Über die Erklärung der Substitution bei aromatischen Verbindungen;

von

A. F. Holleman.

Herr Flürscheim hat vor einigen Jahren eine Hypothese geäußert ¹⁾ zur Erklärung der bekannten Erscheinung, daß bei der Einführung eines zweiten Substituenten in ein monosubstituiertes Benzol bald para- und ortho-, bald hauptsächlich meta-Derivate entstehen. Seine Ansichten hat er im vorigen Jahre näher auseinandergesetzt und erweitert ²⁾ und ist jüngst ³⁾ auf dieselben wieder zurückgekommen.

Nun habe ich im Recueil 22, 278 schon ganz kurz gezeigt, daß Flürscheims Hypothese nicht imstande ist, die Tatsachen zu erklären; ich werde jetzt versuchen, dies etwas ausführlicher nachzuweisen.

Die Grundanschauung, von welcher Herr Flürscheim ausgeht, ist der Claus-Wernersche Satz: nach diesem besitzen die Atome eine gewisse Menge Affinität, welche für die verschiedenen Gattungen quantitativ verschieden ist. Bindet nun ein gewisses Atom ein anderes stark, so bleibt für die Bindung von anderen Atomen eine geringere Menge Affinität übrig, als wenn das erste Atom schwach gebunden gewesen war. Wenn im Benzolkern — so behauptet Herr Flürscheim — eins der Wasserstoffatome durch einen Substituent A ersetzt ist, der sehr fest haftet, so bleibt am Kohlenstoffatom, das A trägt, nur noch wenig Affinität übrig; die beiden ortho-Kohlenstoffatome werden daher nur lose mit der Gruppe CA gebunden sein, werden also mehr Affinität disponibel haben, wie im unsubstituierten Benzol; mit einem Teile derselben werden sie die meta-C-Atome fester binden, welche dadurch weniger Affinität für das para-C-Atom übrig behalten; letzteres muß demzufolge auch freie Affinität aufweisen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 66, 321.

²⁾ Das. [2] 71, 497.

³⁾ Ber. 39, 2015.

wie das ortho-C-Atom. Substitution muß demgemäß an den Stellen ortho und para geschehen.

Sogar weiß Herr Flürscheim zu deuten, daß die Substitution an der Parastellung immer überwiegt; dazu ist nur notwendig die Benzolformel von Claus (mit den diagonalen Bindungen) anzunehmen, da man in ihr neben der Übertragung der Affinitätswirkungen von Substituenten über die ortho- und meta-C-Atome hinweg nach dem para-C-Atom noch die in gleicher Richtung wirkende diagonale Affinitätswirkung zwischen para-C-Atomen zu berücksichtigen hat.

Haftet dagegen ein Substituent, z. B. die Sulfogruppe, schwach am Benzolkohlenstoff, so wird dieser die ortho-C-Atome stark binden. Letztere binden dann die meta-C-Atome schwach, diese dagegen das para-C-Atom stärker; die Reaktion erfolgt in meta. Auch hier soll die Claussche Benzolformel erklären können, weshalb von den Nebenprodukten das ortho-Derivat stets überwiegt.

Gegen diese Vorstellungen ist zunächst einzuwenden, daß man, von den genannten Prämissen ausgehend, durchaus nicht einsehen kann, weshalb die Substitution (mit oder ohne vorherige Addition) gerade so verlaufen soll, wie oben angegeben ist. Wenn man nach dem Vorbild von Herrn Flürscheim zur Verdeutlichung seiner Gedanken folgende Schemata

zeichnet, in welchen die starken Striche feste, die dünnen schwache Bindung bedeuten, so ergibt sich sofort, daß sowohl in den meta-, als in den ortho-Stellen eine schwache und eine starke Bindung zusammenkommen, in beiden also gleich viel Affinität für eine Addition zur Verfügung stehen muß. Will man lieber eine direkte Substitution annehmen, so müssen die Wasserstoffatome in den ortho- und meta-Stellen wieder gleich fest gebunden sein, also ihr Ersatz gleich leicht stattfinden. Man würde also schließen müssen, daß in dem einen Fall hauptsächlich para-Verbindung sich bildet nebst nahezu gleichen Mengen ortho- und meta-Verbindung, im

anderen Fall nahezu gleiche Mengen ortho- und meta-Körper entstehen, was offenbar nicht zutrifft.

Zieht man die Benzolformel von Claus heran, so wird die Sache nicht besser. Denn ist der Substituent stark an ein Kohlenstoffatom des Ringes gebunden, so muß seine übrig bleibende Affinität jetzt über drei andere Kohlenstoffatome verteilt werden; nicht nur die beiden ortho-C-Atome werden dann von der Gruppe C A nur lose gebunden, sondern auch das para-C-Atom; die Bindungen zwischen den Atomen 3,4 und 5,4 werden daher fester, als im unsubstituierten Benzol, wodurch diejenigen zwischen 2 und 3, und 5 und 6 loser werden, als bei der Annahme der einfachen Sechseckformel der Fall wäre. Bei der Unbestimmtheit von den Wörtern „lose“ und „fest“ wäre dann gar nicht mehr vorauszusagen, wie die Substitution erfolgen sollte; und dasselbe läßt sich behaupten, wenn der Substituent A lose an ein Kohlenstoffatom des Ringes gebunden war.

Einen zweiten Einwand gegen Flürscheims Hypothese habe ich früher¹⁾ schon kurz hervorgehoben. Es ist der völlige Mangel eines sicheren Kennzeichens, ob ein Substituent fest oder lose an einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns haftet. Hierauf hat Herr Flürscheim a. a. O. geantwortet, daß er die Bindungsfestigkeit aus dem Sättigungsgrade des an den Kern gebundenen Atoms ableitet. Ist es gesättigt — „wie aus dem Fehlen weiteren Additionsvermögens und der Tendenz zur Dissoziation hervorgeht“, — so soll es schwach haften, stark dagegen, wenn es ungesättigt ist. Mit diesem Kennzeichen gerät man jedoch in viele Schwierigkeiten. Daß die gesättigte Methylgruppe (und viele ihrer Derivate), welche demnach lose gebunden und meta-Derivate geben sollte, trotzdem aber para-ortho-Derivate liefert, eine Ausnahme macht, hat Herr Flürscheim selber schon hervorgehoben. Auch gibt es Gruppen, welche eine Nitrogruppe nach der meta-, ein Chloratom nach der para-Stelle richten, nämlich CHCl_2 und CCl_3 ; für die Sulfogruppe kann man im Zweifel sein, ob ihr Schwefelatom gesättigt ist oder nicht, da ja die Überschwefelsäure existiert; für die Nitrogruppe, welche weitere

¹⁾ Recueil 22, 278.

Substituenten nach meta richtet, wäre demnach anzunehmen, daß dieselbe gesättigt, ihr Stickstoffatom also fünfwertig ist, wiewohl Nitrokörper durchaus nicht die Eigenschaften von Verbindungen mit fünfwertigen Stickstoff besitzen; usw.

Der Versuch des Herrn Flürscheim zur Lösung des Substitutionsproblems muß daher, wie so viele andere, als mißlungen angesehen werden. Er hat mit manchen von diesen die völlige Unbestimmtheit seiner Prämissen gemein, welche hier in den Begriffen einer „losen“ oder „festen“ Bindung ihren Ausdruck finden. Dieser Weg zur Lösung sollte meines Erachtens, weil aussichtslos, völlig verlassen werden. Welcher andere dann zum Zwecke führen wird, läßt sich zurzeit nicht angeben. Meine quantitative Bestimmung der Verhältnisse, in welchen ortho-, meta- und para-Verbindungen gleichzeitig entstehen, wird das Material liefern können, an welchem neue Versuche zur Lösung der genannten Frage geprüft werden können.

Amsterdam, August 1906.