

Somit zeigt die bei der Reduction der Oxyde der die Hauptgruppe bildenden Elemente durch Magnesium eintretende Reaction:

von Be zu Mg Abminderung zu Null,

» Mg » Ca schwache Steigerung,

» Ca » Sr mässige Steigerung,

» Sr » Ba bedeutende Steigerung.

Diese Steigerung steht, vom Magnesium ab gerechnet, im geraden Verhältniss zum Anwachsen des Atomgewichtes.

Verdampfung der reducirten Metalle findet nicht statt.

Bei Anwendung der entsprechenden Hydroxyde treten die Reductionserscheinungen mit erhöhter Lebhaftigkeit auf.

Freiberg (Sachsen), im Januar 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

Die Reduction der Oxyde der der Nebengruppe zugehörigen Elemente durch Magnesium verläuft im Allgemeinen sehr lebhaft, ja mit Heftigkeit und zeigt:

von Zn zu Cd bedeutende Abminderung,

» Cd » Hg bedeutende Steigerung.

Die freigewordenen Metalle erleiden unter dem Einfluss der Reactionswärme gänzliche oder fast gänzliche Verdampfung.

## 21. Friedrich Kehrmann: Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Moleculargrösse der Substituenten.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Obwohl bereits eine Anzahl von Beobachtungen vorliegt, welche diese Abhängigkeit sehr deutlich zeigen, so ist doch bisher meines Wissens von keiner Seite der Versuch gemacht worden, das zu Grunde liegende Gesetz aufzusuchen und zu formuliren.

Die unmittelbare Anregung zu einer Umschau in der Literatur nach Beobachtungen, welche diese Abhängigkeit zu illustriren geeignet scheinen, hat mir die Auffindung der Regeln gegeben, welche für die

Bildung der Oxime von Parachinonen maassgebend sind<sup>1)</sup>. Im Verlaufe der citirten Untersuchungen hat sich mir der Einfluss der Moleculargrösse auf den Vorgang der Substitution so deutlich gezeigt, dass ich an der fundamentalen Bedeutung dieses Factors für das Verständniss der Substitutionserscheinungen nicht länger zweifeln konnte.

Die bei den Chinonoximen beobachteten Thatsachen schienen insbesondere darauf hinzudeuten, »dass eine angenäherte Proportionalität zwischen der Moleculargrösse des bereits im Molekül vorhandenen Substituenten und der Leichtigkeit der Substitution herrsche, so zwar, dass eine Substitution um so leichter vor sich gehe, je kleiner das Molekül des den Ort des Austausches vermöge seiner Stellung beherrschenden Substituenten ist«.

Zu der gleichen Vorstellung gelangt man auch bei der Lectüre einiger Versuchsreihen, welche auf Anregung von V. Meyer ausgeführt worden sind. Ich habe mich deswegen entschlossen, nachzusehen, ob die bisher bekannten und in der Literatur zerstreuten Thatsachen genügendes Material zur Bestätigung und vielleicht genaueren Kenntniss des vermutheten Gesetzes zu liefern vermöchten.

In der That gelangt man beim Studium der Substitutionsvorgänge, besonders in der aromatischen Reihe, bald zu der Ueberzeugung, dass die schon länger bekannten sogenannten Orientierungsregeln ebensowohl durch die Moleculargrösse, wie durch das Affinitätsgesetz beherrscht werden.

Von vornherein konnte man hoffen, dass der Einfluss der Moleculargrösse besonders dann deutlich werden würde, wenn der Einfluss des Negativitätsgrades in Folge der in dieser Beziehung ähnlichen Natur der Substituenten zurücktreten oder nahezu gleich Null werden würde, oder auch, wenn die beiden Einflüsse sich im entgegengesetzten Sinne geltend machten, wo dann das Ueberwiegen des einen oder anderen den Prozess der Substitution beeinflussen musste.

Im Folgenden sind eine Reihe von Thatsachen und Ueberlegungen angeführt, welche für das Gesagte beweisend scheinen.

#### A. Substitution des Kernwasserstoffs.

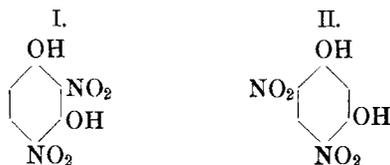
Betrachten wir zunächst die Substitution des Wasserstoffs in den Monoderivaten des Benzols von dem neuen Gesichtspunkte, so ist klar, dass bei den mit Vorliebe in Metastellung orientirenden Substituenten: Nitro, Sulfo, Carboxyl, Aldehyd, Cyan u. s. w., sich ein Einfluss der Moleculargrösse nur in soweit zeigen kann, als nachgewiesen werden kann, dass diese Substituenten die Metastelle direct beeinflussen. Es scheint nun, als ob besagte Gruppen gerade deswegen in Metastellung

<sup>1)</sup> Siehe besonders Journ. für prakt. Chem. (II), 40, 257, sowie No. 8 des Tagblatts der 62. Naturforscher-Versammlung »Heidelberg«.

dirigiren, weil dieser Ort sich ihrem Einflusse am meisten entzieht. Da nämlich durch directe Substitution ins Nitrobenzol nichts eingeführt werden kann, was die Nitrogruppe vor dem im Bereiche ihres Einflusses befindlichen Wasserstoff bevorzugt, so widersetzt sich dieselbe dem Austausch des mehr beeinflussten Ortho- und Parawasserstoffs mehr, als dem Austausch des Metawasserstoffs, welcher in Folge dessen noch am leichtesten substituirt wird. Hiermit ist in Uebereinstimmung, dass Nitrobenzol, Benzoësäure, Benzonitril u. s. w. überhaupt ziemlich schwierig direct substituirt werden, so dass ein gradueller Unterschied in der Leichtigkeit der Substitution, worin sich vielleicht der Einfluss der Moleculargrösse zeigen könnte, mit Sicherheit aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht abgeleitet werden kann.

Wesentlich günstiger liegt schon die Sache, wenn wir das Verhalten der Monoderivate mit Substituenten I. Klasse, welche in Ortho- und Parastellung dirigiren, betrachten. Die Annahme kann als erlaubt gelten, dass die Orthosubstituenten einen mehr unmittelbaren, wohl zum Theil durch Affinitätsbeziehungen bedingten Einfluss auf einander ausüben, als die Parasubstituenten. (Eine grosse Menge von Thatsachen scheint dies zu beweisen, ich erinnere nur an die Anhydridbildungen und Condensationen.) Etwas Aehnliches scheint für den mechanischen Einfluss der Moleculargrösse zu gelten, denn Orthoderivate bilden sich um so leichter, je kleiner der orientirende Substituent ist. Phenol und Anilin geben Ortho- und Paranitrophenol, Ortho- und Paranitroanilin, Ortho- und Paraphenolsulfosäure.

Vergrössert sich die Hydroxyl- oder Amidogruppe durch Aetherificirung oder Esterbildung, so tritt die Bildung der Orthoproducte in den Hintergrund. Phenetol und Acetanilid geben bromirt, sulfonirt oder nitirt fast ausschliesslich Paraderivate. Resorcin liefert direct nitirt das unsymmetrische Dinitroderivat mit Ortho- und Parastellung der Nitrogruppen (Formel I), während Resorcindiacetat das symmetrische Diparaderivat (Formel II) liefert.



Man benutzt bekanntlich häufig die Acetylirung, um durch Substitution Paraderivate zu erzeugen. Aehnliches lässt sich in Menge anführen.

Von den mehrfachen Substitutionsproducten des Benzols erscheinen zur Prüfung der Frage besonders diejenigen Diderivate geeignet, welche zwei im Negativitätsgrad nahezu gleiche, aber in der Moleculargrösse verschiedene Gruppen enthalten, oder solche, in denen sich beide

Factoren, Moleculargrösse und Negativitätsgrad, entgegenwirken. Im Hinblick auf Fälle der ersten Art habe ich mein Augenmerk besonders auf die homologen Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei verschiedenen Alkylresten gelenkt und Folgendes gefunden:

Obwohl eine ziemliche Zahl von Untersuchungen über Nitrirung, Bromirung, Sulfonirung von geeigneten Kohlenwasserstoffen vorliegt, mangelt ihnen grossentheils gerade dasjenige Moment, welches für unseren Fall wesentlich ist. Es ist zwar häufig die gleichzeitige Bildung zweier Monosubstitutionsproducte neben einander beobachtet worden, jedoch nicht genügend Rücksicht auf das Mengenverhältniss genommen, in welchem die Isomeren auftreten.

In sehr vielen Fällen ist überhaupt nur ein Product isolirt worden, wo das gleichzeitige Auftreten zweier Isomeren mindestens wahrscheinlich ist, und zudem nicht einmal die Constitution des einen rein dargestellten Derivats bestimmt worden.

Nur in wenigen Fällen genügt das Beobachtungsmaterial, um sich ein annäherndes Urtheil über die Ausbeuten zu bilden und ziehe ich aus den nachstehend angeführten Thatsachen den Schluss:

I. Bei der Substitution der Benzolhomologen mit zwei verschiedenen Alkylresten geht der eintretende Substituent mit Vorliebe in Orthostellung zu demjenigen Radical, welches die kleinere Moleculargrösse besitzt. Paraäthyltoluol ( $\text{CH}_3 : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 4$ ) liefert ein Monobromderivat ( $\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 2 : 4$ ). Remsen, Morse, diese Berichte XI, 225.

Beim Sulfoniren des Paracymols ( $\text{CH}_3 : \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 4$ ) entsteht vorwiegend die  $\alpha$ -Säure, Claus-Cratz, diese Berichte XIII, 901, welche nach Jacobsen Sulfo in Orthostellung zum Methyl enthält, neben wenig der  $\beta$ -Säure.

Das Gleiche gilt wahrscheinlich von der Nitrirung und Bromirung des Paracymols (Landolph, diese Berichte V, 267; Kelbe, Warth, Ann. Chem. Pharm. 221, 161).

Das Paraisocymol ( $\text{CH}_3 : \text{CH}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 4$ ) liefert durch Sulfonirung vorwiegend  $\alpha$ -Säure ( $\text{CH}_3 : \text{SO}_2\text{OH} : \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 2 : 4$ ), Jacobsen, diese Berichte XII, 431.

Beim Bromiren und Sulfoniren des Metaisocymols gehen beide Substituenten vorwiegend in Orthostellung zum Methyl und in Parastellung zum Isopropyl ( $\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 2 : 5$ ), Kelbe, diese Berichte XV, 40.

Die angeführten Beispiele werden sich bedeutend vermehren lassen, sobald die weiter oben betonten, den bisherigen Arbeiten anhaftenden Mängel durch ernente eingehendere Versuche beseitigt sind.

II. Als Fälle der zweiten Art haben sich besonders die Nitrirungsergebnisse der Dihalogenbenzole mit 2 verschiedenen Halogen-Atomen erwiesen, welche von Körner erhalten worden sind. Obwohl die

Negativität der Halogene vom Chlor zum Jod hin abnimmt, zeigt sich der Einfluss der in der gleichen Richtung steigenden Atomgrösse hinreichend, um die Wirkung der Negativität nicht nur aufzuheben, sondern sogar zu überwinden. Einige Beispiele werden dies beweisen.

Metachlorbrombenzol liefert nach Körner, J. 1875, 325, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden isomeren Mononitroderivate, jedoch vorwiegend das Isomere mit der Stellung ( $\text{Cl}:\text{NO}_3:\text{Br} = 1:2:5$ ). Die Nitrogruppe tritt also lieber in Orthostellung zum zwar negativen, aber weit kleineren Chlor und in Parastellung zum positiven, aber grösseren Brom, als umgekehrt, während man von der Wirkung der Negativität allein das Gegentheil erwarten müsste. Parachlorbrombenzol liefert ferner beim Nitriren vorwiegend den Körper ( $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{Br} = 1:2:4$ ), also ebenfalls Nitro in Orthostellung zum Chlor.

Durch Nitriren von Parachlorjodbenzol entsteht nach Körner eine mit der Verbindung ( $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{J} = 1:3:4$ ) wahrscheinlich isomere Substanz, also wohl ohne Zweifel der Körper ( $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{J} = 1:2:4$ ). Ist Körner's Annahme der Verschiedenheit richtig, so bevorzugt die Nitrogruppe auch Chlor vor Jod.

Ich möchte zu Vorstehendem bemerken, dass die für die Substitution der Kohlenwasserstoffe weiter vorn bereits angeführten Fälle von dem Augenblick an auch hierher gehören, wo nachgewiesen wird, dass auch bei den Alkylresten die Negativität vom Methyl zum Aethyl, Propyl u. s. w. hin abnimmt, dass also die grösseren Alkoholradicale positiver sind, wie Methyl. Ein Vergleich der Ameisensäure mit der Essigsäure, Propionsäure, Stearinsäure, würde entschieden dafür sprechen.

Soviel einstweilen über Substitution des Kernwasserstoffs in aromatischen Verbindungen. Ich zweifle nicht, dass eine Anzahl der als mehr oder weniger abnorm verlaufend bekannten Substitutionen vollkommen erklärt oder doch dem Verständniss näher gerückt wird, sobald der sich als Massenwirkung geltend machende, rein mechanische Einfluss der Moleculargrösse mehr als bisher neben den Affinitätswirkungen in's Auge gefasst wird.

Es sollen nunmehr einige zukünftige Forschungsgebiete beleuchtet werden, welche bisher kaum Beachtung fanden, obwohl eine einfache Ueberlegung zeigt, dass gerade sie uns in besonders eindringlicher Weise von der Molecular-Massenwirkung Rechenschaft geben müssen. Es sind dies diejenigen Fälle, wo nicht der Kernwasserstoff, sondern zwei oder mehrere an sich gleichartige, aber vermöge ihrer Stellung zu den übrigen Substituenten verschiedenwerthige Atome oder Atomgruppen durch Substitution einzeln der gleichen Veränderung unterliegen können. Zur näheren Erläuterung diene folgendes Beispiel:

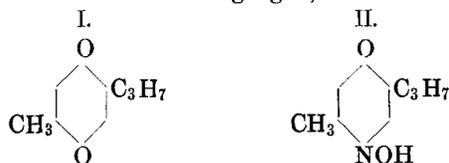
Im Hydrochinon,  $C_6H_4(OH:OH) = (1:4)$ , sind die beiden Hydroxyle unter sich gleichwerthig. Deswegen kann es nur einen Monoäthyläther, ein Monacetat geben. Dies trifft jedoch ausnahmslos nicht mehr zu für alle monosubstituirten Hydrochinone. Hydrotoluchinon kann zwei isomere Monalkyläther geben. Die Existenz zweier Monomethyläther ist in der That nach Nietzki<sup>1)</sup> mehr als wahrscheinlich. Die Moleculargrösse des Substituenten (hier der Methylgruppe) wird ohne Zweifel das Mengenverhältniss der isomeren Alkyläther bestimmen, und es ist a priori wahrscheinlich, dass vorwiegend die dem Methyl nicht benachbarte Hydroxylgruppe ätherificirt wird.

Eine Verschiedenwerthigkeit der Hydroxylgruppe ist ferner vorhanden bei allen metadisubstituirten Hydrochinonen, bei den Ortho- und Para-Diderivaten mit zwei verschiedenen Substituenten und bei allen Triderivaten.

Das Gleiche gilt für die homologen Brenzkatechine und Resorcine und eine Unzahl anderer Benzolderivate. Von den in Betracht kommenden Gruppen sind Hydroxyl, Amido, Carboxyl, die Sulfogruppe und der Chinonsauerstoff der Veränderung ihrer Natur durch Veresterung, Aetherificirung, Oximirung u. s. w. fähig; ferner die Alkylreste, insofern sie durch Substitution oder Oxydation betroffen werden. Wie man sieht, eröffnet sich hier der experimentellen Forschung ein weites Feld.

Dass das Gesagte insbesondere für den Ersatz des Chinonsauerstoffs durch Isonitroso gilt, glaube ich bereits bewiesen zu haben. Ich will daher an dieser Stelle nur noch einen Fall anführen, der sich meiner Aufmerksamkeit entzogen hatte, und verweise im Uebrigen auf meine, diesen Gegenstand behandelnden früheren Veröffentlichungen<sup>2)</sup>.

Es war mir nämlich bisher entgangen, dass das Thymochinon I



eine sehr schöne Illustration für den die Substitution erschwerenden Einfluss der Moleculargrösse liefert. Dasselbe giebt nämlich mit Salzsäurehydroxylamin nur ein Monoxim II, welches identisch mit dem durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Thymol erhaltenen Nitrosothymol ist<sup>3)</sup>.

Es wird also am leichtesten das neben Methyl befindliche Sauerstoffatom durch NOH ersetzt. Erst durch längeres Behandeln mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 161.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. (II), 40, 257.

<sup>3)</sup> Goldschmidt und Schmidt, diese Berichte XVII, 2061.

viel überschüssigem Hydroxylamin wird auch unter Bildung des Di-oxims das neben Propyl befindliche Sauerstoffatom ausgetauscht.

Schliesslich möchte ich mir hier eine Bemerkung zu der kürzlich erschienenen Arbeit von E. Noelting »Zur Kenntniss der Rosanilinbildung«<sup>1)</sup> gestatten.

Noelting erörtert die constitutionellen Bedingungen, unter denen aromatische Monamine zur Rosanilinfarbstoffbildung befähigt sind. Er betont, dass diejenigen Monamine, welche 1 oder 2 Alkyle in Meta-stellung zum Amido enthalten, keine Rosanilinfarbstoffe liefern, und bemerkt mit Bezug hierauf wörtlich:

»Weshalb aber diese letzteren, mit einem Amin der ersteren Categorie<sup>2)</sup> zusammen oxydirt, kein »Fuchsin« liefern, lässt sich bis jetzt nicht erklären«.

Betrachtet man diese bei der Rosanilinbildung gemachten Erfahrungen vom Standpunkte des Einflusses der Moleculargrösse aus, so erscheinen sie mit einem Schlage erklärt. Die in Meta-stellung zum  $\text{NH}_2$  befindlichen Gruppen sind in Orthostellung zu dem an der Condensation beteiligten, zur Amidogruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoff, und üben in Folge dessen einen, den Austausch desselben verhindernden Einfluss aus. Es lässt sich vorhersagen, dass auch andere Gruppen in ähnlicher Weise wirken werden, wenn sie sich an entsprechender Stelle befinden, jedoch scheint es mir nicht undenkbar, dass es vielleicht dennoch einmal gelingt, die »Fuchsin«-Bildung wenigstens bei denjenigen Aminen zu beobachten, in welchen sich nur 1 Alkylrest in Orthostellung zum angreifbaren Parawasserstoff befindet, sobald man die zur Durchführung des Processes geeigneten Bedingungen aufgefunden hat.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass die vorstehende Erörterung die Fachgenossen zum weiteren Eingehen auf die Frage nach der Wirkung der Moleculargrösse auf die Substitutionsvorgänge und zur Mittheilung eigener Beobachtungen auf diesem Gebiete veranlassen möchte.

Coblenz, den 25. Januar 1890.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2061.

<sup>2)</sup> Unter Aminen der ersten Categorie sind diejenigen mit zum amido-paraständigen Methyl, z. B. Paratoluidin, verstanden.

---