

Orientierende Einflüsse im Benzolkern;

von

Jul. Obermiller.

(Mitteilung aus dem Chem.-technischen Laboratorium der K. technischen Hochschule München.)

Vor kurzem hat sich B. Flürscheim¹⁾ gegen meine Ausführungen, welche dieses Thema behandeln²⁾, gewandt, und sucht zu beweisen, daß die Grundanschauungen, mit Hilfe deren ich eine befriedigende Erklärung für bekannte Erscheinungen der Orientierung im Benzolkern zu geben suchte, „unhaltbar“ seien, weswegen es sich für ihn auch „erübrigt, näher auf meine Folgerungen einzugehen“.

Da ich nun während meiner langjährigen Tätigkeit in der Technik reichlich Gelegenheit gefunden habe, die Substitutionsverhältnisse beim Benzolkern kennen zu lernen, und da ich auch glaube, es zu einer gewissen Übersicht über dieses Gebiet gebracht zu haben, so wäre es mir immerhin interessant gewesen, wenn Flürscheim es der Mühe für wert gehalten hätte, mir mitzuteilen, worin der angebliche „Widerspruch meiner Theorie mit zahlreichen Erfahrungstatsachen“ eigentlich besteht.

Daß da und dort Widersprüche mit meiner Erklärung gefunden werden können, ist selbstverständlich, und es fragt sich dann nur, ob diese Widersprüche wirklich derart sind, daß sie meine Anschauungen umzustoßen vermögen, oder ob sie nicht eine andere, vielleicht überraschende, Lösung finden können.

Den einzigen Widerspruch, den ich selbst bis jetzt gefunden habe, will ich recht gern hier mitteilen. Es ist nämlich die Tatsache, daß Benzaldehyd beim Nitrieren in der Kälte etwa 15–20% ortho- und 80% meta- neben verschwindend

¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 165.

²⁾ Dies. Journ. [2] 75, 1.

wenig para-Verbindung gibt. Nach meiner Anschauung wäre es durchaus unverständlich, daß nur das am wenigsten (meta) und das am meisten (ortho) behinderte Isomere entstehen soll. Ich vermute jedoch, daß hierbei, bei der großen Anlagerungsfähigkeit der Aldehydgruppe, vielleicht labile Additionsprodukte entstehen, welche sich beim Nitrieren verschieden verhalten, ganz ähnlich, wie es nach meiner Ansicht¹⁾ bei der Amidogruppe der Fall zu sein scheint, — eine Ansicht, welche, was die Amidogruppe betrifft, in ähnlicher Weise auch früher schon von Flürscheim²⁾ ausgesprochen worden ist.

Die erwähnten, von Flürscheim angekündigten Widersprüche mit meiner Theorie sollen sich nun speziell beziehen auf meine Ausführungen über Substitutionen im allgemeinen, über den Ersatz von Substituenten durch andere, sowie über den Einfluß von Substituenten auf die Acidität, welche letztere nach meinen dort begründeten Vermutungen stets am stärksten bei den ortho-Derivaten und am schwächsten bei den meta-Derivaten ausgesprochen zu sein scheint.

Ich selbst habe dort bewiesen, daß dies jedenfalls für die drei Sulfanilsäuren zutrifft (S. 54). Auch für die Sulfonsäuren des Phenols³⁾ scheint dies nach meinen Beobachtungen zuzutreffen, und betreffs der drei Nitraniline ist dies z. B. durch Joh. Thiele⁴⁾ einwandfrei nachgewiesen worden.

Da mir Flürscheim nun vorwirft, daß ich zwar seine Theorie⁵⁾, welche auf andere Weise die orientierenden Einflüsse zu erklären sucht, recht unzureichend genannt habe, — eine Ansicht, welche übrigens auch von anderer Seite⁶⁾ schon ausgesprochen worden ist — daß ich aber nicht zeige, warum und wo seine Theorie versagen soll, so möchte ich gleich hier bemerken, daß ich alle die Tatsachen, welche mich selbst bewogen haben, das Vorhandensein meta-orientierender Kräfte auszuschließen, und die meta-Orientierung einzig und allein als Resultat starker sterischer Behinderung der ortho- und der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 2.

²⁾ Dies. Journ. [2] 66, 326.

³⁾ Ber. 40, 3633 (1907).

⁴⁾ Ann. Chem. 347, 142 (1906).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 66, 321.

⁶⁾ Holleman, dies. Journ. [2] 74, 157.

para-Stellungen aufzufaßen, genau aufgezählt habe. Da Flürsheim nun stolz betont¹⁾, daß seine „eigene, äußerst einfache Substitutionstheorie dem gesamten, bisher bekannten Tatsachenmaterial ausnahmslos gerecht wird“, und daß „noch kein einziger stichhaltiger Einwand vorgebracht“ worden sei, so möchte ich hier vorläufig feststellen, daß diese von mir angeführten Tatsachen alle in starkem Widerspruch zu einer direkten meta-Orientierung, welche von Flürsheim angenommen wird, stehen.

Ehe ich nun auf die Einzelheiten der Beweisführung für diese meine Annahme nochmals näher eingehe, sei es mir gestattet, die Gegensätze unserer beiden Theorien hervorzuheben.

Flürsheim nimmt an, daß zu unterscheiden ist zwischen Substituenten mit starker Bindung (Halogene, NH_2) und solchen mit schwacher Bindung (NO_2 , SO_3H).

Erstere orientieren nach ortho und para, letztere nach meta.

Stark haftende Substituenten sind nach ihm nun die ungesättigten, d. h. solche²⁾, deren Haftatom, welches die Bindung mit dem Kern vermittelt, sich nicht in seinem höchstwertigen Zustand befindet, weshalb ihm auch größere Affinitätsmengen zur Verfügung stehen sollen, als einem schwach haftenden Substituenten, dessen Haftatom im höchstwertigen Zustande sich befindet.

Aus der ortho- und para-Orientierung der CH_3 -Gruppe glaubt er dann umgekehrt schließen zu müssen, daß diese Gruppe jedenfalls nicht voll gesättigt ist.

Die orientierende Kraft eines solchen Substituenten besteht dann nach ihm darin, daß infolge seiner stärkeren oder schwächeren Bindung am Kerne an den betreffenden bevorzugten Stellen Affinitätsüberschüsse auftreten, und daß diese Überschüsse der Grund sind für eine dort erfolgende Substitution, jedoch unter einer intermediär anzunehmenden Anlagerung.

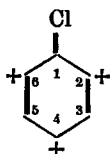
Er geht dabei von dem Standpunkte aus, daß jedem Atom ein bestimmter Affinitätsinhalt zuzuerkennen ist, und daß zum

¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 179.

²⁾ Dies. Journ. [2] 71, 498.

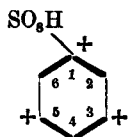
Zustandekommen einer Bindung von beiden Seiten stets gleichviel Affinität beigebracht werden muß.¹⁾

An der Bindung mit einem stark haftenden Substituenten nun, wie z. B. Cl, beteiligt sich deshalb das Kohlenstoffatom 1 auch sehr stark, und hat dann aus diesem Grunde für die Bindung mit 2 und 6 nur wenig Affinität mehr übrig, weshalb diese Bindungen nur schwach sind. Bei 2 und 6 treten deshalb Affinitätsüberschüsse auf, welche zum Teil dazu verwendet werden, 3 bezw. 5 stärker zu binden.



Dort ist deswegen wieder Affinitätsmangel und aus diesem Grunde sind dann auch die Bindungen 3:4 und 5:4 wieder schwach. Infolgedessen muß bei 4 wieder ein Überschuß auftreten, und es tritt also ortho- und para-Orientierung ein.

Umgekehrt tritt bei einem Substituenten mit schwacher Bindung, wie z. B. SO_3H , schon bei 1 Affinitätsüberschuß auf.



2 und 6 werden deshalb stark gebunden, und 3 bezw. 5 wieder schwach. Infolgedessen treten bei 3 und 5 Überschüsse auf, welche zum Teil wieder dazu verwendet werden, 4 stark zu binden. Hier tritt also dann meta-Orientierung ein, und der Überschuß bei 1 soll dann den leichten Ersatz der Sulfoxylgruppe z. B. durch die Nitrogruppe erklären.

Flürscheim nimmt also die Fortpflanzung des Einflusses des orientierenden Substituenten über ortho und meta nach para an, ganz im Sinne der Kekulé'schen Formulierung des Benzolrings.

Was jetzt meine eigene Theorie betrifft, so habe ich mich auf den Standpunkt gestellt, daß bestimmte zentrale para-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 172 u. 173.

Beziehungen im Ringe anzunehmen sind (s. frühere Abhandl. S. 18), welchen, wie ich aus dem Verhalten des Acetylens z. B. abgeleitet habe, als „Pseudobindungen“ jedoch nur geringere Affinitätsmengen, als den echten Ringbindungen, zur Verfügung stehen (S. 41). Sie sind an und für sich sehr labil und werden nur durch das feste Gefüge des Benzolrings stabil gemacht.

Die para-Derivate erscheinen dann gewissermaßen als zentrische ortho-Derivate, was jedenfalls mit der Ähnlichkeit des Verhaltens dieser beiden Arten von Isomeren durchaus im Einklang fest.

Weiter nehme ich — in Übereinstimmung mit Flürscheim — an, daß jedem Atom ein bestimmter Affinitätsinhalt zukommt.¹⁾

Im Gegensatze zu ihm jedoch behaupte ich, daß es nicht notwendig ist, daß zu einer Bindung von beiden Seiten gleich viel Affinität beigesteuert werden muß. Die Stärke der Bindung resultiert vielmehr ganz einfach im Sinne der Formel

$$\frac{m \cdot m'}{r^2},$$

welche ja für die gegenseitige Anziehung zweier Kräfte ganz allgemeine Gültigkeit hat, aus den von beiden Seiten zur Verfügung stehenden Affinitätsmengen. Die Größe r kann dann wohl nur durch sterische Behinderung (Platzmangel) beeinflußt werden (S. 23), d. h. je näher die beiden gebundenen Atome zusammentreten können, um so fester wird die Bindung sein.

Weiterhin habe ich angenommen, daß für die verschiedenen Bindungen verschiedene Affinitätsmengen notwendig sind, welche je innerhalb bestimmter Grenzen schwanken können.

Labile Bindungen entstehen dann also sowohl durch Mangel an Affinität, als auch durch Auseinandergedrängtwerden der Atome infolge von Platzmangel.

Den Anspruch an Affinitätszuschuß nun, den der Substituent A an ein Kohlenstoffatom stellt zur Ermöglichung einer Bindung, habe ich das „Valenzbedürfnis-C“ des Substituenten A genannt.

¹⁾ Ich stehe jedoch nicht auf dem Standpunkte, daß man ohne weiteres schließen darf, daß die Atome in ihren verschiedenen Wertigkeitsstufen auch gleichen Affinitätsinhalt haben.

Da nach meinen Ausführungen ein Wasserstoffatom das kleinste Valenzbedürfnis-C zu haben scheint, so muß für jeden andern Substituenten mehr Affinität beigebracht werden, als es vorher dem Wasserstoffatome gegenüber der Fall war, und dies geschieht in erster Linie durch Schwächung der Wasserstoffbindungen der direkt mit dem Kohlenstoffatome, welches den Substituenten trägt, in Beziehung stehenden ortho- und para-Stellungen. Von diesen beteiligt sich dann die ortho-Stellung in höherem Maße, als die para-Stellung, an der Beischaftung der nötigen Affinität.¹⁾

Ich stehe also — im Gegensatze zu der herrschenden Annahme — auf dem Standpunkt, daß den Substitutionen an echten, aromatischen Ringen keine Anlagerungen vorausgehen, und daß nur die mehr oder weniger große Lockerung der Wasserstoffbindungen der Grund für die Reaktionsbegünstigung der entsprechenden Stellungen ist. Bei sämtlichen Substituenten wäre dies also am meisten der Fall in ihrer ortho-Stellung; am wenigsten werden in ihrer meta-Stellung Störungen der Reaktionsfähigkeit dieser Stellungen von sterischen Verhältnissen bedingt.

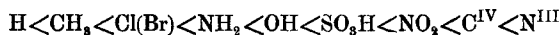
Aus der größeren oder geringeren Reaktionsfähigkeit der ortho- bzw. der para-ständigen Substituenten schließe ich auf die Größe des Valenzbedürfnisses²⁾ des beeinflussenden Substituenten.

Echte Orientierungen, d. h. Reaktionsbegünstigungen sind deshalb nach dieser meiner Erklärung nur in ortho- und para-Stellungen zu erwarten.³⁾

Zur Erklärung der meta-Orientierung nun habe ich die Ansicht vertreten, daß mit der orientierenden Wirkung

¹⁾ Das habe ich daraus geschlossen, daß in den drei Nitrochlorbenzolen das Chloratom des ortho-Derivates am reaktionsfähigsten ist.

²⁾ Dieses steigt in der Reihenfolge:



(S. 47). Bei gegenseitigem Einfluß zweier Substituenten ist im allgemeinen stets der mit kleinerem Valenzbedürfnis-C in erhöhtem Maße reaktionsfähig (S. 22).

³⁾ Eine gewisse Steigerung der Reaktionsfähigkeit von meta-Stellungen stelle ich nicht in Abrede, doch ist diese bedeutend geringer, als die ortho- bzw. para-ständiger Substituenten.

d. h. Reaktionsbegünstigung eines Substituenten eine Reaktionshemmung Hand in Hand geht, welche dieser Substituent ausübt, und welche hervorgerufen wird durch sterische Verhältnisse (Platzversperrung) (S. 10).

Eine solche reaktionshemmende Platzversperrung orthoständiger Substituenten ist nun vor allen Dingen von V. Meyer und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen schon bewiesen worden.

Weiterhin hat A. Werner, was mir leider bis jetzt entgangen war, schon früher den Standpunkt vertreten, daß die orientierende Wirkung vorhandener Substituenten sowohl von ihrer chemischen Natur, als auch von sterischen Ursachen herrührt.

Flürscheim erklärt nun, dieser letztere Satz müsse wesentlich eingeschränkt werden, weil „die sterische Hinderung, die ein Substituent auf das meta- und para-Kohlenstoffatom ausübt, kaum verschieden und in beiden Fällen ganz verschwindend“ sei, so daß „sterische Ursachen in der Frage, ob meta- oder para-Orientierung eintritt, unmöglich mitbestimmend“ sein können.¹⁾

Ich möchte mir die Frage erlauben, woher leitet denn Flürscheim die Berechtigung zu dieser Behauptung ab?

Man darf sich doch nicht auf den Standpunkt stellen, daß z. B. alles, was aus der Kekulé'schen Benzolformel nicht ohne weiteres abgelesen werden kann, deshalb auch unmöglich ist.

Eine Benzolformulierung mit zentrischen para-Beziehungen würde eine para-Stellung, wie ich oben schon erwähnt habe, einfach als eine Art zentrischer ortho-Stellung erscheinen lassen, und dann wäre eine sterische Behinderung dieser para-Stellung immerhin nicht so „unmöglich“, wie Flürscheim meint, der die Möglichkeit der Behinderung einer ortho-Stellung ja selbst zugibt.

Über die richtige Formulierung des Benzolrings ist durchaus noch nicht das letzte Wort gesprochen, und jede Annahme, die gewisse Erscheinungen, welche vorher unverständlich waren, dem Verständnis näher bringt, ist ein Beitrag zur richtigen Erkenntnis seiner Konstitution.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 501.

Was die Ursachen einer sterischen Behinderung nun betrifft, so habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß nach V. Meyer die verhindernden Radikale stets das größte Atomgewicht haben, und daß in diesem Satze das Wort „Atomgewicht“ vielleicht besser durch das Wort „Volumen“ zu ersetzen sei (S. 6), und daß außerdem bei kettenförmigen Substituenten in erster Linie das Volumen der dem Benzolkern direkt benachbarten Gruppe in Betracht käme (S. 7).

Ein solches Volumen setzt sich nun zusammen aus den einzelnen Atomvolumen, welche nach den neueren Auffassungen ja bestehen aus der eigentlichen Masse der Atome, vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther, welche die Atome umgibt.¹⁾

Die sterische Behinderung hängt nun meiner Ansicht nach nicht nur von diesem Gesamtvolumen ab, sondern wird sicher noch vergrößert durch bestimmte Eigenschwingungen, welche solche einzelne Gruppen im Moleküle ausführen können. Anders wäre es mir sonst nicht erklärlich, warum beim Sulfonieren des Phenols, wie ich festgestellt habe²⁾, die ortho-Substitution sowohl begünstigt wird durch Temperaturerniedrigung³⁾, als auch durch Konzentrationsverminderung.

Durch Temperaturerniedrigung nämlich müssen solche Schwingungen kleiner werden, wodurch die ortho-Stellung, die ja nach meinen Ausführungen stets die lockerste Bindung hat, der Reaktion leichter zugänglich wird, und außerdem wird hierdurch sowohl, wie auch durch Konzentrationsverminderung die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt, so daß also diese bevorzugte ortho-Stellung, welche ja infolge des Wiederrückwärtsschwingens der substituierenden Gruppe jeweils etwas weniger behindert ist, bei dem langsameren Verlauf der Reaktion entsprechend häufiger Gelegenheit findet, im entlasteten Zustande sich an der Reaktion zu beteiligen.

¹⁾ J. Traube, Centralbl. 1907, I. 785.

²⁾ Ber. 40, 3630 (1907).

³⁾ Es bestätigt sich — in diesem Falle wenigstens — also das Gegenteil der von mir S. 8 ausgesprochenen Vermutung, daß sterische Behinderung sich vielleicht durch Temperaturerhöhung brechen lasse.

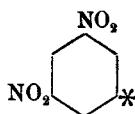
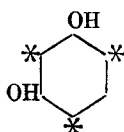
Unter Orientierung nun verstehen wir fraglos eine Reaktionsbegünstigung bestimmter Wasserstoffatome, und für die ortho- und para-Orientierungen trifft dies auch durchaus zu.

Phenol und Anilin lassen sich z. B. bedeutend leichter substituieren, als Benzol.

Da nun nach den Flürscheimschen Erklärungen Affinitätsüberschüsse in allen Fällen der Grund für die entsprechende Orientierung sind, so müßte man nach ihm im Falle der meta-Orientierung gleichfalls eine Reaktionserleichterung erwarten, wie es bei den ortho- und para-Orientierungen der Fall ist.

Dies ist aber nicht der Fall: meta-Orientierungen erfolgen kaum leichter, als Substitutionen im unbesetzten Benzolring (S. 8). Ich erinnere an das Chlorieren, Nitrieren usw. von Nitrobenzol.

Weiterhin müßte nun eine Vereinigung des reaktionsbegünstigenden Einflusses von zwei Substituenten stets dann erfolgen, wenn sie in meta-Stellung zueinander stehen (S. 24).



Tatsächlich trifft dies aber nur zu, und zwar in hohem Maße, bei ortho- und para-Orientierungen.

Die entsprechenden Wasserstoffatome des Resorcins sind z. B. bedeutend reaktionsfähiger, als die des Phenols. Wie ich in meiner erwähnten Abhandlung (S. 25) angeführt habe, tritt dies bei Synthesen von Cumarinen usw. deutlich zutage, wo Phenol kaum in Reaktion tritt, während dies bei Resorcin in sehr glatter Weise der Fall ist.

Weiterhin erfolgt auch der Eintritt von Sulfoxygruppen in das Resorcin bedeutend leichter. Wie Hantzsch¹⁾ nämlich nachgewiesen hat, geht Resorcin mit zwei Molekülen Schwefelsäure schon bei 60° sehr rasch und anscheinend quantitativ in seine 4-6-Disulfonsäure über, während Phenol, selbst nach vielstündigem Erhitzen mit beinahe vier Molekülen Schwefelsäure

¹⁾ Ber. 40, 3537 (1907).

auf 90°—100°, nur zu etwa 70% in die 2-4-Disulfonsäure umgewandelt wurde.¹⁾

Gerade das Gegenteil wieder ist jedoch bei den „meta-orientierenden Substituenten“ der Fall. Stehen z. B. zwei Nitrogruppen in meta-Stellung zueinander, so scheint — im Gegensatz zu den ortho- und para-Orientierungen — das meta-ständige Wasserstoffatom sogar noch weniger reaktionsfähig zu sein, als es die Wasserstoffatome des nicht substituierten Benzolrings sind.

Es ist nämlich erst vor wenigen Jahren gelungen, das symmetrische Dinitrochlorbenzol durch direkte Chlorierung von m-Dinitrobenzol zu erhalten²⁾, und zwar nur mit Hilfe von sogenannten Chlorüberträgern, nachdem es schon früher verschiedentlich mit negativem Erfolg versucht worden war.³⁾

Auch die Sulfonierung von m-Dinitrobenzol gelingt nach den Angaben von Limpricht⁴⁾ selbst mit rauchender Schwefelsäure nur sehr schwer, und auch umgekehrt läßt sich diese symmetrische m-Dinitrobenzolsulfonsäure nur durch sehr langes Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Nitriersäure erhalten.⁵⁾

Man sieht also, meta-ständige Substituenten vereinigen ihren reaktionsbegünstigenden Einfluß nur dann, wenn sie nach ortho und para orientieren, während die „nach meta orientierenden“ Substituenten im Gegenteil die weitere meta-Substitution erschweren, wenn sie selbst sich in dieser gegenseitigen Stellung befinden.

Es ist demnach der meta-orientierende Einfluß grundverschieden von dem, der ortho- und para-Orientierung hervorruft, und diesen meta-orientierenden Einfluß durch Annahme starker, sterischer Behinderung der ortho- und para-Stellungen zu deuten, ist doch nicht so „unmöglich“, wie Flürsheim meint.

¹⁾ Jul. Obermiller, Ber. 40, 3631 (1907).

²⁾ D.R.P. 108165 der Akt.-Ges. f. Anilinfabr. Berlin. Centralbl. 1900, I. 1115.

³⁾ Mac. Kerrow, Ber. 24, 2939 (1891).

⁴⁾ S. Beilstein II, 126.

⁵⁾ Limpricht, Ber. 8, 289 (1875); 9, 554 (1876); Loring Jackson und Earle, Centralbl. 1903, I. 963.

Wenn echte meta-Orientierungen wirklich vorhanden wären, dann sollte man weiterhin erwarten, daß auch die Reaktionsfähigkeit anderer Substituenten in erhöhtem Maße ausgebildet ist, wenn sie sich in meta-Stellung zu einer Nitrogruppe z. B. befinden.

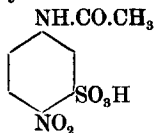
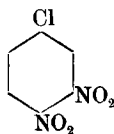
Gerade das Gegenteil ist aber wieder der Fall. Bei den Nitrochlorbenzolen ist tatsächlich das Chloratom des ortho-Derivates am reaktionsfähigsten, und das des meta-Derivates ist es am wenigsten, d. h. es ist fast gar nicht ersetzbar.

In noch höherem Maße ist seine Reaktionsfähigkeit dann gesteigert bei 2-4-Dinitrochlorbenzol, oder gar beim Pikrylchlorid (S. 4).

An diesen letzteren Fällen sehen wir also, daß auch bei Substituenten, welche für gewöhnlich nach meta orientieren, ein reaktionsbegünstigender Einfluß nachzuweisen ist, welcher sich in erster Linie auf die ortho- und para-Stellungen erstreckt, und dieser Einfluß wird in der für ortho- und para-Orientierungen normalen Weise durch gegenseitige meta-Stellung mehrerer solcher Substituenten noch weiterhin gesteigert.

Ein weiterer Beweis für meine Annahme ist, daß — worauf ich gleichfalls schon aufmerksam machte (S. 9) — die „meta-orientierende Kraft“ der Nitrogruppe, und auch der Sulfoxygruppe, schon durch relativ schwach nach ortho- und para-orientierende Substituenten, wie z. B. ein Chloratom, ausgeschaltet wird, wenn solche Substituenten nämlich eben nach den ortho- bzw. para-Stellungen dieser „meta-orientierenden“ Gruppen hin orientieren, was doch auch nur dadurch zu erklären ist, daß die sterische Behinderung, welche von diesen Gruppen ausgeht, durch weitere Reaktionsbegünstigung der behinderten Stellen gebrochen werden kann.

Als Beispiele führte ich an, daß durch Nitrierung von m-Nitrochlorbenzol bzw. Acetyl-m-sulfanilsäure ein 3-4-Dinitrochlorbenzol bzw. eine 4-Nitro-acetyl-m-sulfanilsäure entsteht.

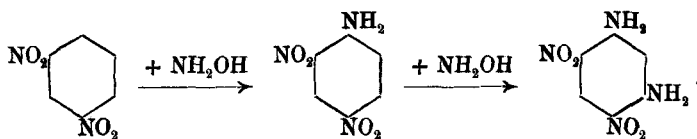


Was den letzteren Fall der Acetyl-m-sulfanilsäure anbetrifft, so habe ich mich vor Jahren durch zahllose Versuche selbst davon überzeugt, daß diese Substitution fast ausschließlich erfolgt.

Ganz ähnlich kann man auch im Naphthalinring, wo doch sicher mindestens einer der beiden Ringe ein echter Benzolring ist (S. 16), ganz allgemein die Beobachtung machen, daß eine α -ständige Nitrogruppe keinen meta-orientierenden Einfluß mehr ausübt.

Nun gibt es sogar noch Fälle, welche ganz genau beweisen, daß tatsächlich auch Nitrogruppen allein nach ortho und para orientieren¹⁾ können, wenn sie sich nämlich selbst in der reaktionsbegünstigenden meta-Stellung zueinander befinden.

So ist von Meisenheimer²⁾ festgestellt worden, daß sich mit Hilfe von Hydroxylamin zwei Amidogruppen hintereinander ganz direkt in m-Dinitrobenzol einführen lassen, unter Bildung von 2-4-Dinitranilin bzw. 4-6-Dinitro-m-phenyldiamin.



Außerdem ist von Hepp³⁾ gefunden worden, daß sich Nitrobenzole mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung direkt zu o- und p-Nitrophenolen oxydieren lassen.

Nitrobenzol selbst trat allerdings anscheinend nicht in Reaktion. m-Dinitrobenzol wurde sehr langsam dabei in ein Gemisch von hauptsächlich 2-6-Dinitrophenol mit sehr wenig 2-4-Dinitrophenol verwandelt, und das symmetrische Trinitrobenzol ging schon mit der berechneten Menge Ferricyankalium sehr rasch und glatt in Pikrinsäure über.

Hier liegen also ganz echte Orientierungen, d. h. Reaktionsbegünstigungen ortho- und para-ständiger Wasserstoffatome vor, welche von Nitrogruppen aus-

¹⁾ d. h. die Reaktionsfähigkeit ortho- und para-ständiger Wasserstoffatome erhöhen können.

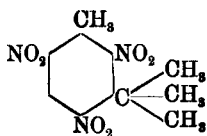
²⁾ Ber. 39, 2536 (1906).

³⁾ Ann. Chem. 215, 352.

gehen, und diese Orientierungen werden auch durch mehrere unter sich meta-ständige Nitrogruppen in steigendem Maße in genau derselben Weise weiter begünstigt, wie die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im Falle der Nitrochlorbenzole.

Besonders interessant ist es, daß beim Oxydieren von m-Dinitrobenzol vorzugsweise das 2-6-Dinitrophenol gebildet wurde. Dies steht durchaus mit meiner Annahme im Einklang, daß ortho-Stellungen an und für sich stets am reaktionsfähigsten sind. Es handelt sich im Einzelfalle dann nur darum, Bedingungen ausfindig zu machen, um die sterische Behinderung, welche in dieser Stellung am meisten zur Geltung gelangt, zu brechen, und das scheinen in erster Linie, wie nach meinen obigen Ausführungen zu schließen ist, Bedingungen zu sein, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

Es ist mir nun auch ein Fall bekannt, wo umgekehrt die CH_3 -Gruppe, welche doch — auch nach Flürscheim — für gewöhnlich nach ortho und para orientiert, starke „meta-Orientierung“ äußert. m-Isobutyltoluol, das Ausgangsprodukt für den sog. künstlichen Moschus,



wird fabrikmäßig gewonnen durch Behandlung von Toluol mit Isobutylbromid und Aluminiumchlorid. Als Nebenprodukt entsteht übrigens zum Teil das para-Derivat.

Diese merkwürdige Tatsache ist doch nur verständlich durch die von mir gemachte Annahme (S. 9), daß der Einführung einer größeren Gruppe selbst auch wieder größere Hindernisse entgegenstehen, und diese Hindernisse sind eben in ortho- und para-Stellungen größer, als in meta-Stellungen.

Alle diese Beispiele beweisen also zur Genüge, daß Flürscheim seine Behauptung¹⁾, daß die meta-Orientierung in keinem Falle durch sterische Behinderung zu erklären sei, nicht aufrecht erhalten kann.

Wenn er mit Hilfe seiner reichhaltigen, in erster Linie der Literatur entnommenen Zusammenstellung von orientieren-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 178.

den Substituenten mir nun beweisen will, daß größere Atomkomplexe, als es die Nitrogruppe ist, nach ortho und para orientieren können, so verweise ich darauf, daß ich gesagt habe (S. 7), und was ich auch in diesen Zeilen schon erwähnt habe, daß bei kettenförmigen Substituenten in erster Linie die „dem Benzolkern direkt benachbarte Gruppe“ in Betracht kommt.

Die große Anzahl der von Flürscheim angeführten Substituenten beweist übrigens für seine Anschauung ebensoviel, wie für die meinige.

Obwohl ich mich nun zwar verleiten ließ, an der Hand seiner selteneren und weniger studierten Substituenten zu zeigen, daß mit steigendem Volumen des Substituenten meta-Orientierung eintritt (S. 7), so möchte ich doch hier ausdrücklich feststellen, daß Literaturangaben nicht unter allen Umständen beweiskräftig sind, da selbst der größte Chemiker fehlerhafte Angaben machen kann.

Es ist meiner Ansicht nach durchaus genügend, solche Einflüsse an der Hand der, auch technisch, wichtigsten Substituenten — CH_3 , Cl , NH_2 , OH , SO_3H , NO_2 — zu studieren, worüber zudem noch ein sehr großes Beobachtungsmaterial vorliegt und zwar ein solches, bei dem man auch am ehesten annehmen darf, daß es einer Nachprüfung schon unterzogen worden ist. Von den von mir angeführten Beispielen habe ich übrigens früher selbst eine größere Anzahl experimentell bestätigen können.

Durch diese Beispiele ist nun jedenfalls erwiesen, daß sowohl ortho- und para-Orientierungen von der Nitrogruppe ausgehen können, als auch, daß die Methylgruppe nach meta orientieren kann, — Tatsachen, welche durch die Flürscheimsche Theorie keine Erklärung finden können.

Wie ich oben schon erwähnt habe, hat nun vor einiger Zeit Holleman¹⁾ die Flürscheimsche Theorie einer Kritik unterzogen, worin er diese Versuche zur Erklärung der orientierenden Einflüsse für vollkommen mißlungen erklärt. Von den Einzelheiten dieser Kritik, welcher ich mich in allen Stücken anschließe, möchte ich herausgreifen, daß

¹⁾ Dies. Journ. [2] 74, 157.

Holleman speziell die „unbestimmten“ Begriffe einer „losen“ und „festen“ Bindung als „sehr willkürliche“ bezeichnet hat. Gegen diese Kritik wendet sich nun Flürscheim mit dem Bemerkens¹⁾, daß Holleman zu übersehen scheine, daß er die Bindungsfestigkeit aus dem Sättigungsgrade des an den Kern gebundenen Atoms ableite.

Ich selbst glaube nun kaum, daß Holleman dies übersehen hat, und stelle mich selbst auch durchaus auf den Standpunkt von Holleman. Ich bestreite Flürscheim die Berechtigung, daraus, daß z. B. der Stickstoff dreiwertig auftritt, ohne weiteres zu schließen, daß er sich mit mehr Affinität an einer Bindung beteiligt, als wenn er fünfwertig auftritt. Andere Zustände der Atome können recht wohl einen anderen Affinitätsinhalt haben.

Wenn das Chloratom nach Flürscheim als ungesättigter Substituent fest haftet, die Nitrogruppe dagegen als gesättigter Substituent nur schwach haftet, dann verstehe ich nicht, warum die Nitrogruppe tatsächlich so schwer abgespalten werden kann, und warum z. B. im Pikrylchlorid das Chloratom so außerordentlich labil gebunden ist.

In Schwierigkeit mit seiner Auffassung kommt Flürscheim denn auch mit der Methylgruppe, aus deren Verhalten er selbst umgekehrt die „willkürliche Annahme“²⁾ ableitet, daß der „Kohlenstoff der Alkylreste eine Mittelstellung zwischen ungesättigten und übersättigten Atomen“ einnimmt, weshalb man „aus seinem Sättigungsgrade seine Orientierung nicht direkt ablesen“ kann.³⁾ Mit diesem doch recht künstlichen Erklärungsversuch verwahrt er sich dagegen, daß Holleman das Verhalten der Methylgruppe, welche doch eigentlich als „gesättigter“ Substituent nach meta orientieren sollte, eine Ausnahme genannt hat.

Holleman hat nun außerdem darauf aufmerksam gemacht, daß an allen Punkten, wo nach den Flürscheimschen Erklärungen eine starke und eine schwache Bindung sich befindet, demgemäß auch gleichviel Affinität für eine

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 498.

²⁾ Dies. Journ. [2] 71, 499.

³⁾ Dies. Journ. [2] 76, 168.

Addition zur Verfügung stehen müßte, und dies wäre in allen ortho- und meta-Stellungen der Fall (s. die obigen Formelbilder). Flürsheim sagt nun, dies sei zwar einleuchtend¹⁾, doch seien die Formelbilder, aus welchen Holleman diesen Schluß ziehe, nicht die seinigen. Da er dann nun zeigt, wie er selbst seinen Gedankengang graphisch dargestellt habe, so muß ich darauf verweisen, daß die von Flürsheim dort gegebenen Formelbilder durchaus verschieden sind von denen, auf welche Holleman Bezug genommen hat²⁾, und daß sie, meiner Ansicht nach, trotzdem den Einwand Hollemans in keiner Weise erschüttern.

Zu den Flürscheimschen Formulierungen habe ich nun selbst noch zu bemerken, daß es mir bei seiner Erklärung des ortho- und para-orientierenden Einflusses sehr unwahrscheinlich vorkommt, daß die beiden Einflüsse, welche von dem in 1 sitzenden „starken“ Substituenten ausgehen, und welche über 2 und 3 bzw. 6 und 5 nach 4 gelangen, dort gewissermaßen Halt machen, um gemeinsam einen großen Affinitätsüberschuß bei 4 zu erzeugen.

Wenn einer der beiden, sich in 1 abzweigenden, Einflüsse bis 4 sich fortgesetzt hat, so muß er, meiner Ansicht nach, das Bestreben haben, dort mindestens eine ähnliche Verteilung der Affinität hervorzurufen, wie er es bei 2 bzw. 6 getan hat, d. h. er sucht einen Teil des Überschusses zur stärkeren Befestigung z. B. von 5 zu verwenden. Da demnach hier bei 4 zwei entgegengesetzte Bestrebungen zusammentreffen, so müssen sie unter allen Umständen in ein gegenseitiges Gleichgewicht kommen, und daß in diesem Falle dann die Affinitätsüberschüsse auch gerade wieder in ortho- und para-Stellungen auftreten, erscheint mir persönlich mindestens sehr unwahrscheinlich.

Bei der Erklärung seines meta-orientierenden Einflusses nimmt nun Flürsheim das Auftreten eines Überschusses gleich bei 1 schon an — infolge des Haftens eines „schwachen“ Substituenten — und sucht dadurch die leichte Substituierbarkeit der Sulfoxygruppe verständlich zu machen. Dann

¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 165.

²⁾ Dies. Journ. [2] 66, 326.

müßte dasselbe aber auch im Falle der Nitrogruppe zu erwarten sein, und dies trifft keineswegs zu. Die Nitrogruppe läßt sich im allgemeinen kaum durch eine andere Gruppe ersetzen und sitzt vielmehr sehr fest im Kerne, fester jedenfalls, als die „starken“ Halogene.

Ein Einwand, der für beide Formulierungen der Einflüsse noch zu machen wäre, ist der, daß die vierten Kohlenstoffvalenzen, welche auf die Stärke der Bindungen doch sicher einen großen Einfluß ausüben, gar nicht berücksichtigt sind.

Die Flürscheimschen Formulierungen sollen nun unter anderem auch erklären, warum Ausbeuten an ortho-Verbindungen niemals auch nur annähernd zwei Drittel der Theorie ausmachen.¹⁾ Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß die Salicylsäurebildung doch etwa quantitativ verläuft. Wenn es sich hierbei auch, der herrschenden Ansicht nach, um eine Umlagerung handelt, was aber noch keineswegs einwandfrei bewiesen ist, so ist dabei doch ein orientierender Einfluß unter allen Umständen maßgebend.

Zum Schluß möchte ich mich jetzt noch gegen einige spezielle Bemerkungen von Flürscheim wenden, welche zeigen, daß er Folgerungen aus meiner Theorie zieht, nachdem er vorher einzelne Grundanschauungen derselben willkürlich selbst durch private Auffassungen ersetzt hat.

Er sagt nämlich²⁾, meine Ableitung der orientierenden Einflüsse sei „nicht folgerichtig“, denn die Wasserstoffatome müßten gegenüber dem „zentralen Ausgleich restlicher Affinität bevorzugt sein“, d. h. die Zentralvalenzen hätten den für einen Substituenten nötigen Affinitätszuschuß allein zu leisten, und alle Wasserstoffbindungen müßten deshalb ungeschwächt bleiben. Deshalb könne man bei „folgerichtiger Anwendung von Obermillers Prinzip überhaupt nicht voraussehen, wo Substitution einzutreten hat, indem alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gleich begünstigt bleiben“, genau wie „im unsubstituierten Benzole“.

Hierbei muß ich zuerst fragen, woher weiß denn Flür-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 502.

²⁾ Dies. Journ. [2] 76, 173.

scheim so ganz genau, daß die „Wasserstoffatome gegenüber dem zentralen Ausgleich restlicher Affinität bevorzugt“ sind?

Wenn dieser Schluß auch vielleicht aus meiner Annahme des v. Baeyerschen Benzolringes gezogen werden könnte, so ist doch darauf zu verweisen, daß bei dieser Formulierung des Benzolringes nicht gesagt ist, daß für die zentrischen Bindungen weniger Affinität übrig bleibt, als es für die Wasserstoffbindungen nötig ist, und aus den Schlüssen, welche ich aus dem Ersatz von Substituenten durch andere gezogen habe (S. 22), erhellt jedenfalls, daß beim gegenseitigen Einfluß von zwei Substituenten stets derjenige Substituent, welchem ich das kleinere Valenzbedürfnis-C zugesprochen habe, labiler gebunden ist.

Da man nun annehmen kann, daß im Benzolringe die Methingruppen gewissermaßen innere Substituenten voneinander sind, so folgt daraus jedenfalls, daß in den echten Ringbindungen diese Substituenten CH, welche ja ein größeres Valenzbedürfnis-C haben, als der Wasserstoff, in festerer Bindung stehen, als die verschiedenen Wasserstoffatome, und dann muß auch bei einer weiteren Substitution¹⁾ die schwächere Wasserstoffbindung in noch höherem Maße labil gemacht werden, als es bei diesen echten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Fall ist. In ähnlicher Weise erfolgt dann wohl auch ein solcher Ausgleich durch die zentrischen Bindungen, und daraus, daß ich gesagt habe, daß die zentrischen Bindungen schwächer sind, als die Ringbindungen, folgt, wie gesagt, noch lange nicht, daß sie auch schwächer sind, als die Wasserstoffbindungen.

Im übrigen ist es ja eine meiner ersten Voraussetzungen gewesen, die mir zur Erklärung dieser Verhältnisse notwendig schienen, daß in erster Linie die ortho- und para-ständigen Wasserstoffbindungen den Verlust zu tragen haben, wie ich auch klar und deutlich ausgesprochen habe (S. 19), — eine Voraussetzung übrigens, welche ich aus der Reaktionsfähigkeit der Chloratome in den Nitrochlorbenzolen abgeleitet habe.

Ich verstehe deshalb nicht, mit welchem Rechte Flürscheim auch noch die folgende, merkwürdige Folgerung ab-

¹⁾ Wodurch ja das Valenzbedürfnis-C des „inneren“ Substituenten CH erhöht wird.

leitet, daß nach meiner Annahme des Bestrebens nach möglichst symmetrischer Verteilung der Affinität bei etwaiger Lockerung der Wasserstoffbindungen sich notwendig ein „Gleichgewichtszustand mit gleichmäßiger Lockerung aller Wasserstoffatome“ herstellen müsse.

Bemerken möchte ich hierzu noch, daß ich wohl von der absolut symmetrischen Verteilung der Kräfte im nicht substituierten Benzolringe ausging, daß ich aber andererseits deutlich ausgesprochen habe, daß durch Eintritt eines Substituenten Gleichgewichtsstörungen hervorgerufen werden, welche, ohne daß die symmetrische Verteilung der Kräfte „wesentlich“ gestört werde, in den orientierenden Einflüssen ihren Ausdruck finden (S. 19).

Die Mühe, die sich Flürscheim gibt, mir genau vorzurechnen, daß bei ganz symmetrischer Verteilung der Kräfte alle Wasserstoffatome stets gleich reaktionsfähig sein müßten, hätte er sich also sparen können. Daß dies bei dieser seiner Voraussetzung zutrifft, glaube ich ihm ohne weiteres.

Wenn er nun außerdem noch anführt, daß nach mir ja auch nach erfolgter Substitution „die Stärke der Kernbindungen sowohl, wie der Diagonalbindungen unverändert bleiben soll“, so weise ich darauf hin, daß ich nur davon sprach, daß diese Bindungen zwar das „Bestreben“ haben, den durch Eintritt eines Substituenten erlittenen Affinitätsverlust wieder auszugleichen (S. 19), daß aber andererseits die Festigkeit des Ringes in dem Maße nachläßt, als durch eintretende Substituenten eine größere Darreichung von Affinität notwendig wird (S. 21).

Es möge mir bei dieser Gelegenheit noch gestattet sein, einige kleine Unrichtigkeiten, welche in meiner ersten Abhandlung enthalten sind, und an deren Grundgedanken übrigens nichts ändern, richtig zu stellen.

S. 21 habe ich erwähnt, daß Anthracen sich mit Vorliebe in β -Stellung und nur schwer in α -Stellung sulfonieren lasse.

Dies ist nicht richtig. Das Gesagte gilt vielmehr nur für Anthrachinon, oder auch ms-Dichloranthracen; es beweist jedenfalls trotzdem, daß die sterische Behinderung, welche von der Sulfoxygruppe ausgeht, größer ist, als die der Nitrogruppe, da Anthrachinon auch beim Kochen mit Salpetersäure nur α -Nitroanthrachinon gibt.

Ferner erwähnte ich S. 36, daß die zwei γ -Kohlenstoffatome des Anthracens mit Chlor keine Additionen eingehen, wohl aber diejenigen des Phenanthrens.

Dies ist gleichfalls nicht richtig, wie aus der Literatur zu ersehen ist. In beiden Fällen findet dort Addition von Halogenen statt. Die anderen an dieser Stelle angeführten Beispiele haben aber jedenfalls noch Beweiskraft genug, um zu zeigen, daß sich die γ -Kohlenstoffatome des Anthracens noch in einem ausgesprocheneren aromatischen Zustande befinden, als es beim Phenanthren der Fall ist.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde und Chlorhydrine des Hexylens und Tetramethyläthylens;

von

K. Krassusky und L. Duda.

Die Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf die Oxyde des Hexylens und Tetramethyläthylens bietet ein doppeltes Interesse. Erstens sind die α -Oxyamine, deren Entstehung man bei der Reaktion voraussetzt, im allgemeinen wenig bekannte Verbindungen. Dank der Synthesen Paals und Weidenkaffs¹⁾, nach welchen aus Estern der Amidosäuren und organischen Verbindungen α -Oxyamine entstehen, wurden die letzteren ziemlich ausführlich in den letzten Jahren beschrieben. Vor einigen Jahren, als einer von uns die Untersuchungen über die Wirkungen des Ammoniaks auf organische α -Oxyde anstellte, waren bloß einige α -Oxamine bekannt, vollkommen aber nur eins, von Ludwig Knorr²⁾ aus dem Äthylenoxyd und Ammoniak dargestellt. Zweitens

¹⁾ Ber. 39, 4344.

²⁾ Ber. 30, 909.