

der Größenordnung mit dem Drehungsvermögen des freien *d*-Propylenglykols überein.

Der aus dem Bariumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Di-schwefelsäure-ester ist sehr beständig; eine vollkommene Abspaltung des Propylenglykols konnte auch nicht durch längeres Kochen der Lösung des freien Esters, selbst nicht durch Zusatz von Mineralsäure erzielt werden.

Die Versuche wurden zum größten Teil von Frl. Dr. F. Kelch im Sommer 1911 im chem. Univ.-Lab. Zürich ausgeführt<sup>1)</sup>.

Außig a. E., Wissenschaftl. Lab. der Fa. Georg Schicht A.-G.

#### 40. D. Vorländer: I. Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Theorie des Benzols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Die Grundlage für die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen bildet seit einem Jahrhundert die Annahme, daß innerhalb einer chemischen Verbindung zwischen den Elementen eine Potentialdifferenz besteht, so daß Gegensätze oder Spannungen innerhalb des Moleküls zwischen den Atomen zustande kommen. Welche Elemente und Radikale dann als positiv oder negativ zu betrachten sind, kann man annähernd aus dem periodischen System der Elemente, aus dem chemischen Verhalten der Sauerstoff- oder Wasserstoff-Verbindungen als Basen oder Säuren und aus den elektrochemischen Erfahrungen ableiten. Zu einer feststehenden Spannungsreihe lassen sich die Elemente jedoch nicht anordnen, weil die gleichen Elemente innerhalb derselben Verbindung positiv und negativ auftreten können, wobei sowohl der verschiedene Sättigungszustand als auch die Natur der anliegenden Elemente den positiven und negativen Charakter beeinflussen. Die höhere Wertigkeit wirkt oft bei Metallen in Richtung des Negativen, bei Nichtmetallen in Richtung des Positiven. Theoretisch kann man begründen, daß die festere Bindung der Atome einer geringeren Spannung, die lockere Bindung einer größeren Spannung zwischen den Atomen entspricht<sup>2)</sup>. Mit der Elektronentheorie scheint diese Auffassung in Übereinstimmung zu stehen. Jedoch können auch hier die Verhältnisse von Fall zu Fall verschieden sein. Um unab-

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Zürich 1912.

<sup>2)</sup> B. 37, 1646 [1904].

hängig von irgend einer Valenztheorie zu bleiben, bezeichne ich mit + und — lediglich die Art des Gegensatzes bezw. der Spannung.

### I. Positive und negative Radikale am Benzolkern.

Bei keinem Vorgang lassen sich die Radikale so deutlich in zwei große Klassen scheiden wie bei der Bildung der Disubstitutionsprodukte des Benzols durch Halogenierung, Nitrierung und Sulfierung von Monosubstitutionsprodukten: die Radikale der einen Klasse lenken den eintretenden zweiten Substituenten überwiegend nach der *meta*-Stellung, die andern Radikale nach der *para-ortho*-Stellung. Zur Erklärung haben Hübner<sup>1)</sup>, Noelting<sup>2)</sup> u. a. die positive und negative Natur der Radikale eingesetzt<sup>3)</sup>. Da aber so ziemlich alle Begriffe von sauer und negativ, basisch und positiv in altherkömmlicher Weise durcheinander gerieten, so konnte ein Ergebnis bezüglich der Benzoltheorie und der Lenkung der Substituenten nicht erzielt werden. Die Nitrogruppe war ein »saurer«, stark negatives Radikal wie Carboxyl oder Sulfoxyl, die Aminogruppe dagegen eine sogenannte basische, also positive Gruppe, und die Halogene sollten als schwach negative Elemente von derselben Wirkung sein, wie die basische Aminogruppe usw. Dazu kam das Dogma von der ständig negativen Natur des Phenyls.

Nach meinen Untersuchungen<sup>4)</sup> fehlt dieser älteren Lehre von der den Radikalen anhaftenden positiven oder negativen Natur jede experimentelle Grundlage, obgleich die Lehre seit Jahrzehnten durch fast alle neueren Lehrbücher der Chemie fortgepflanzt wird<sup>5)</sup>. Die Verhältnisse lassen sich in anderer Weise entwickeln: In der Aminogruppe am Benzolkern steht dreiwertiger Stickstoff zwischen positivem Wasserstoff und Kohlenstoff:  $Bz.\overset{+}{C}.\overset{-}{N}\overset{+}{H}_2$ ; die Aminogruppe ist demnach ebenso wie Hydroxyl in  $Bz.\overset{+}{C}.\overset{-}{O}\overset{+}{H}$  negativ zum Benzol-Kohlenstoff. Das Methyl, welches in Methylestern positiv erscheinen mag,  $\overset{-}{O}\overset{+}{CH}_3$ , da es an Sauerstoff gebunden ist, kann am Kohlenstoff

<sup>1)</sup> B. 8, 873 [1875].

<sup>2)</sup> B. 9, 1797 [1876].

<sup>3)</sup> Eine umfassende Zusammenstellung des experimentellen und des theoretischen Stoffes über die Benzol-Substitution gaben Holleman (Leipzig, Veit & Co., 1910) und Obermiller (Leipzig, J. A. Barth, 1909). Während des Drucks dieser Abhandlung erschien: H. Pauly, Benzolproblem, J. pr. [2] 98 128 [1918].

<sup>4)</sup> Einfluß des Carbonyls auf benachbarte Gruppen, C. 1899, I 729; Natur der Radikale, A. 320, 99 [1901].

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. Bernthsens Lehrb. d. org. Chem., 11. Aufl. [1911], S. 380 u. 403.

des Benzols negativ sein,  $Bz.\overset{+}{C}.\overset{-}{C}\overset{+}{H}$ , wie  $NH_2$  und  $OH$ . Dagegen sind Nitrogruppe und Carbonyl, gleichgültig ob sie am Sauerstoff oder am Kohlenstoff sitzen, positive Radikale  $Bz.\overset{-}{C}.\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$ . Gleichfalls positive Radikale sind Carboxyl  $Bz.\overset{-}{C}.\overset{+}{C}\overset{-}{O}.\overset{+}{H}$  und Sulfoxyl  $Bz.\overset{-}{C}.\overset{+}{S}\overset{-}{O}.\overset{+}{H}$  trotz ihres außerdem vorhandenen sauren Charakters. Diese bisher für kräftig »negativ« gehaltenen Säurereste haften mit einem positiven Element am Benzol-Kohlenstoff und sind demnach mit Bezug auf den Benzolkern als positiv zu bezeichnen.

Zur Begründung dieser bisher nicht gebräuchlichen Auffassung diene noch Folgendes:

1. In der Salpetersäure ist der fünfwertige Stickstoff positiv  $\overset{+}{H}\overset{-}{O}.\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$ . Wenn die Säure sich mit Benzol unter Wasserabspaltung zu Nitrobenzol verbindet, so wirkt die Salpetersäure wie eine echte HO-abspaltende Base, und das Benzol ist die Säure. Ebenso verhält sich Schwefelsäure bei der Sulfierung wie eine echte einsäurige Base.  $NO_2$  und  $SO_2H$  sind hierbei die positiven Reste, ohne Rücksicht auf den Charakter der Verbindung als Säure oder Nichtsäure.

2. Die anorganischen und organischen Säureradikale (Acyle) treten in Säurechloriden und Säureanhydriden an die Stelle der Kationen der Säuren und Salze.

3. Echt basisch erweist sich das Carbonyl bei der Reaktion des Benzaldehyds mit Bromwasserstoff; nach Addition von 1 Mol  $HBr$  erfolgt bei Zimmertemperatur eine Wasserabspaltung unter Bildung von Benzaldehydbromid<sup>1)</sup>. Der Benzaldehyd ist dem Oxyd eines zweiwertigen Metalls vergleichbar und der Kohlenstoff des Carbonyls ist positiv.

4.  $NO_2$ ,  $CHO$ ,  $COOH$ ,  $SO_2H$  haben am Benzol die gleiche Wirkung wie das positive Ammonium: Vergleich von  $Bz.\overset{-}{C}.\overset{+}{N}(R_3).\overset{-}{O}H$  mit  $Bz.\overset{-}{C}.\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$ , oder  $Bz.\overset{-}{C}.\overset{+}{C}\overset{-}{O}(R)$ <sup>2)</sup>.

5. Die stark sauren Eigenschaften von Sulfoxyl und Carboxyl,  $\overset{-}{O}.\overset{+}{S}\overset{-}{O}\overset{+}{H}$  und  $\overset{-}{O}\overset{+}{C}.\overset{-}{O}\overset{+}{H}$ , vertragen sich durchaus mit der positiven Bindung von S im Sulfoxyl und C im Carboxyl, denn gerade durch den abwechselnd positiven und negativen Charakter der Elemente in der reaktiven Kombination  $\overset{-}{E} = \overset{+}{E} - \overset{-}{E} - \overset{+}{H}$  wird die Wirkung des doppelt ungesättigten Zustandes der reaktiven Gruppe  $\overset{-}{E} = \overset{+}{E} -$  auf die Spannung am  $-\overset{-}{E} - \overset{+}{H}$  entwickelt<sup>3)</sup>.

Die Substitutionsregel kann in folgender Form ausgedrückt werden: Bei der Bildung der Benzol-Disubstitutionsprodukte durch Halogenierung und Nitrierung von Benzol-Monosubstitutionsprodukten wird der eintretende zweite Substituent durch vorhandene positive

<sup>1)</sup> Vorländer, A. 341, 15 [1905]. <sup>2)</sup> vgl. den folgenden Abschnitt II.

<sup>3)</sup> vgl. B. 34, 1632 [1901].

Elemente der Seitenkette  $C_6H_5.\overset{+}{E}$  überwiegend nach der *meta*-Stellung, durch negative Elemente  $C_6H_5.\bar{E}$  überwiegend nach der *para-ortho*-Stellung gelenkt.

Am Kohlenstoff des Benzolkerns sind

positiv:  $SO_3H$ ,  $NO_2$ ,  $CH:O$ ,  $CH:NO_2H^1)$ ,  $COOH$ ,  $COO.Alkyl$ ,  $CO.NH_2$ ,  $CO.Alkyl$ ,  $CO.COOH$ ,  $(C.OH^2)$ ,  $CN$ ,  $CCl_3$ ,  $\overset{v}{NH_2}X$ ,  $\overset{v}{NH_2}(Alkyl)X$ ,  $\overset{v}{NH}(Alkyl)_2X$ ,  $\overset{v}{N}(Alkyl)_3X$ ,  $\overset{v}{NH_2}(Acyl)X$ ;

negativ:  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ,  $OH$ ,  $O.Alkyl$ ,  $O.Acyl$ ,  $\overset{III}{NH_2}$ ,  $\overset{III}{NH}.Alkyl$ ,  $\overset{III}{N}(Alkyl)_2$ ,  $\overset{III}{NH}.Acyl$ ,  $\overset{III}{N}:\overset{III}{N}^3)$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2.Alkyl$ ,  $CH(Alkyl)_2$ ,  $C(CH_3)_3$ ,  $CH_2Cl$ ,  $CH_2.O.NO_2^4)$ ,  $CH_2.SO_3H$ ,  $CH_2.NH_2$ ,  $CH_2.CN$ ,  $CH_2.COOH$ ,  $CH_2.CH_2.COOH$ ,  $CH:CH.COOH$ ,  $CH:CH.NO_2$ ,  $C:C.COOH^5)$ ,  $C_6H_5$ .

Der Benzol-Kohlenstoff erscheint negativ bei Verknüpfung mit einem positiven Substituenten und umgekehrt positiv mit einem negativen Substituenten  $Bz.\bar{C}\overset{+}{E}$  und  $Bz.\overset{+}{C}\bar{E}$ . Die Folgerungen, die sich daraus bezüglich der Struktur des Benzols ergeben, sind im IV. Abschnitt zusammengestellt.

## II. Über die Natur des Ammoniumsalz-Restes — $N(R_3).X$ .

*Lenkung der Substituenten durch den Ammoniumsalz-Rest am Benzol.*

Entscheidend für die Theorie der Benzol-Substitution ist das Verhalten des Ammoniums. Wenn die Gruppen  $\overset{+}{S}\bar{O}_3H$ ,  $\overset{+}{C}\bar{O}OH$ ,  $\overset{+}{N}\bar{O}_2$ , u. a. positiv sind gegen den Benzol-Kohlenstoff, so muß die Wirkung dieser Gruppen der Äußerung des positiven Ammoniums,  $N(R_3)X$  ähnlich sein. Gemeinsam mit Ernst Siebert habe ich die Bromierung und Nitrierung der quartären Phenyl-trimethyl-ammoniumsalze durchgeführt. In Übereinstimmung mit Tafel<sup>6)</sup> und Brendler<sup>7)</sup> haben wir gefunden, daß bei der Nitrierung vorwiegend ein Nitrophenyl-trimethyl-ammoniumnitrat entsteht, welches das *meta*-Derivat ist. Gegen Brom ist das quartäre Bromid außerordentlich beständig, wie bereits Hantzsch<sup>8)</sup>, Tafel und

1) Phenyl-nitro-methan, Holleman, R. 14, 123 [1895].

2) Triphenyl-carbinol. 3) Azobenzol. 4) Benzylnitrat.

5) C. 1918, I 527.

6) B. 31, 1152 und 1349 [1898]. 7) Diss., Würzburg 1898.

8) B. 28, 2762 [1895].

Brendler festgestellt haben. Uns gelang es leicht, das quartäre Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid bei Gegenwart von Eisen zu bromieren: es entsteht auch hierbei das *meta*-Derivat 3-Monobromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid, und dann bei weiterer Bromierung das 3.4-Dibromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid ( $N(CH_3)_3 = 1$ ). Die Nitrierung der drei isomeren Toly-trimethyl-ammoniumnitrate verläuft entsprechend der Nitrierung der drei isomeren Nitro-toluole oder Toluylsäuren.

Der Rest des quartären Ammoniums  $.N(CH_3)_3.X$  ist in seinem lenkenden Einfluß auf den Gang der Bromierung und Nitrierung des Benzolkerns den Gruppen  $.NO_2$ ,  $.COOH$ ,  $.COCH_3$ ,  $.CHO$ ,  $.CN$ ,  $.SO_3H$  gleich zu setzen.

Die Substitution verläuft völlig unabhängig von der Natur des Benzolderivats als Säure oder Salz sowie von der Stellung des Benzolkerns im Anion oder Kation. Auch finde ich kein Anzeichen für ein Vorwalten räumlicher Verhältnisse der Radikale, denn von den verzweigten Radikalen lenken  $.N(CH_3)_3X$  und  $.CCl_3$  nach der *meta*-Stellung,  $.C(CH_3)_3$  aber nach der *para*-Stellung. Auszuschalten ist ferner, wie unten gezeigt wird, der verschiedene Sättigungszustand der substituierenden Elemente. Wesentlich für die Lenkung ist also die Art des Gegensatzes zwischen Benzol-Kohlenstoff und dem anhaftenden Element der Seitenkette,  $Bz.\bar{C}.\bar{E}^{\dagger}$  und  $Bz.\bar{C}.\bar{E}$ .

Charakteristisch erscheint besonders, daß das Phenyl-trimethyl-ammoniumsalz wie Nitro-benzol nur bei Gegenwart eines Katalysators bromiert und nicht leicht nitriert wird. Das *m*-Nitrophenyl-ammoniumsalz ähnelt im Widerstand gegen weitere Nitrierung dem *m*-Dinitro-benzol. In Übereinstimmung mit der Nitrierung der drei Nitro-toluole oder Toluylsäuren tritt die Nitrogruppe beim *o*- und *p*-Tolyl-ammoniumsalz in die *meta*-Stellung zum  $.N(CH_3)_3.X$ , beim *m*-Tolyl-ammoniumsalz aber in die *para*-Stellung zum  $.N(CH_3)_3.X$ . Für die in *meta*-Stellung positiv-negativ disubstituierten Benzolderivate übernimmt der negative Substituent die Lenkung beim Eintritt eines dritten Substituenten (vgl. den folgenden Abschnitt IV).

Der Wasserstoff im Benzolkern der quartären Aryl-ammoniumsalze reagiert nicht mit salpetriger Säure, läßt sich mit Diazoniumsalzen nicht kuppeln<sup>1)</sup> und ist sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel<sup>2)</sup>; *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsulfat gibt bei der Oxydation

<sup>1)</sup> Dahlem, Diss., Halle 1905.

<sup>2)</sup> B. 34, 1637 [1901]; A. 341, 71 [1905]; 345, 251 [1906].

mit Permanganat das Betain der Phenyl-trimethyl-ammonium-*o*-carbon-säure<sup>1)</sup>).

Angaben in der Literatur über Bromierung und Nitrierung von Anilin, Toluidin, acylierten und alkylierten Anilinderivaten zeigen, daß der nach der *meta*-Stellung lenkende Einfluß des Ammoniumrestes nicht auf das quartäre Aryl-trimethyl-ammonium beschränkt bleibt, sondern sich in derselben Weise auf primäres, sekundäres und tertiäres Ammonium erstreckt, sobald die Anilinderivate in stark saurer Lösung und somit überwiegend als Ammoniumsalze und nicht als freie Amine oder Amide vorliegen.

Nach Beobachtungen von Hafner<sup>2)</sup>, Fries<sup>3)</sup> u. a. wird Anilin in Lösungen von starken, konzentrierten Säuren ziemlich langsam, bei Zusatz von Wasser aber rasch bromiert, da das Wasser eine stärkere Addenden-Dissoziation des Ammoniumsalzes in Amin und Säure verursacht<sup>4)</sup>. Bekannt ist, daß Anilin und alkylierte Aniline in Lösungen von viel konzentrierter Schwefelsäure überwiegend *m*-Nitroderivate, in Lösungen von Eisessig aber *p*-Nitroderivate geben. Die Entstehung dieser *p*- oder *m*-Derivate folgt aus dem Umschlag im Vorzeichen des Stickstoffs, aus dem negativen Stickstoff der Amine  $Bz.\overset{+}{C}.\bar{N}$  und dem positiven Stickstoff der Ammoniumsalze  $Bz.\bar{C}.\overset{+}{N}$ , deren Addenden-Dissoziation durch Gegenwart von überschüssigen starken Säuren in Richtung der Bildung der Ammoniumsalze zurückgedrängt wird. Dementsprechend begünstigen stärkere aminische Eigenschaften der Anilinderivate die Lenkung der Substituenten nach der *meta*-Stellung. Möglich ist auch, daß mit zunehmendem Überschuß von starken Säuren die Additions-spannung zwischen Amin und Säure sich vermindert, so daß Säureaddukte der Art A aus primären, sekundären und tertiären Aminen sich mehr und mehr den Addukten der Art B, den quartären Ammoniumsalzen, nähern<sup>5)</sup>.

Sowohl das Anilin als auch das Phenyl-ammoniumsalz werden direkt bromiert und nitriert: Die negative Aminogruppe lenkt nach der *para-ortho*-Stellung, die positive Ammoniumgruppe nach der *meta*-Stellung<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Vorländer u. Janecke, in der unten folgenden Abhandlung.

<sup>2)</sup> B. 22, 2524 u. 2902 [1889]. <sup>3)</sup> A. 846, 128 [1906].

<sup>4)</sup> B. 36, 1486 [1903]; 37, 1645 [1904]. Ch. Z. 1907, 922.

<sup>5)</sup> B. 36, 1488 [1903]; 37, 1645 [1904]. A. 341, 2 u. 71 [1905]; 345, 155 [1906].

<sup>6)</sup> Nach der älteren, unrichtigen Auffassung lautete der Satz umgekehrt »von der positiven Aminogruppe und dem negativen Ammonium«. Vgl. Anschütz-Richter, Lehb. 11. Aufl. [1913], S. 76 u. 111. »Durch die Verbindung mit starken Säuren wird der Charakter der Amidogruppe negativ«.

*Direkte und indirekte Substitution am Benzolkern.*

Bei der Lenkung der Substituenten hat man öfter einen Unterschied zwischen indirekter und direkter Substitution wahrzunehmen geglaubt. In jüngster Zeit ist besonders Holleman dafür eingetreten, daß dieser Gegensatz beim Anilin ausschlaggebend sei<sup>1)</sup>. Ich möchte nicht in Frage stellen, daß eine indirekte Substitution, Anlagerung von Salpetersäure, Halogen u. a. an die Seitenkette und Umlagerung der so entstehenden Addukte oder der an der Seitenkette substituierten Abkömmlinge zu *o*- oder *p*-Kernsubstitutionsprodukten möglich ist<sup>2)</sup>, aber ich bezweifle sehr, daß solche Umlagerungen den Gang der Halogenierung, Nitrierung oder Sulfierung bei Arylaminen und Arylammoniumsalzen wesentlich beeinflussen. Die seitlich in der Aminogruppe substituierten Abkömmlinge und deren Umlagerungen sind nur bei primären und sekundären Aminen bzw. Amiden möglich, z. B.  $C_6H_5.NH.NO_2$ ,  $C_6H_5.NCl.CH_3$  usw., aber nicht möglich bei tertiären Aminen. Demnach bleiben nur lockere Addukte als mögliche Zwischenprodukte, welche dann bei Aminen und Amiden den Anlaß geben sollen, daß der neue Substituent nicht in *meta*-Stellung, wie bei Ammoniumsalzen, sondern in *ortho*- oder *para*-Stellung gelangt. Mit Hilfe der quartären Ammoniumsalze kann man zeigen, daß auch diese Auffassung unzulässig ist. Die Aryl-trimethyl-ammoniumsalze sind an der Seitenkette ungesättigt; die Bromide geben mit Brom lockere Addukte, Tribromide und Pentabromide. Es gelingt aber in keiner Weise, diese Addukte umzulagern, so daß im Benzolkern bromierte Ammoniumsalze entstehen. Erhitzt man das bei 116° schmelzende Phenyl-trimethyl-ammoniumtribromid auf etwa 95°, so verliert es langsam Brom, vielleicht unter vorübergehender Bildung eines Dibromids, aber in den Kern tritt das Brom nicht ein. Nun kann man allerdings einwenden, daß zwischen dem ungesättigten Zustand einesamins und dem eines Ammoniumsalzes ein gewaltiger Unterschied sei, indem das Amin am Stickstoff, das Salz aber am Anion bzw. das Bromid am Bromion ungesättigt sei. Ich halte den Unterschied nicht für so groß; beide sind Molekular-Addukte der Art A und den Doppelsalzen vergleichbar.

Die Bildung von lockeren Addukten an der Seitenkette kann ferner aus dem Grunde nicht den Anlaß geben zur *ortho-para*-Len-

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 139, 151 u. 196; Blanksma, R. 21, 281 [1902]; 23, 202 [1904].

<sup>2)</sup> Bamberger, B. 26, 490 [1893]; 28, 399 [1895]. Chattaway, Orton, B. 33, 3057 [1900]. In den meisten Fällen erfolgt wohl keine innermolekulare Umlagerung, sondern ein Molekül wirkt auf das andere substituierend ein.

kung, weil z. B. das Methyl in Tolylyverbindungen, die sicher keine Addukte am  $\text{CH}_3$  geben, den Benzolkern doch in entsprechender Weise beeinflußt, wie das Aminyl oder Hydroxyl. Die Ähnlichkeit kommt nur in der positiv-negativen Anordnung der Elemente zum Ausdruck:  $\text{Bz}.\overset{+}{\text{C}}.\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{Bz}.\overset{+}{\text{C}}.\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $\text{Bz}.\overset{+}{\text{C}}.\overset{+}{\text{O}}\text{H}$  und  $\text{Bz}.\overset{+}{\text{C}}.\overset{-}{\text{Cl}}$ .

Prüfung des Ammoniumsalzrestes auf reaktive Wirkungen.

Die überraschende Tatsache, daß bei der Lenkung der Substituenten Ammonium, Nitrogruppe und Carbonyl einander gleichstehen, gab Anlaß zu Versuchen, ob das quartäre Ammonium, als ungesättigtes Radikal, eine reaktive Wirkung auf anliegende Gruppen ausübt. Diese spezifisch reaktive Wirkung, welche neben den negativen und positiven Äußerungen der Elemente zur Geltung kommt, ließ sich bei früheren Versuchen nicht nur bei Gruppen mit Doppelbindungen, sondern in beschränktem Maße (bei Oxydation und Spaltungen) auch bei dreiwertig ungesättigtem Stickstoff in Ammoniak-Abkömmlingen nachweisen<sup>1)</sup>. Versuche zur Kondensation des Methylwasserstoffs einfacher Amine  $\text{R}_2\overset{-}{\text{N}}.\text{CH}_3$  mit Aldehyden, Estern u. a. haben bisher keinen Erfolg gehabt, vielleicht weil die Innenwirkung auf anliegende Gruppen zu sehr durch die starke Aussenwirkung des ungesättigten Stickstoffs geschwächt wird; auch fehlt dem Stickstoff der Amine der positiv-negativ innere Gegensatz, welcher resonanzartig in den Gruppen  $\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ ,  $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ ,  $\overset{+}{\text{C}}\text{N}$  u. a. mitwirkt auf den Wasserstoff in  $\overset{+}{\text{H}}_3\overset{-}{\text{C}}.\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{O}}$ ,  $\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{O}}.\overset{+}{\text{C}}:\overset{-}{\text{O}}$ ,  $\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{O}}.\overset{+}{\text{N}}:\overset{-}{\text{O}}_2$  usw.<sup>2)</sup>.

Über das quartäre Ammonium finden sich in der Literatur folgende Angaben:

Rabe und Schneider<sup>3)</sup> zeigten, daß die quartären Ketonammoniumsalze stärker sauer sind als die entsprechenden Aminoketone;

Vongerichten und Rotta<sup>4)</sup> fanden, daß das  $\alpha$ -Methyl im Chinaldin durch Überführung in Chinolin-jodmethylat reaktionsfähiger wird, so daß es durch Benzoylchlorid-Alkalilauge benzoiliert werden kann;

A. Kaufmann und Valette<sup>5)</sup> konnten die quartären Basen aus Chinaldin, Lepidin und  $\alpha$ -Picolin leicht mit Nitroso-dimethylanilin kondensieren, während die Amine unter den gleichen Bedingungen nicht einwirkten.

Neben diesen Ähnlichkeiten bestehen wesentliche Unterschiede zwischen der Wirkung des Ammoniums und der Carbonylwirkung auf anliegendes Methyl. Rabe hat beobachtet, daß die Wirkung des Ammoniums nicht nur von der  $\alpha$ -Stellung, sondern

<sup>1)</sup> A. 320, 111 [1902]; 345, 251 [1906]. B. 34, 1637 [1901]; 35, 2309 u. 4142 [1902]. <sup>2)</sup> Vgl. B. 34, 1632 [1901].

<sup>3)</sup> B. 41, 872 [1908]. <sup>4)</sup> B. 44, 1420 [1911]. <sup>5)</sup> B. 45, 1737 [1912].



auch von entlegenen Stellen des Moleküls ( $\epsilon$ -Stellung) herkommt. Da in den angeführten Fällen außer dem Ammoniumsalz-Rest noch andere, zweifellos reaktive Gruppen CO und CN (im Ring) vorhanden sind, so habe ich Versuche mit einfachen quartären Ammoniumsalzen ausgeführt und bin dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß der Ammoniumsalz-Rest keine eigene reaktive Wirkung hat, sondern lediglich durch seinen positiv-negativ inneren Gegensatz auf vorhandene reaktive Gruppen verstärkend einwirkt. Nach unseren Versuchen ließ sich der Wasserstoff im Methyl des Tetramethyl-ammoniumchlorids und der quartären Aryltrimethyl-ammoniumsalze nicht durch Chlor oder Brom ersetzen, während der Wasserstoff der Ketone  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  so leicht mit Halogen reagiert. Mit Benzaldehyd, Oxalester und Nitroso-dimethylanilin ließen sich die tertiären und quartären Ammoniumsalze (auch Phenylbenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid) nicht kondensieren. Gegen Salpetersäure und salpetrige Säure sind die quartären Ammoniumsalze äußerst widerstandsfähig. Ich erhielt beim Erhitzen von Tetramethylammoniumnitrat mit konzentrierter oder roter, rauchender Salpetersäure im Rohr bis auf  $230^\circ$  nichts anderes, als das noch unbekanntes Addukt, das Dinitrat des Tetramethyl-ammoniums  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , welches auch beim Abkühlen aus der konzentrierten Lösung des Mononitrats in überschüssiger Salpetersäure auskristallisiert.

Weisse, sauer reagierende, nicht hygroskopische Krystalle; schmilzt nach dem Trocknen im Exsiccator über konz. Schwefelsäure bei etwa  $126^\circ$  unter Abgabe von 1 Mol. Salpetersäure, erstarrt dann wieder und geht beim weiteren Erhitzen in das oberhalb  $300^\circ$  schmelzende neutrale Mononitrat über; letzteres entsteht auch beim Umkristallisieren des Dinitrats aus Alkohol oder beim Ausfällen des Salzes aus der Eisessiglösung mit Äther.

$(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ . Ber.  $\text{HNO}_3$  31.7. Gef.  $\text{HNO}_3$  30.1, 30.2, 32.6, 32.2.

Das Dinitrat verliert allmählich Salpetersäure bei längerem Stehen im Exsiccator über konz. Schwefelsäure.

Getrocknetes Tetramethyl-ammoniumchlorid wurde 8—10 Stdn. bei  $130^\circ$  und eine Stunde bei  $175^\circ$  im Chlorstrom erhitzt, ohne daß eine nennenswerte Chlorierung erfolgte (4.1 g Salz gaben 0.02 g Gewichtszunahme).

Vergeblich waren ferner unsere Versuche, das *Bz*-Methyl im *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsalz (entsprechend Nitro-toluol) mit Oxalester und Natriumalkoholat zu kondensieren. *o*- und *p*-Trimethylammoniumphenole von Griebß geben keine gefärbten Salze mit Alkalien, auch zeigt der Ammoniumsalz-Rest in den Arylazo-ammoniumsalzen keine chromophoren Äußerungen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 36, 1486 [1903]; Z. Ang. 1903, 840; A. 345, 303 [1906]

Der experimentelle Vergleich des Ammoniumsalz-Restes mit anderen ungesättigten Radikalen führt somit zu folgenden Ergebnissen:

A. Ähnlichkeiten. Der Ammoniumsalz-Rest gleicht

1. den Gruppen CO, CN, NO<sub>2</sub>, C:C, N:N und den aminischen Resten  $\dot{N}R_2$  bei Additionsvorgängen (Anlagerung von Säuren, Salzen und Halogenen):
2. den Gruppen CO, CN, NO<sub>2</sub>, bei der Lenkung der Substituenten (Nitrierung, Bromierung) nach der *meta*-Stellung am Benzol, bei der Verstärkung saurer Eigenschaften [Einfluß positiv-negativer Zusammensetzung  $Bz.\bar{C}.\dot{N}(R_2)\bar{X}$ ,  $Bz.\bar{C}.\dot{N}\bar{O}_2$ ,  $Bz.\bar{C}.\dot{C}\bar{O}(R)$ ] und bei der Sicherung des Benzolkerns gegen Oxydation und Kuppelung.

B. Verschiedenheiten. Der Ammoniumsalz-Rest hat

1. im Unterschied von CO, CN, NO<sub>2</sub>, C:C, N:N und  $\dot{N}H_2$  keine chromophore Äußerung und keine reaktive Wirkung auf anliegende Radikale (Ermangelung von Doppelbindungen und Unfähigkeit zu tautomeren Verschiebungen beim Ammonium  $H_2C.N(R_2)X \rightarrow H_2C:NH(R_2)X$ );
2. im Unterschied von C:C, N:N und den aminischen Resten keine Fähigkeit zur Lenkung der Substituenten nach der *ortho*- oder *para*-Stellung am Benzol (Gegensatz von  $Bz.\bar{C}.\dot{N}(R_2)X$  mit positivem, fünfwertigem Stickstoff zu  $Bz.\bar{C}.\dot{N}:N$ ,  $Bz.\bar{C}.\dot{N}R_2$  mit negativem, dreiwertigem Stickstoff und zu  $Bz.\bar{C}.\dot{C}:C$ ).

Für die Lenkung der eintretenden Substituenten ist der verschiedene Sättigungszustand des vorhandenen Substituenten am Benzol nicht ausschlaggebend, so sehr auch der Benzolkern, die Geschwindigkeit der Substitution und der positive oder negative Charakter durch Unterschiede im Sättigungszustand der Substituenten sonst beeinflußt werden mögen<sup>1)</sup>.

### III. Nitrierung von Benzotrichlorid, Benzenyl-triäthyläther und Tertiärbutylbenzol.

Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> bemerkten bei der vergleichenden Nitrierung von Toluol, Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid, daß die Nitrogruppe beim Toluol und Benzylchlorid überwiegend in die *ortho-para*-Stellung, beim Benzalchlorid und Benzotrichlorid in die *meta*-Stellung tritt. Beim Benzalchlorid entsteht als Zwischenprodukt ein Öl, ein Gemisch von Nitro-benzalchloriden<sup>3)</sup>, so daß hier zuerst das Chlorid und nicht etwa Benzaldehyd zur Nitrierung gekommen ist.

<sup>1)</sup> Vgl. A. 320, 122 [1902]. <sup>2)</sup> A. 146, 333 [1868].

<sup>3)</sup> A. 146, 336 [1868]; Hübner u. Bente, B. 6, 803 [1873].

Beim Benzotrìchlorid aber erfolgt eine Zersetzung; beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser fällt direkt ein Gemisch von Nitrobenzoesäuren aus. Es ist demnach fraglich, ob die *m*-Nitrosäure aus dem Trìchlorid hervorgeht, oder ob sie von der zuvor gebildeten Benzoesäure stammt.

Bei der Nitrierung mit Salpetersäure in der Kälte ergab uns Benzotrìchlorid direkt ein Gemisch von Nitrobenzoesäuren<sup>1)</sup>, auch als die Nitrierung mit einer Lösung von Trìchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei  $-10^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  vorgenommen wurde. Gemeinsam mit Elisabeth Spreckels habe ich daher das Benzotrìchlorid in der Kälte mit einer Lösung von Stickstoffpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff nitriert. Hierbei bleibt nach dem Abdunsten der Lösung das gesuchte Zwischenprodukt, ein öliges Gemisch von Mononitrobenzotrìchloriden zurück, die gegen Wasser, Sodalösung und konzentrierte Salpetersäure und Schwefelsäure beständiger sind als Benzotrìchlorid. Man kann das Nitrobenzotrìchlorid-Gemisch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit kalter Sodalösung von vorhandenen Nitrobenzoesäuren befreien. Bei der Spaltung der Nitrobenzotrìchloride mit Alkalien oder mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von Nitrobenzoesäuren, darunter etwa 70% *m*-Nitrobenzoesäure.

Es kann somit als festgestellt gelten, daß die Nitrogruppe durch den Rest  $\text{CCl}_3$  überwiegend nach der *meta*-Stellung hingelenkt wird. Derselbe Umschlag im Vorzeichen den man beim Übergang von  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$  in  $\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ,  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}:\text{O}$  und  $\overset{+}{\text{C}}\text{OOH}$  findet, erfolgt also auch in der Reihe  $\overset{-}{\text{C}}\text{H}_3 \rightarrow \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{HCl}_2 \rightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{Cl}_3$ , weil der positive Wasserstoff durch negatives Chlor bzw. durch negativen Sauerstoff ersetzt wird.

Die Mengen von *para*- und *ortho* Derivat, die aus Benzotrìchlorid neben dem Hauptprodukt, dem *meta*-Derivat, sich bilden, sind ähnlich wie bei der Nitrierung der Benzoesäuren nicht unbedeutend, so daß die lenkende Energie der Gruppen  $\text{COOH}$  und  $\text{CCl}_3$  weniger bestimmt und einheitlich erscheint, als die der Nitrogruppe und des Ammoniumsalz-Restes, welche beide fast ausschließlich *meta*-Nitroderivate geben. Dies deutet darauf, daß  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  und  $\text{NO}_2$  stärker positiv sind zum *Bz*-Kohlenstoff, als  $\text{COOH}$  und  $\text{CCl}_3$ . Es ist nicht ausgeschlossen, daß die letzteren beiden Gruppen unter Umständen einen Umschlag im Vorzeichen zum Negativen erleiden (bei der Chlorierung).

<sup>1)</sup> Malherbe, Diss., Halle 1905.

Bedeutsam ist ein Unterschied zwischen Benzotrichlorid und Benzoesäure im Mengenverhältnis von *meta*- zu *para*-Derivat, das bei Benzotrichlorid 75% *meta*- zu 14%<sup>1)</sup> *para*-, nach Holleman bei Benzoesäure 80—85% *meta*- zu 0.6—1.3% *para*-Derivat beträgt. Ich würde die Bildung der größeren Menge *p*-Nitrobenzoesäure aus Benzotrichlorid auf Verschiedenheiten in der Nitrierung zurückführen, wenn nicht beim Tertiärbutylbenzol in auffallender Weise fast allein das *para*-Nitroderivat,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , hervorginge<sup>2)</sup>. Ich halte es für wahrscheinlich, daß die Raumerfüllung der Gruppen  $\cdot\text{CCl}_3$  und  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  die Entstehung von *ortho*-Derivaten erschwert<sup>3)</sup>. Diese Wirkung der Raumerfüllung steht aber nicht in Zusammenhang mit der Lenkung der Substituenten einerseits nach der *meta*-Stellung, andererseits nach der *para-ortho*-Stellung, denn der Rest  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ist wie andere Alkyle negativ am Benzolkern, lenkt nach der *para*-Stellung und nicht wie die positiven Gruppen  $\cdot\text{CCl}_3$  und  $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  nach der *meta*-Stellung.

Das Tertiärbutylbenzol wird schwer halogeniert<sup>4)</sup> und oxydiert; es bietet so ein vorzügliches Beispiel dafür, daß die Widerstandsfähigkeit des Benzol-Abkömmlings nicht durchaus mit der Lenkung der Substituenten nach der *meta*-Stellung gleichläuft.

Das bei der Chlorierung von Benzotrichlorid entstehende Gemisch von isomeren Chlor- und Dichlorbenzotrichloriden, aus dem Beilstein und Kuhlberg die *para*-Verbindung<sup>5)</sup> abgeschieden haben, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Der Benzenyltriäthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , liefert bei der Nitrierung unter teilweiser Zersetzung *m*-Nitrobenzoesäure neben den isomeren Nitrosäuren<sup>6)</sup>.

#### IV. Benzoltheorie.<sup>7)</sup>

Der verschiedene positiv-negative Gegensatz zwischen Benzolkern und anhaftendem Radikal  $\text{Bz}\cdot\bar{\text{C}}\cdot\bar{\text{E}}$  und  $\text{Bz}\cdot\bar{\text{C}}\cdot\bar{\text{E}}$  ist experimentell so sichergestellt, daß ich glaube, darauf theoretisch weiter bauen zu dürfen, obgleich jede Theorie auf diesem energetischen Gebiete zurzeit unvollkommen sein wird. Ich nehme an, daß der Gegensatz zwischen Benzolkern und anhaftendem Radikal sich auf

<sup>1)</sup> Diese Zahlen ergaben sich als die zuverlässigsten.

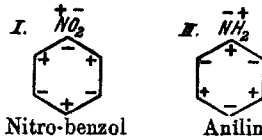
<sup>2)</sup> Malherbe, in der unten folgenden Abhandlung.

<sup>3)</sup> Ebenso wirkt  $\text{C}_6\text{H}_5$  bei der Nitrierung von Biphenyl.

<sup>4)</sup> Senkowski, B. 23, 2414 [1890]. <sup>5)</sup> A. 150, 295 [1869].

<sup>6)</sup> Malherbe, Diss. Halle 1905. <sup>7)</sup> Vgl. A. 320, 120 [1902].

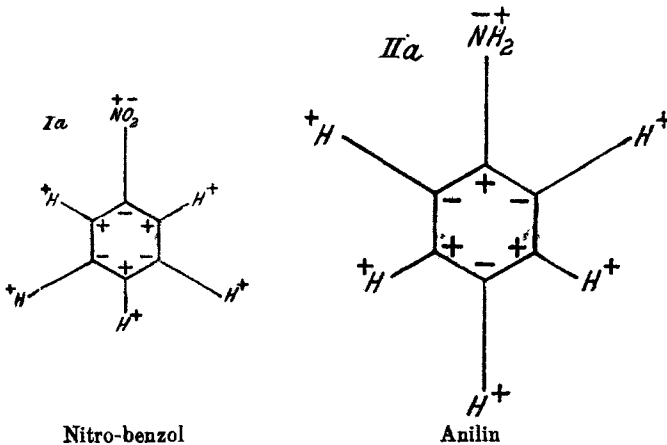
die einzelnen Kohlenstoffatome des Benzolkerns selbst überträgt, entsprechend Formel I für ein positiv monosubstituiertes Benzol (z. B.  $C_6H_5.N\overset{+}{O}_2^-$ ) und Formel II für ein negativ substituiertes Benzol (z. B.  $C_6H_5.N\overset{-}{H}_2^+$ ):



Die an den ungesättigten Kohlenstoffatomen des Benzols sitzenden gebundenen und freien Ladungen kann man demnach abwechselnd positiv und negativ annehmen im Sinne der Formeln:



Den Anfang zur Veranschaulichung quantitativer Unterschiede kann man mit Hilfe von Kraftlinien<sup>1)</sup> oder einfacher durch verschiedene Längen der Verbindungslinien machen, so daß die längere Linie der größeren Spannung entspricht<sup>2)</sup> (Formel Ia und IIa):



Da im positiv substituierten Benzol I das Vorzeichen des Substituenten dem des positiven Wasserstoffs gleichgerichtet ist, so bewahrt hier der Benzolkern im allgemeinen den beständigen Charakter des unsubstituierten Benzols. Das negativ substituierte

<sup>1)</sup> Vorländer, B. 36, 1488 [1903]; J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 5, 124 [1908]; Atomdynamik III, Leipzig, Hirzel 1915.

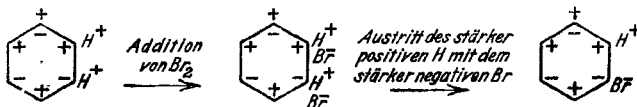
<sup>2)</sup> Vorländer, A. 341, 1 [1905]; 345, 157 [1906].

Benzol II ist dagegen durch das dem Wasserstoff entgegengerichtete Vorzeichen des Substituenten verändert und je nach der Zusammensetzung des Substituenten leichter oder schwerer angreifbar. Die von den Substituenten abhängigen und veränderlichen Gegensätze zwischen den C-Atomen innerhalb des Benzolringes werden veranschaulicht durch die verschiedenen Längen der Seiten des Benzolsechsecks Ia und IIa. In Ia stehen die C-Atome im Ring enger und dichter aneinander und geben deshalb einen beständigen Benzolkern, während in IIa der Ring weiter und infolgedessen leichter angreifbar geworden ist. Eine Verzerrung des Sechsecks ist unter Umständen möglich. Eine besonders große Spannung kann zwischen dem negativen Substituenten und dem positiven *para*-Wasserstoff entstehen.

*Bildung der Disubstitutionsprodukte des Benzols.*

Die Lenkung des neueintretenden zweiten Substituenten nach bestimmten Stellen ergibt sich nun aus der Struktur des Benzolkerns und aus dem hiervon (sowie von der Temperatur und den Reaktionsbedingungen) abhängigen, stark oder schwach positiven bzw. sauren Charakter des Wasserstoffs am Benzolkern: Bei der Nitrierung, Sulfurierung und Halogenierung wird derjenige Wasserstoff als Wasser bzw. Halogenwasserstoff am leichtesten herausgenommen, welcher am negativen Benzol-Kohlenstoff haftet, somit am stärksten positiv ist und im größten Gegensatz zum Benzolkern steht: an dem positiv 1-monosubstituierten Benzol wird Wasserstoff 3 und 5 (*meta*-Stellung), an dem negativ 1-monosubstituierten Benzol Wasserstoff 4, 2 und 6 (*para-ortho*-Stellung) am schnellsten reagieren und durch das neueintretende zweite Radikal ersetzt, wie die Formeln I und II, Ia und IIa anzeigen.

Unterschiede im Verhalten des Wasserstoffs aliphatischer, gesättigter Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs vom Benzol bei der Substitution machen es wahrscheinlich, daß Addukte am Benzolkern als Zwischenprodukte entstehen. Die Formulierung über die Addukte führt jedoch zu den gleichen Disubstitutionsprodukten wie die Annahme eines direkten Ersatzes, z. B.:



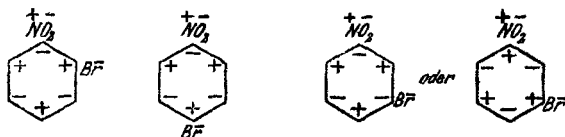
Bei Anlagerung von  $\text{HO} \cdot \overset{+}{\text{NO}}_2$  wird das positive  $\text{NO}_2$  den negativen Kohlenstoff, das negative HO den positiven Kohlenstoff bevorzugt, und dann wird das negative OH mit dem stärker positiven H

vom Benzolkern ausscheiden u. s. w. Somit wird verständlich, daß der neueintretende Substituent weitgehend unabhängig von seiner Natur bestimmte Stellen am monosubstituierten Benzol bevorzugt. Wenn die Nitrierung dann leichter vor sich geht, als die Chlorierung oder Bromierung, so hängt dies zusammen mit dem Unterschied zwischen dem austretenden Wasser (mit geringer Spannung zwischen H und OH) und dem Halogenwasserstoff (mit großer Spannung zwischen H und Cl oder H und Br); die Wasserbildung (Nitrierung) wird leichter erfolgen, da sie einem größeren Ausgleich der Spannung zuläuft.

Für die Erscheinung, daß bei *para-ortho*-Substitution einige Substituenten die *para*-Stellung, andere die *ortho*-Stellung bevorzugen, gibt die Theorie keinen Anhalt. Andere Einflüsse, die Beziehungen der Agenzien unter einander, äußer-molekulare Gegensätze und räumliche Verhältnisse<sup>1)</sup> werden hier wirksam sein.

#### *Beweglichkeit der Seitenketten.*

Umgekehrt wie beim positiven Wasserstoff werden negative Reste, Halogen, *O*-Alkyl und Aminyl leichter herausgenommen und durch andere negative Radikale ersetzt, wenn sie am stärker positiven Benzol-Kohlenstoff stehen; hierbei können die verschiedenartigen Gegensätze zusammenwirken und einander verstärken oder abschwächen. Die Formeln von *o*- und *p*-Nitro-brom-benzol lassen die Verstärkung des Gegensatzes zwischen Brom und Benzol-Kohlenstoff erkennen, während das Brom im *m*-Nitro-brom-benzol wie im nicht nitrierten Brom-benzol festsetzt:

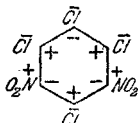


Brom in 2 und 4 austauschbar. Brom in 3 wenig beweglich.

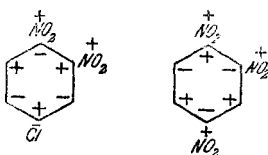
Eine weitere Steigerung der Beweglichkeit des Halogens kann erfolgen durch die Gegenwart mehrerer positiv-negativ zusammengesetzter Gruppen ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO.C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CN}$ ).

<sup>1)</sup> Vergl. oben Benzotrichlorid und Tertiärbutyl-benzol.

Im 1.2.4.6-Tetrachlor-3.5-dinitro-benzol<sup>1)</sup> sind die Chloratome 2, 4 und 6 durch  $\text{NH.C}_6\text{H}_5$  und  $\text{OC}_2\text{H}_5$  ersetzbar, Cl in 1 bleibt am negativen Kohlenstoff haften:



Weniger einfach geht der Austausch der positiven Nitrogruppe durch die negativen Reste  $\text{OH}$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH.C}_6\text{H}_5$  vor sich, denn hierbei verbindet sich die positive Nitrogruppe mit positivem Wasserstoff bezw. Natrium zu dem austretenden Nitrit. Zu erwarten ist die leichtere Lockerung der schwächer positiven Nitrogruppe am positiven Kohlenstoff, also mit der Erfahrung im 1.2-Dinitro-4-chlor-benzol<sup>2)</sup>  $\text{NO}_2$  am Kohlenstoff 2, im 1.2.4-Trinitro-benzol<sup>3)</sup>  $\text{NO}_2$  am Kohlenstoff 1:



$\text{NO}_2$  in 2 beweglich.  $\text{NO}_2$  in 1 beweglich.

Doch deuten Abweichungen im Reaktionsverlauf und die Färbungen, die bei der Einwirkung von Alkalien und Natriumalkoholat auf Di- und Trinitro-benzole erscheinen, auf eine Umwandlung des Benzolkerns und auf Zwischenprodukte hin. Bedeutsam sind auch Unterschiede im Verhalten von Anilin, Ammoniak einerseits und von Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat andererseits.

In welcher Weise die Nitrogruppe den Säurecharakter von  $\text{OH}$  und  $\text{NH}_2$  in 1.2- und 1.4- (nicht 1.3-) nitriertem Phenol und Anilin wesentlich verstärkt und die aminischen Eigenschaften abschwächt, zeigen die betreffenden Formeln. Die basischen Eigenschaften der Ammoniumverbindungen werden dagegen durch Bromierung und Nitrierung kaum beeinflusst in Brom-, Dibrom- und Nitrophenyl-trimethyl-ammonium-Verbindungen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Jackson und Carlton, C. 1904, I 1407.

<sup>2)</sup> Laubenheimer, B. 11, 1155 [1878]; 15, 597 [1882]. Hepp, A. 215, 374 [1882]. Lobry de Bruyn, R. 9, 210 [1890]; 13, 118 [1894]. de Kock, C. 1901, I 1289.

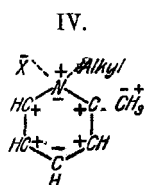
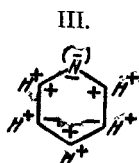
<sup>3)</sup> Vergl. auch B. 46, 3215 [1913].



Vergleich von Pyridin mit Benzol.

Im Einklang mit der Benzoltheorie stehen die Untersuchungen Marckwalds<sup>1)</sup> über das Pyridin. Wenn der dreiwertige ungesättigte Stickstoff gegen Kohlenstoff negativ ist, so kommt dem Pyridin die Formel III zu, aus welcher die Ähnlichkeit mit dem positiv monosubstituierten Benzol (der Eintritt von Substituenten in  $\beta$ -Stellung, der Austausch des Chlors in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung u. a.) ohne weiteres zu ersehen ist. An Stelle des positiven Substituenten im Benzol trägt der Stickstoff im Pyridin wahrscheinlich ebenso wie in anderen Aminen eine negative Außenladung (—), welche bei der Addition von Säuren und Alkylhaloiden vom Wasserstoff der Säure bezw. vom Alkyl aufgenommen wird und somit den Stickstoff nach außen in Bezug auf das Anion positiv macht.

Der Wasserstoff im  $\alpha$ -Methyl der *N*-Alkyl-picoliniumsalze wird aufgelockert und sauer auf Grund der Formel IV:



Die theoretische Behandlung der

*Bildung von Trisubstitutionsprodukten des Benzols*

aus zweifach substituierten Benzolderivaten führt zu Ergebnissen, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen. Holleman<sup>2)</sup> hat die in der Literatur zerstreuten Angaben in vortrefflicher Form kritisch zusammengefaßt. Bei Anwendung der neuen Benzoltheorie erhält man folgendes Bild von dem Substitutionsvorgang:

Vorhanden sind

A. Zwei positive Substituenten:

o) in 1.2: entweder der eine oder der andere positive Substituent übernimmt die Lenkung, so daß der Charakter des Benzolkerns unbestimmt ist. Für die Beurteilung der Lenkungsenergie oder des Zusammenwirkens der vorhandenen Substituenten fehlt einstweilen eine theoretische Unterlage.

<sup>1)</sup> B. 26, 2187 [1893]; 27, 1317 [1894]; 31, 2496 [1898]; 33, 1556 [1900].

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 456 folg. In den Tabellen bezeichnet Holleman durch die Reihenfolge der Ziffern die Verminderung der Menge entstehender Trisubstitutionsprodukte.

m) in 1.3: der Benzolkern bewahrt einen bestimmten Charakter, weil die vorhandenen zwei positiven Substituenten an negativen Kohlenstoffatomen stehen. Nach Formel V muß der neueintretende Substituent überwiegend an den negativen Kohlenstoff 5 treten:

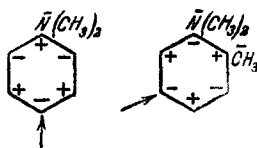


p) in 1.4: der Benzolkern wird wie bei A<sub>o</sub> vom einen oder anderen der vorhandenen positiven Radikale beherrscht. Der dritte Substituent geht demnach an Kohlenstoff 2 oder 3, welche gleichzeitig sind mit 6 und 5. Die Zahl der untersuchten Fälle ist gering.

Vorhanden sind:		1.2	1.3	1.4
+ (1)	+	dritter Substituent geht nach:		
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	—	5.4.2	—
NO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	—	5	—
NO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> H	4.5.3	5	3.2
SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	—	5.4	—
SO <sub>3</sub> H	CO <sub>2</sub> H	4	5	2
CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	3.4	5.4	—
CHO	CO <sub>2</sub> H	4.6	—	—

### B. Zwei negative Substituenten:

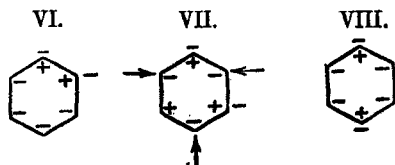
o) in 1.2: Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei A<sub>o</sub> unbestimmt; bevorzugt wird Kohlenstoff 5 oder 4. Im mono- und dialkylierten *o*-Toluidin bestimmt das *Bz*-Methyl in *ortho*-Stellung den Charakter des Benzolkerns, wodurch der *para*-Wasserstoff zum Stickstoff weniger beweglich wird und nicht wie in Dialkylanilin reagieren kann:



Dimethyl-anilin. Dimethyl-*o*-toluidin.

Chinoide Verteilung der Gegensätze im Disubstitutionsprodukt ergibt Formel VI.

m) in 1.3: Der Benzolkern ist bestimmt durch die Lage der beiden negativen Substituenten an dem positiven Kohlenstoff 1 und 3. Der dritte Substituent tritt überwiegend an den negativen Kohlenstoff 4 oder 6, seltener an 2 (Formel VII):



Symmetrische, chinoide Verteilung der Gegensätze ist unmöglich.

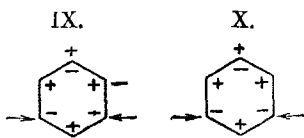
p) in 1.4: Die Lenkung erfolgt wie bei Ap. Chinoide Verteilung führt zu Formel VIII.

Vorhanden sind:		1.2	1.3	1.4
— (1)	—	dritter Substituent geht nach:		
Cl	Cl	4.3	4.2	—
Cl	CH <sub>3</sub>	4.6	4.6	2.3
Cl	NH <sub>2</sub>	5	4.6	3
Cl	OH	5.3	4.6	3
Br	Br	4.3	4.2	—
Br	CH <sub>3</sub>	4.5.3	4.2(?)	2.3
Br	NH <sub>2</sub>	5	4.6	3.2
Br	OH	5.3	6	3
J	Br	4	4	—
J	J	4(?)	4	—
J	NH <sub>2</sub>	—	6	—
J	OH	5.3	—	3
J	CH <sub>3</sub>	4.5(?)	—	3
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4.3	4.2	—
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	5.3	6.2.4	3.2
CH <sub>3</sub>	OH	5.3	6.4	3
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	—	2.4	—
NH <sub>2</sub>	OH	5	4.6(?)	3
OH	OH	4	2.4.6	—

### C. Ein positiver und ein negativer Substituent (positiv = 1):

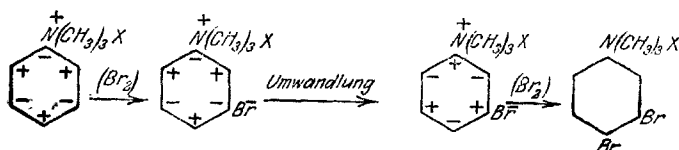
o) in 1.2 und p) in 1.4: Während bei vorhandenen zwei positiven oder zwei negativen Radikalen bei *o* und *p* keine bestimmte Lenkung eintreten kann, muß mit einem positiven und einem negativen Radikal bei *o* und *p* die Verteilung der Gegensätze festliegen,

weil dem positiven Radikal ein negativer Kohlenstoff und dem negativen Radikal ein positiver Kohlenstoff anliegt (Formel IX und X):



Der eintretende dritte Substituent nimmt deshalb in allen Fällen bei *o* (Formel IX) Platz an Kohlenstoff 3 oder 5, bei *p* (Formel X) in 3 = 5. Bei *o* wird der dem negativen Substituenten gegenüber liegende Kohlenstoff 5 bevorzugt. Der negative Substituent bestimmt gewöhnlich den Charakter des Benzolkerns.

*m*) in 1.3: Durch den negativen Substituenten am negativen Kohlenstoff 3 erfolgt regelmäßig eine Umwandlung des Benzolkerns: der negative Substituent übernimmt die Lenkung unter Ausschaltung der Wirkung des positiven Radikals. Z. B. 3-Bromphenyl-trimethyl-ammoniumbromid gibt bei der Bromierung ebenso wie 3-Brom-dimethylanilin ein 3.4-Dibromsubstitutionsprodukt:



Ebenso reagiert 3-Tolyl-trimethyl-ammoniumnitrat mit Salpetersäure unter Bildung von 3.4-Nitrotolyl-trimethyl-ammoniumnitrat ( $N(CH_3)_3 = 1$ ,  $CH_3 = 3$ ,  $NO_2 = 4$ ). Alle bisher bekannten, in *meta*-Stellung positiv-negativ disubstituierten Benzolderivate nehmen den dritten Substituenten an Kohlenstoff 4, 6 oder 2 auf und nicht an 5. *m*-Aminophenyl-trimethyl-ammoniumbromid reagiert in Lösungen bei Zimmertemperatur sehr leicht mit Brom substituierend, während das nicht aminierte Salz ohne Eisen überhaupt nicht bromiert wird. Da der positive Substituent sich ähnlich wie der Wasserstoff verhält, so entspricht jene Umwandlung dem Verhalten des unsubstituierten Benzols beim Eintritt eines negativen Substituenten.

Die Tabelle zeigt eine große Regelmäßigkeit in den Vertikalreihen und veranschaulicht die früher so rätselhafte, jetzt selbstverständliche Einordnung des Ammoniumsalz-Restes unter die sogenannten »sauren« Radikale:

Vorhanden sind:		1.2	1.3	1.4
+(1)	—	dritter Substituent geht nach:		
NO <sub>2</sub>	Cl	3.5	6.2	3
NO <sub>2</sub>	Br	3.5	.6	3
NO <sub>2</sub>	J	3.5	6 (?)	3
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	5.3	4.6.2	3
NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	5.3	6.4.2	3
NO <sub>2</sub>	OH	5.3	4.2.6	3
SO <sub>2</sub> H	Br	5	6.4	3
SO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	5	4	3
SO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	5	4.6	3
SO <sub>2</sub> H	OH	5	—	3
CO <sub>2</sub> H	Cl	5.3	4.6.2	3
CO <sub>2</sub> H	Br	5.3	4.6.2	3
CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	5.3	4.6.2	3
CO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	5	2.4.6	3
CO <sub>2</sub> H	OH	5.3	4.2	3
CHO	Cl	5	4.6	3
CHO	OH	5.3	—	3
CN	CH <sub>3</sub>	5	6	3
CN	Br	5	—	3
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X	CH <sub>3</sub>	5	4	3
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X	Br	—	4	—

#### 41. D. Vorländer und Ernst Siebert<sup>1)</sup>: II. Bromierung und Nitrierung aromatischer quartärer Ammoniumsalse.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Tafel<sup>2)</sup> hat vergeblich versucht, das Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid in Bromsubstitutionsprodukte zu verwandeln. Bei einer Wiederholung dieser Versuche fanden wir das Bromid nach 4—5-stündigem Erhitzen mit der 10-fachen Menge Brom auf 100—160° unverändert<sup>3)</sup>. K. Fries<sup>4)</sup> gibt an, daß auch das Trimethyl-*p*-tolyl-ammoniumbromid sich nicht am aromatischen Kern bromieren

<sup>1)</sup> Ernst Siebert aus Kalbe a. S. ist als Leutnant und Bataillonsadjutant vor mehr als Jahresfrist gefallen. Am 3. August 1914 sind wir zusammen aus dem Laboratorium hinausgezogen ins Feld. Ich sende dem treuen Mitarbeiter und Assistenten, dem lebenswürdigen Kameraden, einen letzten herzlichen Abschiedsgruß. Vorländer.

<sup>2)</sup> B. 31, 1152 u. 1349 [1898]. Hantzsch, B. 28, 2762 [1895].

<sup>3)</sup> Dahlem, Diss., Halle 1905. <sup>4)</sup> A. 346, 217 [1906].