

### 322. Walter Hückel und Hans Havekoß: Über die Bedeutung der Aktionskonstanten bei Substitutions-Reaktionen am Benzolkern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Wie Scheffer<sup>1)</sup> gezeigt hat, sind bei der Einführung eines zweiten Substituenten in den Benzolkern im wesentlichen Unterschiede der Aktivierungs-Energien ( $q$ ) dafür maßgebend, in welchem Geschwindigkeits-Verhältnis  $o$ -,  $m$ - und  $p$ -ständiger Wasserstoff substituiert wird. Scheffer hat aber bereits darauf hingewiesen, daß bei Einführung eines dritten Substituenten Verschiedenheiten der Aktionskonstanten<sup>2)</sup> ( $\alpha$ ) mit zu berücksichtigen sind. Bei der Hydrolyse der Dibrom-benzylchloride ergibt sich aus den Messungen von Olivier<sup>3)</sup>, daß einzig und allein die Aktionskonstanten für die beobachteten Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten ( $k$ ) beim  $o$ -,  $o'$ -,  $o$ -,  $p$ - und  $m$ -,  $m'$ -Dibrom-benzylchlorid verantwortlich zu machen sind. Es ist nun bemerkenswert, daß auch bei anderen Derivaten des Benzols mit drei Substituenten eine nennenswerte Änderung der Aktivierungs-Energie durch Ortsveränderung des dritten Substituenten nicht zu bemerken ist, so daß im großen und ganzen die Aktionskonstanten die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

Es handelt sich um Reaktionen, bei denen sich das durch die Nitrogruppe in  $o$ - oder  $p$ -Stellung „beweglich“ gemachte Chlor in den Nitrochlor-benzolen mit Natriummethylat, sowie mit Diäthylamin umgesetzt. Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen hat Holleman mit de Mooy und ter Weel<sup>4)</sup> ausgeführt. Aus der Diskussion der Resultate durch Holleman selbst — der übrigens aus seinen Messungen die Brauchbarkeit der Formel  $k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$  ableitet — geht bereits hervor, daß im wesentlichen die Aktionskonstanten geschwindigkeitsbestimmend sind; er findet nämlich — zumal bei den Nitro-dichlor-benzolen — nahezu gleiche Temperatur-Koeffizienten, aus denen nahezu gleiche Aktivierungs-Energien folgen. Die Auswertung der Messungen Hollemans gibt folgende Zahlen (wo Messungen für mehr als zwei Temperaturen vorliegen, ist das Mittel von  $q$  und  $\alpha$  angegeben):

#### Austausch von Cl in 1-Nitro-chlor- und 1-Nitro-dichlor-benzolen.

Stellung	Umsetzung mit NaOCH <sub>3</sub>		(Zeiteinheit Min.) $\alpha$	Umsetzung mit HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		
	$k_{85^{\circ}}$	$q$ in Cal		$k_{85^{\circ}}$	$q$	$\alpha$
1, 4	1.39	22.9	$2.5 \times 10^{12}$	0.00065	14.2	$5 \times 10^3$
1, 3, 4	17.42	<b>22.3</b>	$1 \times 10^{13}$	0.0044	14.7	$7 \times 10^4$
1, 2	0.369	23.1	$8 \times 10^{11}$	0.0014	14.5	$3.5 \times 10^4$
1, 2, 3	1.74	23.0	$3 \times 10^{12}$	0.0016	<b>16.5</b>	$3 \times 10^5$
1, 2, 4	19.41	22.7	$3.5 \times 10^{13}$	0.027	13.7	$1 \times 10^5$
1, 2, 5	3.93	23.2	$1 \times 10^{13}$	0.0067	13.4	$1.7 \times 10^4$
1, 2, 6	0.135	<b>25.0</b>	$4.5 \times 10^{12}$	0.00024	<b>16.5</b>	$4.5 \times 10^4$

<sup>1)</sup> Proceed. Acad. Amsterdam **15**, 1109 [1913]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 522 [1926]. <sup>2)</sup> vergl. B. **61**, 1517 [1928].

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 296 [1926].

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 1 [1915].

Austausch von Cl bzw. NO<sub>2</sub> in 1-Chlor-dinitro-benzolen.(Umsetzung mit NaOCH<sub>3</sub>)

Stellung	k 25°	q	α
1, 2, 4	1.51	16.8	3 × 10 <sup>12</sup>
1, 2, 6	0.946	17.8	6 × 10 <sup>11</sup>
1, 2, 3	0.100	16.7	1.8 × 10 <sup>11</sup>
1, 2, 5	0.559	18.4	1.8 × 10 <sup>13</sup>
1, 3, 4	0.437	16.6	7 × 10 <sup>11</sup>

Bei den Aktivierungs-Energien der Nitro-chlor- und Nitro-dichlor-benzole fällt bei der Reaktion mit Natriummethylat nur das 1.2.6-Nitro-dichlor-benzol durch seine große, das 1.3.4-Nitro-dichlor-benzol durch seine kleine Aktivierungs-Energie heraus. Wie möglicherweise dieser Unterschied auf die innermolekulare Feldwirkung in *o*-Stellung befindlicher Substituenten zurückzuführen ist, hat der eine von uns in einem Vortrage während der Dipolwoche in Leipzig<sup>5)</sup> auseinandergesetzt. Es ist aber bemerkenswert, daß bei der Reaktion mit Diäthylamin sich der „*ortho*-Effekt“, der eine Herabsetzung der Aktivierungs-Energie beim 1.3.4-Derivat hervorrufen sollte, nicht auswirkt, und daß eine Erhöhung der Aktivierungs-Energie außer beim 1.2.6- auch beim 1.2.3-Derivat eintritt. Die Aktivierungs-Energien gehen also bei den Reaktionen mit dem heteropolaren NaOCH<sub>3</sub> und dem homöopolaren HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> nicht parallel; die „Haftfestigkeits-Reihen“ für das Chlor sind selbst nach Ausschaltung des Faktors der Aktions-Konstanten nicht dieselben, sondern von Reaktion zu Reaktion verschieden, wenn auch die Ausnahme-Stellung des 1.2.6-Derivates gewahrt bleibt.

Die Austausch-Reaktionen bei den verschiedenen Chlor-dinitro-benzolen zeigen vorläufig lediglich, in wie verschiedener und zunächst ganz unverständlicher Weise sich q und α am Zustandekommen der gemessenen Konstanten k beteiligen. Besonders auffallend sind die Werte beim 1.2.3- und 1.2.5-Derivat, deren Konstanten k nicht sehr verschieden sind; die Aktivierungs-Energien unterscheiden sich um 1.7 Cal., die Aktionskonstante ist beim 1.2.5-Derivat um 2 Zehnerpotenzen größer als beim 1.2.3-Derivat; beide Einflüsse wirken einander entgegen.

Die Vorstellungen, mit deren Hilfe man bisher die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit dem Verständnis näher bringen wollte, gehen letzten Endes stets auf Beziehungen zwischen Konstitution und Aktivierungs-Energie hinaus. Nur in dem von Kehrman geprägt und von V. Meyer häufig angewandten Begriff der „sterischen Hinderung“ findet sich eine Andeutung, daß auch andere konstitutive Eigentümlichkeiten ausschlaggebend sein können. Freilich hat sich gezeigt<sup>6)</sup>, daß die sog. sterische Hinderung nicht immer in einer Verkleinerung der Aktionskonstanten besteht, sondern häufig genug auch auf eine Erhöhung der Aktivierungs-Energie zurückzuführen ist. Das aus den Messungen von Holleman errechnete Zahlenmaterial beweist aufs neue, daß häufig genug erhebliche Unterschiede der Aktionskonstanten vorhanden sein können, wenn man aus den üblichen Modellen weder eine sterische Hinderung noch eine sterische Begünstigung herauslesen kann. Somit ist der zunächst rein erfahrungsmäßig festgestellte Zusammenhang zwischen Konstitution und

<sup>5)</sup> Leipziger Vorträge, Verlag Hirzel, Leipzig.

<sup>6)</sup> B. 61, 1517 [1928] und eigene, unveröffentlichte Beobachtungen.

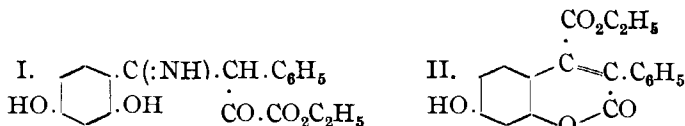
Aktionskonstanten theoretisch noch nicht zu deuten. Die bisherigen theoretischen Vorstellungen, z. B. die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten, nehmen, wie gesagt, ihrer ganzen Anlage entsprechend, auf ihn keine Rücksicht. Um weiter zu kommen, ist es unbedingt nötig, den Einfluß der Aktionskonstanten auf die Geschwindigkeitskonstante zu erkennen und ihren Anteil vom Anteil der Aktivierungs-Energie zu trennen. Man sollte deshalb künftighin sich bei kinetischen Untersuchungen nicht auf die Messung der Konstanten bei einer Temperatur beschränken, sondern die kleine Mühe nicht scheuen, sie bei zwei oder noch besser drei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln.

**323. W. Borsche: Studien über die Synthese von Phenolketonen nach Hoesch, III.: W. Borsche und J. Niemann: Über die Kondensation von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester mit mehrwertigen Phenolen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Frankfurt a. M.]

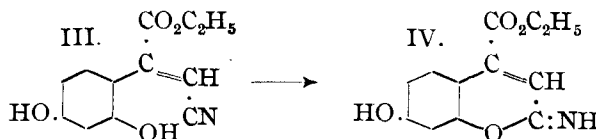
(Eingegangen am 1. Juli 1929.)

Der leicht zugängliche Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester,  $C_6H_5.CH(CN).CO.CO_2C_2H_5$ , ist ein Derivat des Benzylcyanids. Er sollte sich deshalb ebenso wie dieses nach Hoesch mit mehrwertigen Phenolen der Resorcin-Gruppe zu Phenolketiminen vom Typus I zusammensetzen lassen.



Borsche und Baur haben diese Synthese von einigen Jahren durchzuführen versucht<sup>1)</sup>. Die Vereinigung von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester und Resorcin gelang ihnen aber erst, als sie an Stelle von Äther Eisessig als Lösungsmittel anwandten, und führte dann zu einem Stoff  $C_{18}H_{14}O_5$ , den wir jetzt als Phenyl-3-oxy-7-cumarin-carbonsäure-4-äthylester (II) erkannt haben. Denn als wir ihn methylierten, das Methylierungsprodukt  $C_{16}H_{16}O_5$  verseiften und die Säure  $C_{17}H_{12}O_5$  destillierten, erhielten wir einen Stoff  $C_{16}H_{12}O_3$ , der sich mit dem vor kurzem von W. Baker<sup>2)</sup> beschriebenen Phenyl-3-methoxy-7-cumarin als identisch erwies.

Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester reagiert also unter den von uns angewandten Bedingungen nicht nach Hoesch als substituiertes Benzylcyanid, sondern kondensiert sich als  $\beta$ -Ketonsäurenitril mit Resorcin zunächst zu  $\beta$ -Carbäthoxy-2.4-dioxy-zimtsäurenitril (III), das sich dann über das Imino-lacton IV in das zugehörige Cumarin verwandelt:



<sup>1)</sup> siehe H. Baur, Über die Synthese einiger neuer Phenol-ketone, Dissert., Göttingen 1925.

<sup>2)</sup> C. 1928, I 701.