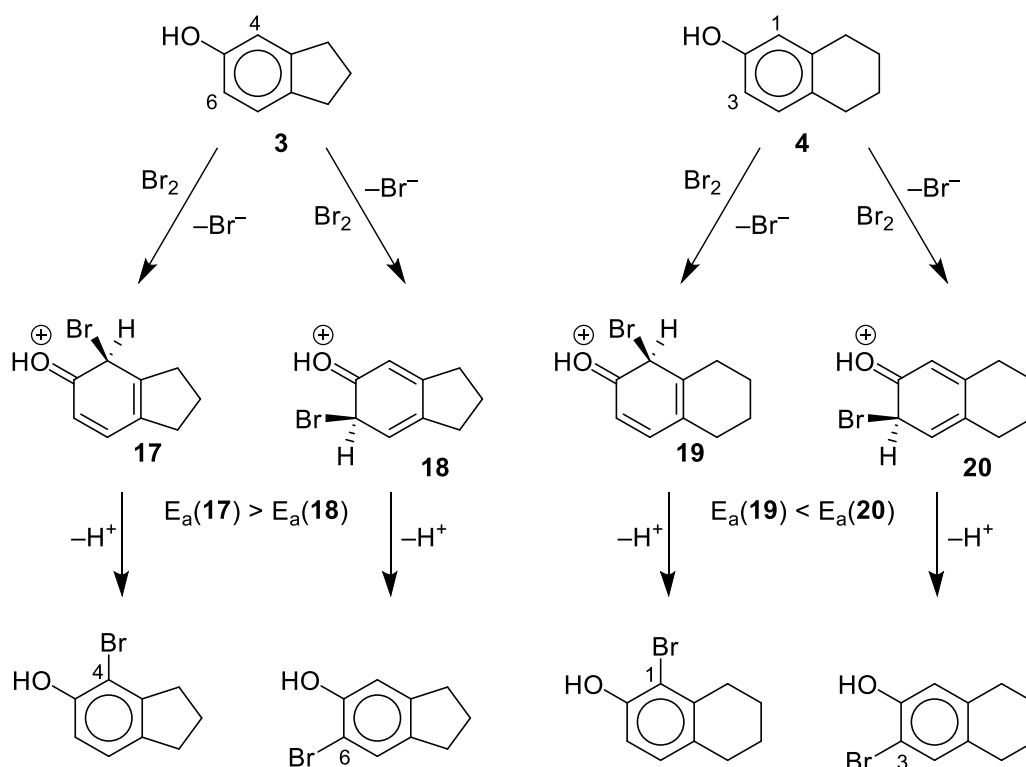


Abb. (m): Bromierung von 5-Hydroxyindan und 2-Hydroxytetralin

Bei elektrophilen Substitutionen lassen sich die Übergangszustände näherungsweise mit den σ -Komplexen beschreiben; im vorliegenden Fall mit **17** und **18** für die Umsetzung von **3** und **19** und **20** für **4**. In den Abb. (m, n) ist jeweils die energieärmste Grenzstruktur wiedergegeben. Im Gegensatz zum Grundzustand sind hier die Doppelbindungen mehr oder weniger im Sinne dieser Grenzstrukturen lokalisiert ^[192]. Bei der Substitutionsreaktion von **3** ist der σ -Komplex **18** spannungsfreier als **17**, so dass die Aktivierungsenergie für den Angriff an C-6 niedriger ist als der konkurrierende Angriff an C-4. Umgekehrte Verhältnisse werden beim Tetralinderivat **4** angetroffen. Hier ist der energieärmste σ -Komplex derjenige, in dem beide Ringe eine gemeinsame Doppelbindung besitzen (**19**).

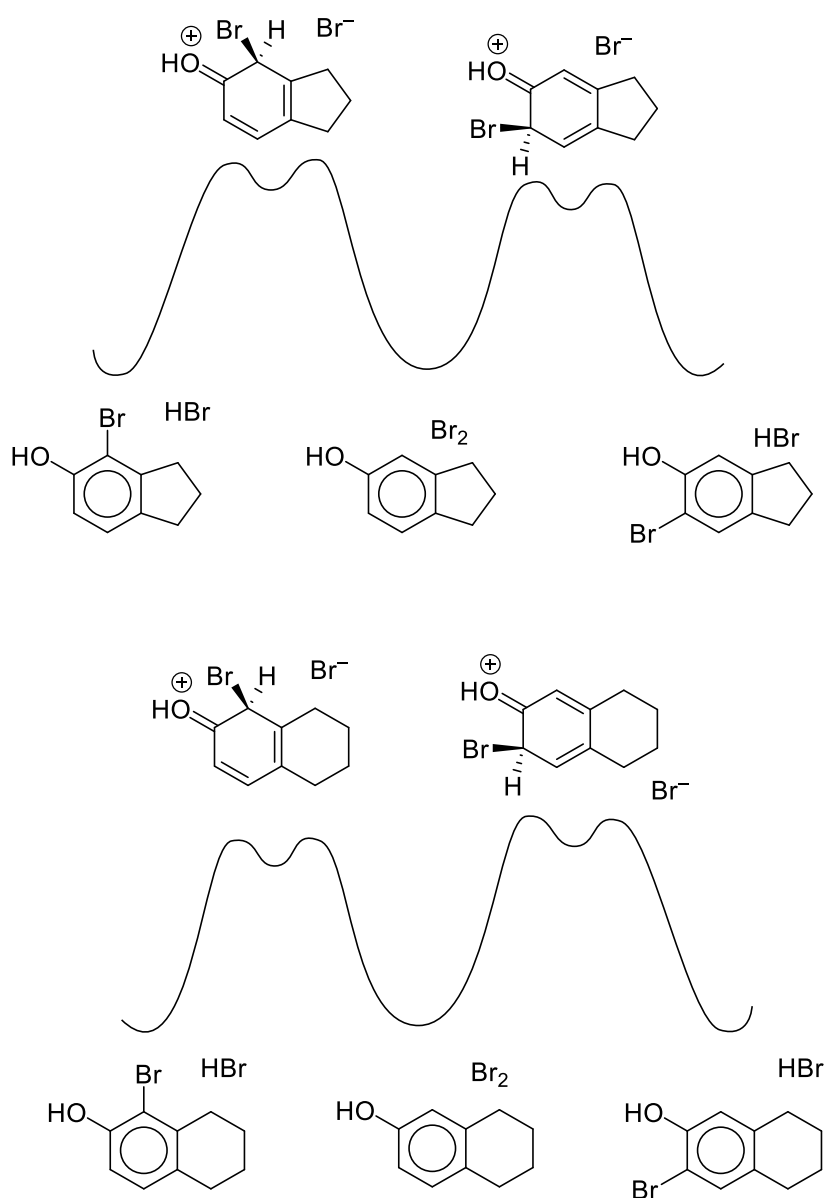


Abb. (n): Schematisches Energieprofil für die Bromierung von 5-Hydroxyindan (3) und 2-Hydroxytetralin (4).

8 Danksagungen

Meinen Kollegen Prof. Dr. N. Kuhn, Tübingen und Prof. Dr. S. Berger, Leipzig danke ich für ihre Bereitschaft, sich durch das gesamte Manuskript zu arbeiten. Daraus ergaben sich wichtige inhaltliche und sprachliche Verbesserungen. Für ihre unermüdliche Hilfe bei der Textverarbeitung danke ich meiner lieben Frau Ursula Zeller.

Literaturliste und Anmerkungen:

- [1] M. Faraday, *On new compounds of carbon and hydrogen, and certain other products obtained during the decomposition of oil by heat*; Philosophical Trans. Royal Soc. **1825**, 115, 440–446.
- [2] (a) R. Kaiser, Bicarburet of hydrogen. *Reappraisal of the discovery of benzene in 1825 with analytical methods of 1968*; Angew. Chem. Int. Ed. **1968**, 7, 345–350.
- (b) J. Wilson, *Celebrating Michaels Faraday's Discovery of Benzene*; AMPIX **2012**, 59, 241–265.
- [3] (a) E. Mitscherlich, *Ueber Benzol und die Säuren der Oel- und Talgarten*; Ann. **1834**, 9, 39–49.
- (b) E. Mitscherlich, *Über das Benzin und die Verbindungen desselben* (Herausgeber: J. Wislicenius), Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 98, W Engelmann Verlag, Leipzig.
- [4] C. B. Mansfield, *Untersuchung des Steinkohlentheers*; Ann. **1849**, 69, 162–180.
- [5] A. Laurent, *Sur la chlorophénise et les acides chlorophénisique et chlorophénèsique*; Ann. Chim. Phys. **1836**, 63, 27–45.
- [6] F. A. Kekulé, *Sur la constitution de substance aromatique*; Bull. Soc. Chim. Fr. [2], **1865**, 3, 98–111.
- [7] F. A. Kekulé, *Untersuchungen über aromatische Verbindungen*; Ann. **1866**, 137, 129–196.
- [8] A. S. Couper, *Sur une nouvelle théorie chimique*; Comptes rendus **1858**, 46, 1157–1160.
- [9] W. Koerner hat zum Benzolproblem zwischen 1866 und 1874 vier Publikationen in französischer und italienischer Sprache verfasst. Diese Abhandlungen sind 1910 in der Reihe „Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften“ Nr. 174 auf Deutsch zusammengefasst worden. Das Zitat bezieht sich auf dieses Werk: W. Koerner; *Über die Bestimmung des chemischen Ortes bei aromatischen Substanzen*; W Engelmann Verlag, Leipzig 1910, S. 12.
- [10] E. Erlenmeyer, *Studien über die s. g. aromatischen Säuren*; Ann. **1866**, 137, 327–359.

- [11] (a) G.P. Schiemenz, *Albert Ladenburg und die „Kekuléformel“ des Benzols*; Mitteilungen Ges. Dtsch. Chemiker (Fachgruppe Geschichte der Chemie) **1988**, 1, 51–69. In dieser Schrift findet man auch interessante Hinweise zu den Beweggründen, die die Darmstädter Familie Kekule veranlassten, den Endbuchstaben ihres Namens mit einem Accent aigu zu verzieren und wie durch Wohlwollen des preußischen Königs 1895 ein Adelspatent erneuert wurde, wofür dann allerdings der Accent aigu wieder weichen musste (Kekule von Stradonitz).
 (b) G.P. Schiemenz, *Neuer Wein alten Schläuchen? Das Hexagon, das Tetraeder und Legenden um August Kekulé*; Mitteilungen Ges. Dtsch. Chemiker (Fachgruppe Geschichte der Chemie) **1989**, 3, 38–52.
 (c) G. P. Schiemenz, *A heretical view at the Benzolfest*; Brit. J. for the History of Science **1993**. 26, 195–205.
- [12] A. Kekulé, *Note sur quelque produits de la substitution de la benzine*; Bull Acad. Royale Belg. [2] **1865**, 19, 551–563.
- [13] *Bericht über die Feier der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur Ehren August Kekulé*; Ber. **1890**, 23, 1265–1312, Plenarvortrag von A. v. Baeyer S. 1276.
- [14] (a) A. Ladenburg, *Bemerkungen zur aromatischen Theorie*; Ber. **1869**, 2, 140–142.
 (b) E. Wroblewsky, *Zur Frage der Benzolformel*; Ber. **1882**, 15, 1023; R. B. Warder, *Ueber Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel*, Ber. **1882**, 15, 1411.
- [15] ref. [9], S. 26, 126.
- [16] A. Claus, *Theoretische Betrachtungsweisen und deren Anwendungen zur Systematik der Organischen Chemie*, Freiburg 1866; Ladenburg hat diese Arbeit irrtümlich mit der Jahreszahl 1867 zitiert. Dieser Fehler pflanzt sich seither fort, s. dazu [11a].
- [17] C. Graebe, *Ueber die s. g. Additionsprodukte der aromatischen Verbindungen*; Ann. **1868**, 146, 66–76.
- [18] J. Dewar, *On the oxidation of phenylalcohol and a mechanical arrangement adapted to illustrate structure in the unsaturated hydrocarbons*; Proc. Royal Soc. Edinburgh **1869**, 6, 82–86.
- [19] ref. [9], S. 37.
- [20] Ges. Dtsch. Chemiker, *Historische Stätten der Chemie, Friedrich August Kekulé und das „Alte Chemische Institut“ in Bonn*, 9.5.2014, S. 7.

- [21] (a) Die Beschreibung der C,C-Doppelbindung mit zwei gewinkelten Bindungen hat auch in der modernen Strukturtheorie eine Entsprechung. Man kann sich die Doppelbindung durch zweifache Verschmelzung zweier sp^3 -Hybridorbitale denken, was zu zwei gleichwertigen, bogenförmigen Bindungen führt (bent bonds, Bananenbindungen, τ -Bindungen). Eine andere prinzipiell gleichwertige Vorstellung berücksichtigt den Umstand, dass sich das σ - und π -Orbital des σ,π -Modells in weiten Teilen ihrer Aufenthaltsbereiche überschneiden und damit beeinflussen. Durch Linearkombination der Wellenfunktionen des σ - und π -Orbitals entstehen zwei ebenfalls gebogene Orbitale; s. z.B.: H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie, Von den Grundlagen zur Forschung*, Bd. I, Salle-Verlag, Verlag Sauerländer, Aarau, Frankfurt/M., Salzburg 1988, S. 108, 109; K. B. Wiberg, *Bent Bonds in Organic Compounds*, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 229–234.
- (b) A. Kekulé, *Ueber die Constitution des Mesitylens*; *Z. Chem.* **1867**, *10*, 214–218.
- [22] F. A. Kekulé, *Ueber einige Condensationsprodukte des Aldehyds*; *Ann.* **1872**, *162*, 77–124; 309–322.
- [23] V. Meyer, *Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituierten Benzole*; *Ann.* **1870**, *156*, 265–301.
- [24] Die Formulierung „die von mir herrührende Benzolformel“ kann man so auffassen, dass Kekulé, der in seinen frühen Publikationen die Valenzstrichformel nicht verwendet hat, damit klarstellen wollte, dass diese sich aus der von ihm erdachten „geschlossenen Kette“ ableitet, vgl. dazu ref. [11a].
- [25] A. T. Balaban, P. v. Ragué Schleyer, H. R. Rzepa, *Crocker, Not Armit and Robinson, Begat the Six Aromatic Electrons*; *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3436–3447.
- [26] A. Ladenburg, *Zur Constitution des Benzols*; *Ann.* **1874**, *172*, 331–356; dort S. 347 ff.
- [27] E. Wroblewsky, *Chemische Ges. St. Petersburg*, referiert unter Correspondenzen in: *Ber.* **1872**, *5*, S. 30.
- [28] E. Wroblewsky, *Über Haloidderivate des Toluols*; *Ann.* **1873**, *168*, 147–213.
- [29] E. Wroblewsky, *Zur Constitution der Benzolderivate*; *Ann.* **1878**, *192*, 196–221.
- [30] H. Hübner, A. Petermann, *Überführung der Benzoesäure in Anthranilsäure und Salicylsäure*; *Ann.* **1869**, *149*, 129–148.

- [31] H. Hübner, J. Alsberg, *Untersuchungen über die Stellung der Wasserstoffatome im Benzol*; Ann. **1870**, 156, 308–322.
- [32] H. Hübner, *Ueber Nitrosalicylsäure und die Isomerien der Benzolabkömmlinge*; Ann. **1879**, 195, 1–55.
- [33] (a) P. Karrer, Lehrbuch der Organischen Chemie, G. Thieme Verlag Stuttgart, 12. Auflage, 1954, S. 370–372.
(b) P. J. Garrat, Aromaticity, McGraw-Hill, Maidenhead 1971, S. 3.
- [34] W. Koerner, *Studii sull'isomeria delle cosiddette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio*; Gazz. Chim. Ital. **1874**, 4, 305–446; s. auch ref. [9], S. 44–128.
- [35] P. Griess, *Ueber die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoesäure*; Ber. **1874**, 7, 1223–1228.
- [36] H. Salkowsky, *Beiträge zu den Ammoniakverbindungen des Benzols*; Ann. **1874**, 173, 39–71.
- [37] ref. [9], S. 54.
- [38] C. Graebe, *Ueber Naphtalin*; Ann. **1869**, 149, 1–28.
- [39] J. Loschmidt, Chemische Studien I, *Constitutionsformeln der Chemie in geographischer Darstellung*, Wien 1861 (Faksimilenachdruck: Aldrich Chemical Company, Milwaukee 1998); *Konstitutionsformeln der Organischen Chemie in graphischer Darstellung*, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 190, W. Engelmann Verlag, Leipzig 1913.
- [40] (a) W. J. Wiswesser, *Johann Josef Loschmidt (1821–1895): a forgotten genius. Benzene rings and much more in 1861*; Aldrichim. Acta **1998**, 22, 17–18.
(b) J. H. Wotiz, (Ed.), *The Kekulé Riddle*, Cache River Press, Clearwater, FL 1993.
- [41] P. Schuster, *Verschwiegen, verkauft und vergessen: Joseph Loschmidt, der österreichische Einstein*; Die Presse14./15.4.1990.
- [42] G. P. Schiemenz, *Joseph Loschmidt und die Benzolformel. Über die Entstehungsgeschichte einer Legende*; Sudhoffs Archiv **1994**, 78, 41–48.
- [43] E. Heilbronner, K. Hafner, *Bemerkungen zu Loschmidts Benzolformel*; Chem. i. u. Zeit, **1998**, 32, 34–42.

- [44] Eine umfangreiche Zusammenstellung der Literatur pro und contra findet man in [42], [43].und in: H. D. Roth, *150 Years after their Emergence: A New Look at Loschmidt's Representations of Benzene*; Bull. Hist. Chem. **2013**, 38, 29–36.
- [45] ref. [13]; Dankesrede von A. Kekulé, S. 1302–1311.
- [46] *Kekulé und seine Benzolformel*. Vier Vorträge von R. Wizinger-Aust, J. B.Gillis, B. Helferich, C. Wurster. Mit einem Geleitwort von Richard Kuhn. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [47] Hintergründiges und Ketzerisches zur Schlangenlegende findet man in ref. [11b].
- [48] A. J. Rocke, *It Began with a Dream: The 150th Anniversary of the Kekulé Structure*; Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 46–50.
- [49] C. D. Harries, V. Weiss, *Über das Ozobenzol*; Ber. **1904**, 37, 3431–3433.
- [50] A. A. Levine, A. G. Cole, *The Ozonides of ortho-xylene and structure of the benzene ring*; J. Am. Chem. Soc. **1932**, 54, 338–341.
- [51] J. P. Wibaut, P. M. Haaymann, *Ozonation of o-xylene and the structure of the benzene ring*; Nature **1939**, 44, 290.
- [52] E. Reichenbach, F. Beilstein, *Ueber die Natur der sogenannten Salylsäure*; Ann. **1864**, 132, 309–329.
- [53] N. Sokoloff, *Über Phenylchlorüre*; Z. Chemie **1865**, 601–605.
- [54] ref. [26]. S. 332.
- [55] E. Jungfleisch, *Sur le dérives chlorés de la benzine*; Bull. Soc. Chim. [2] **1865**, 4, 241–249.
- [56] E. Jungfleisch, *Sur une seconde série de dérivés chloro-substitués de la benzine*; Bull. Soc. Chim. [2] **1868**, 9, 346–356.
- [57] R. Otto, H. Ostrop, *Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid*; Ann. **1866**, 141, 93–108.
- [58] R. Otto, *Ueber zwei isomere Pentachlorbenzole und Bichlorbenzolchlorid*; Ann. **1870**, 154, 182–187.
- [59] ref. [26], S. 336–347.
- [60] A. Ladenburg, *Zur Constitution des Benzols*; Ber. **1872**, 5, 322–323.

- [61] R. Nietzky, F. Kehrmann, *Zur Kenntnis der secundären und tertiären Chinonen*; Ber. **1887**, 20, 322–328.
- [62] A. Claus, *Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins*; Ber. **1882**, 15, 1405–1411.
- [63] A. Claus, *Zur Constitution des Benzols*; Ber. **1887**, 20, 1422–1426.
- [64] J. Thomsen, *Die Constitution des Benzols*; Ber. **1886**, 19, 2944–2950.
- [65] J. Thomsen, *Die Verbrennungswärme des Benzols*; Ber. **1880**, 13, 1806–1807.
- [66] J. Thomsen, *Die Constitution des Benzols*; Ber. **1880**, 13, 1808–1811.
- [67] A. Baeyer, *Ueber die Constitution des Benzols. Ueber die Reduktionsprodukte der Terephthalsäure*; Ann. **1889**, 251, 257–311.
- [68] ref. [13], S. 1278–1280.
- [69] Neben ref. [67] haben wir für diesen Aufsatz nachstehende Veröffentlichungen Baeyers ausgewertet: [70]–[77].
- [70] A. Baeyer, *Ueber die Constitution des Benzols*; Ber. **1886**, 19, 1797–1810.
- [71] A. Baeyer, *Ueber die Constitution des Benzols*, Erste Abhandlung; Ann. **1888**, 245, 103–185.
- [72] Zweite Abhandlung; Ann. **1889**, 251, 257–311.
- [73] Dritte Abhandlung; Ann. **1890**, 256, 1–28.
- [74] Vierte Abhandlung; **1890**, 258, 1–49.
- [75] Fünfte Abhandlung; Ann. **1890**, 258, 145–219.
- [76] Sechste Abhandlung; Ann. **1891**, 266, 169–202.
- [77] Siebte Abhandlung; Ann. **1892**, 269, 145–206.
- [78] H. Wichelhaus, *Die Hypothesen über die Constitution des Benzols*; Ber. **1869**, 2, 197–199.
- [79] A. Ladenburg, *Ueber Benzolformeln*; Ber. **1869**, 2, 272–274.
- [80] M. Berthelot, *Les polymères de l'acetylene, Synthèse de la benzine*; Ann. Chim. Phys. [4], **1867**, 12, 52–81.

- [81] A. Ladenburg, *Ueber die Constitution des Mesitylens*; Ann. **1875**, 179, 163–177.
- [82] ref. [81], S. 175.
- [83] A. Ladenburg, *Ueber Benzolformeln*; Ber. **1890**, 23, 1007–1011.
- [84] M. Gruber, *Ueber die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure*; Ber. **1879**, 12, 514–522.
- [85] L. Barth, *Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin; und die Constitutionsformel des Benzols*; Monatsh. Chemie, **1880**, 1, 869–885.
- [86] J. Herzig, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol*; Monatsh. Chemie, **1882**, 3, 825–834.
- [87] A. Kekulé, *Ueber Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols*; Ann. **1883**, 221, 230–260.
- [88] A. Ladenburg, *Ueber die Constitution des Benzols*; Ann. **1888**, 246, 382–384.
- [89] (a) L. Meyer, *Ueber die Constitution des Benzols*; Ann. **1888**, 247, 251–254.
(b) N. Kuhn, K.-P. Zeller, *Lothar Meyer – eine Wiederentdeckung*; Nachrichten Chemie **2019**, 67 (November), 19–25.
- [90] H. E. Armstrong, *The determination of the constitution of carbon compounds from thermochemical data*; Phil. Mag. **1887**, 23, 73–109.
- [91] H. E. Armstrong, *An explanation of the laws which govern substitution in the case of benzene derivatives*; J. Chem. Soc. **1887**, 258–268.
- [92] H. E. Armstrong, *The structure of cycloid hydrocarbons*; Proc. Chem. Soc. **1890**, 101–105.
- [93] ref. [71], S.122 ff.
- [94] ref. [13], S. 1285/6.
- [95] (a) E. Bamberger, *Über die Constitution fünfgliedriger Ringsysteme*; Ber. **1891**, 24, 1758–1764.
(b) E. Bamberger, *Zur Constitution fünfgliedriger Ringsysteme*; Ann. **1893**, 273, 373–379.
- [96] G. Städeler, *Vorläufige Notiz über den Anisaldehyd*; J. pr. Chem. **1868**, 103, 105–107.

- [97] A. Semtsov, *Who proposed the Dewar-Formula of Benzene?*; J. Chem. Ed. **1966**, *43*, 151–152.
- [98] C. K. Ingold, *The Structure of the Benzene Nucleus. Part I. Intra-nuclear Tautomerism*; J. Chem. Soc. **1922**, 1133–1143.
- [99] C. K. Ingold, *The Structure of the Benzene Nucleus. Part II. Synthetic Formation of the Bridged Modification of the Nucleus*; J. Chem. Soc. **1922**, 1143–1153.
- [100] A. Kekulé, *Ueber die Constitution des Benzols*; Ber. **1869**, *2*, 362–365.
- [101] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; 2nd Edition, Cornell University Press, Ithaca USA, 1969, S. 185.
- [102] J. Thiele, *Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen*; Ann. **1899**, *306*, 87–142, dort S. 125 ff.
- [103] F. Henrich, *Adolf von Baeyer (1835–1917)*; J. Chem. Ed. **1930**, *7*, 1231–1248.
- [104] J. Loschmidt, *Stereochemische Studien I*; Monatsh. Chem. **1890**, *11*, 28–32.
- [105] E. Erlenmeyer jun., *Das Benzolproblem vom stereochemischen Standpunkt aus*; Ann. **1901**, *316*, 57–71.
- [106] J. Thiele, *Ueber die Constitution der ungesättigten und aromatischen Verbindungen*; Ann. **1901**, *319*, 129–143, dort S. 136 ff.
- [107] J. E. Marsh, *Van't Hoffs Hypothesis and the Constitution of Benzene*; Phil. Mag. **1888**, *26*, 426–434.
- [108] F. Hermann, *Ueber die räumliche Configuration des Benzolmoleküls*; Ber. **1888**, *21*, 1949–1959.
- [109] *Extrait de Procès-Verbaux de Séance*; Bull. Soc. Chim. Fr. **1882**, *38*, 98.
- [110] (a) J. Schmidt, *Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie*, F. Enke-Verlag Stuttgart 1906.
(b) V. Meyer, P. Jacobson, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, II. Band Veit u. Comp. Leipzig 1902, S. 46–65.
(c) Eine hervorragende Übersicht findet man auch in: C. Graebe, *Geschichte der Organischen Chemie*, J. Springer Verlag 1920, 7. Abschn., 49. Kap. *Die Konstitution der aromatischen Verbindungen*, S. 287 ff.
(d) E. Hjelt, *Geschichte der Organischen Chemie*, Verlag F. Vieweg Braunschweig 1916, S. 292ff.

- [111] J. J. Thomson, *Cathode Rays*; Phil. Mag. **1897**, 44, 293–316.
- [112] J. J. Thomson, *On the Structure of the Molecule and Chemical Combination*; Phil. Mag. **1921**, 41, 510–538; dort S. 535.
- [113] E. C. Crocker, *Application of the Octett-Theory to Single-Ring Aromatic Compounds*; J. Am. Chem. Soc. **1922**, 44, 1618–1630.
- [114] J. W. Armit, R. Robinson, *Polynuclear Heterocyclic Aromatic Types, Part II. Some Anhydronium Bases*; J. Chem. Soc. **1925**, 127, 1604–1618.
- [115] (a) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley New York 1972.
 (b) M. Solà, *Forty years of Clar's aromatic π -sextet rule*; *Frontiers in Chemistry* **2013**, 1, 1–8.
- [116] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen*; Z. Phys. **1931**, 70, 204–206.
- [117] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten*; Z. Phys. **1931**, 72, 310–337.
- [118] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*; Z. Elektrochem. **1937**, 43, 752–788.
- [119] L. Pauling, G. W. Wheland, *Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radical*; J. Chem. Phys. **1933**, 1, 362–374; Errata: **1934**, 2, 482. Der Begriff canonical (= kanonisch) leitet sich aus dem kanonischen Recht ab, das die Gesamtheit aller kirchenrechtlichen Normen umfasst.
- [120] L. Pauling, J. Sherman, *The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronical Structures*; J. Chem. Phys. **1933**, 1, 606–617.
- [121] C. K. Ingold, *Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions*; Chem. Rev. **1934**, 15, 225–274; dort S. 250–252.
- [122] E. V. Anslyn, D. A. Daugherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalitos, USA 2006, S. 20.
- [123] A. L. Sklar, *Theory of Color of Organic Compounds*; J. Chem. Phys. **1937**, 5, 669–681.

- [124] D. P. Craig, *Polar structures in the Theory of Conjugated Molecules III. The Energy Levels of Benzene*; Proc. Roy. Soc. A **1950**, 200, 401–409.
- [125] F. Arndt, E. Scholz, P. Nachtwey, *Über Dipyrilene und über die Bindungsverhältnisse in Pyron-Ringsystemen*; Ber. **1924**, 57, 1903–1911.
- [126] F. Arndt, *Gleichgewicht und "Zwischenstufe"*; Ber. **1930**, 63, 2963–2966.
- [127] F. Arndt, B. Eistert, *Über den "Resonanz"- und "Zwischenstufen"-Begriff bei organischen Substanzen mit mehrfachen Bindungen und die Elektronenformeln*; Z. Phys. Chem. [B] **1936**, 31, 125–131.
- [128] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen III*; Z. Phys **1932**, 76, 628–648.
- [129] W. v. E. Doering, L. H. Knox, *The Cycloheptatrienylium (Tropylium) Ion*; J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 3203–3206.
- [130] G. Maier, *Tetraedrane and Cyclobutadiene*; Angew. Chem. Int. Ed. **1988**, 27, 309–332.
- [131] R. Willstätter, E. Waser, *Über Cyclooctatetraen. V. Mitteilung zur Kenntnis der Cyclooctan-Reihe*; Ber. **1911**, 44, 3423–3445.
- [132] J. S. Siegel, Y. Tobe, (Eds.), *Monocyclic Arenes, Quasiarenes, and Annulenes in: Science of Synthesis*, Vol. 45a, 2009, Thieme-Verlag Stuttgart, New York.
- [133] A. A. Frost, B. Musulin, *A Mnemonic Device for Molecular Orbital Energies*; J. Chem. Phys. **1953**, 21, 572–573.
- [134] R. Breslow, J. T. Groves, *Cyclopropenyl Cation. Synthesis and Characterization*; J. Am. Chem. Soc. **1970**, 92, 984–987.
- [135] K. Lonsdale (née Yardley), *The Structure of the Benzene Ring*; Nature **1928**, 122, 810; Proc. Roy. Soc. A **1929**, 123, 494–515.
- [136] K. Lonsdale, *The Structure of the Hexachlorobenzene Using the Fourier Method*; Proc. Roy. Soc. A **1931**, 133, 536–553.
- [137] L. O. Brockway, J. M. Robertson, *The Crystal Structure of Hexamethylbenzene and the Length of the Methyl Group Bond to Aromatic Carbon Atoms*; J. Chem. Soc. **1939**, 1324–1332.

- [138] E. G. Cox, J. A. S. Smith, *Crystal Structure of Benzene at -3°C* ; Nature **1954**, 173, 75; Proc. Roy. Soc. A **1958**, 247, 1–21.
- [139] B. Stoicheff, *The Rotational Raman Spectrum of Benzene Vapor*; J. Chem. Phys. **1953**, 21, 1410–1411.
- [140] R. Wierl, *Elektronenbeugung und Molekülbau*; Ann. Physik **1931**, 400, 521–564.
- [141] (a) L. Pauling, L. O. Brockway, *A Study of the Methods of Interpretation of Electron Diffraction Photographs of Gas Molecules, with Results for Benzene and Carbontetrachloride*; J. Chem. Phys. **1934**, 2, 867–881.
(b) V. Schomaker, L. Pauling, *The Electron Diffraction Investigation of the Structure of Benzene, Pyridine, Pyrazine, Butadiene-1.3, Cyclopentadiene, Furan, Pyrrole, and Thiophene*; J. Am. Chem. Soc. **1939**, 61, 1769–1780.
- [142] S. Gunderson, S. Samdal, T. G. Strand, H. V. Volden, *Benzene; high level quantum chemical calculations, gas electron diffraction pattern recorded on Fuji imaging plates and the method to explore systematic discrepancies which was used to determine an improved sector correction*; J. Mol. Structure **2007**, 832, 164–171.
- [143] D. G. de Oteyza *et al.*, *Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions*; Science **2013**, 340, 1434–1437.
- [144] S. S. Shaik, P. Hiberty, *When Does Electronic Delocalization Become a Driving Force of Molecular Shape and Stability? The “Aromatic” Sextet*; J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 3089–3095.
- [145] P. C. Hiberty, E. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *Why does Benzene Possess a D_{6h} Symmetry? A Quasiclassical Approach for Probing π -Bonding and Delocalization Energies*; J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 7760–7768.
- [146] (a) P. v. R. Schleyer (guest editor), *Aromaticity*; Chem. Rev. **2001**, 101, 1116–1566.
(b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Nucleus-Independent Chemical Shifts as an Aromaticity Criterion*; Chem. Rev. **2005**, 105, 3842–3888.
- [147] (a) J. Neus, *Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs*, HYLE Publications Karlsruhe 2002.
(b) P. Lazaretti, *Ring Currents*; Progr. Nucl. Magn. Res. Spectroscopy **2000**, 36, 1–88.

- [148] E. Vogel, H. D. Roth, *The Cyclodecapentaene System*; Angew. Chem. Int. Ed. **1964**, 3, 228–229; E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, *1,6-Methano[10]annulene*; Org. Synth. **1974**, 54, 11–18.
- [149] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amid, *The Synthesis of Fully Conjugated Macrocylic Polyenes. Cyclooctadecanonaene ([18]Annulene), Cyclotetracosadodecacene ([24]Annulene), and Cyclotriacontapentadecacene ([30]Annulene)*; J. Am. Chem. Soc. **1962**, 84, 274–284; K. Stöckel, F. Sondheimer, Org. Synth. **1974**, 54, 1–10.
- [150] G. Schröder, J. F. M. Ott, *Zur Kenntnis des [16]Annulens*; Tetrahedron Lett. **1966**, 7, 4083–4088.
- [151] E. Bamberger, *Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme*; Ann. **1890**, 257, 1–55.
- [152] F. Wreden, *Ueber die Konstitution von Naphtalin*, Ber. **1876**, 9, 590–592.
- [153] K. v. Auwers, A. Frühling, *Über die Spektrochemie mehrkerniger Verbindungen und die Konstitution des Naphthalins*; Ann. **1921**, 422, 192–230.
- [154] N. Nakato, *Versuche zur Frage des Naphthalin-Modells*; Ber. **1931**, 64, 2059–2069.
- [155] R. Wegscheider, *Über graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen*; Monatsh. Chemie **1880**, 1, 908–918.
- [156] ref. [101], S. 182.
- [157] G. W. Wheland, *The Number of Canonical Structures of Each Degree of Excitation for Unsaturated and Aromatic Compounds*; J. Chem. Phys. **1935**, 3, 356–361.
- [158] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen*; Z. Phys. **1932**, 76, 628–648.
- [159] (a) D. W. J. Cruickshank, *X-ray Results on Aromatic Hydrocarbons*; Tetrahedron **1962**, 17, 155–161.
(b) I. A. Fedorov, Y. N. Zhuravlev, V. P. Berveno, *Electronic Structure and Chemical Bond in Naphthalene and Anthracene*; Phys. Chem. Chem. Phys. **2011**, 13, 5679–5686.
(c) Z. B. Maksic, D. Baric, T. Müller, *Clar's Sextet Rule Is a Consequence of the σ -Electron Framework*; J. Phys. Chem. (A) **2006**, 110, 10135–10147.
- [160] C. Graebe, C. Liebermann, *Über Anthracen und Alizarin*; Ann. **1870**, Suppl. VII, 257–322.

- [161] (a) W. A. van Dorp, *Ueber eine neue Synthese des Anthracens*; Ber. **1872**, 5, 1070–1072.
(b) A. Behr, W. A. van Dorp, *Zur Constitution des Anthracens*; Ber. **1874**, 7, 16–19.
- [162] (a) E. Ostermayer, R. Fittig, *Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlenteer*; Ber. **1872**, 5, 933–937.
(b) R. Fittig, E. Ostermayer, *Ueber das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlenteer*; Ann. **1873**, 166, 361–382.
- [163] (a) C. Graebe, *Ueber einen neuen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff*; Ber. **1872**, 5, 861–863.
(b) C. Graebe, *Ueber Phenathren*; Ann. **1873**, 167, 131–166.
- [164] C. Graebe, *Zur Abwehr*; Ber. **1872**, 5, 968–969.
- [165] C. Glaser, *Eine Erwiderung*; Ber. **1872**, 5, 982.
- [166] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I und II, Academic Press London 1964.
- [167] H. Hopf, *My Favorite Aromatic Compounds – A Tribute to Friedrich August Kekulé*; Chem. Rec. **2014**, 14, 979–1000.
- [168] M. S. Newman, D. Lednice, *The Synthesis and Resolution of Hexahelicene*; J. Am. Chem. Soc. **1956**, 78, 4765–4770.
- [169] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Photogeneration of Octacene and Nonacene*; Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, 49, 4125–4128.
- [170] (a) F. Dötz, J. D. Brandt, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *Synthesis of large polycyclic aromatic hydrocarbons, variation of size and periphery*; J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 7707–7717.
(b) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Polyphenylene Nanostructures*; Chem. Rev. **1999**, 99, 1747–1786.
- [171] F. Diederich, H. A. Staab, *Benzenoid versus Annulenoid Aromaticity, Synthesis and Properties of Kekulene*; Angew. Chem. Int. Ed. **1978**, 17, 372–374; H. A. Staab, F. Diederich, *Cycloarenes, a New Class of Aromatic Compounds I, Synthesis of Kekulene*; Chem. Ber. **1983**, 116, 3487–3503.
- [172] H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, E. Schweitzer, *Cycloarenes, a New Class of Aromatic Compounds II, Molecular Structure and Spectroscopic Properties of Kekulene*; Chem. Ber. **1983**, 116, 3504–3512; C. Krieger, F. Diederich, D.

- Schweitzer, H- A. Staab, *Molecular Structures and Spectroscopic Properties of Kekulene*; Angew. Chem. Int. Ed. **1979**, *18*, 699–701.
- [173] J. Cioslowsky, P. B. O'Connor, E. D. Fleischmann, *Is Superbenzene Superaromatic?*; J. Am. Chem. Soc. **1991**, *113*, 1086–1089.
- [174] J. Aihara, *Is Superaromaticity a Fact or an Artifact? The Kekulene Problem*; J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 865–868; J. Aihara, *Non-Superaromatic Reference by Graph Theory for a Super-Ring Molecule*; J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1995**, *91*, 237–239.
- [175] H. Jiao, P. v. Ragué Schleyer; *Is Kekulene Really Superaromatic?*; Angew. Chem. Int. Ed. **1996**, *35*, 2383–2386.
- [176] I. Pozzo, C. Majzik, N. Pavlicek, M. Melle-Franco, E. Guitian, D. Pena, L. Gross, D. Perez, *Revisiting Kekulene: Synthesis and Single-Molecule Imaging*; J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 15488–15493.
- [177] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Weinheim 1995, S. 509.
- [178] H. J. Tobler, A. Bauder, H. H. Günthard, *The microwave spectrum and dipole moment of azulene*; J. Mol. Spectrosc. **1965**, *18*, 239–246.
- [179] O. Bastiansen, J. L. Derissen, *An Electron Diffraction Investigation of the Molecular Structure of Azulene*; Acta Chim. Scand. **1966**, *20*, 1319–1324.
- [180] W. Baker, *The development of the concept of aromaticity*, S. 28–67 in: A. Todd (Ed.), *Perspectives in organic chemistry*, Interscience Publ. New York, London 1956.
- [181] W. H. Mills, I. G. Nixon, *Stereochemical Influences on Aromatic Substitution. Substitution Derivatives of 5-Hydroxyhydrindene*; J. Chem. Soc. **1930**, 2510–2524
- [182] G. Schroeter, *Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen*; Ann. **1922**, *426*, 83–246.
- [183] G. D. Parker, *Substitution in 3:4-Dialkylphenols*; J. Chem Soc. **1948**, 2143–2146.
- [184] J. S. Siegel, *Der Mills-Nixon-Effekt: Zu welchem Ende?*; Angew. Chem. **1994**, *106*, 1808–1810.
- [185] H. Meier, Eu. Müller, H. Suhr, *Kernresonanzuntersuchungen zum Mills-Nixon-Effekt*; Tetrahedron **1967**, *23*, 3713–3721; s. auch:
H. Meier, J. Heiss, H. Suhr, Eu. Müller, *Energetische Untersuchungen zum Mills-Nixon-Effekt*; Tetrahedron **1968**, *24*, 2307–2325.

- [186] (a) A. Stanger, *Is the Mills Nixon effect real?*; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8277–8280.
(b) vgl. ref. [145], S. 7766ff
- [187] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Der Effekt angular anellierter, gespannter Ringe auf Benzol*; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321–325; siehe auch:
A. K. Sadana, R. K. Saini, W. E. Billups, *Cyclobutarenes and related compounds*; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1539–1602
- [188] K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Bond alternation in triannelated benzenes*; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583–9587.
- [189] H. -B. Bürgi, J. S. Siegel, N. Frank, P. Gantzel, K. Baldrige, K. Hardcastle, J. Ziller, *Kristallographischer Nachweis der Cyclohexatrien-Struktur von Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol: Bindungslängenalternanz nach Widerlegung der Mills-Nixon-Theorie*; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575–1577.
- [190] (a) N. Verdal, B. S. Hudson, *Inelastic neutron scattering and periodic DFT studies of crystalline aromatic materials: Biphenylene – A Mills-Nixon molecule*; *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *44*, 416–423.
(b) M. Hodoscek, *Theoretical study of Mills-Nixon effect in naphthocyclobutenes and -cyclobutadienes*; *Theor. Chim. Acta* **1993**, *86*, 343–351.
- [191] W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, 2. Band, Akademische Verlagsges. Leipzig 1954, S. 616ff.
- [192] vgl. dazu: F. Klages, *Lehrbuch der Organischen Chemie II*. Band, W.de Gruyter-Verlag Berlin 1962, S. 204.