

**471. B. W. Tronow und L. W. Ladigina: Die Reaktionsfähigkeit der Halogene in den Halogen-Derivaten des Cyclohexans<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie am Sibirisch. Technolog. Institut, Tomsk.]  
(Eingegangen am 5. September 1930.)

In Bezug auf die Frage nach der Beständigkeit der Bindung zwischen alicyclischen Radikalen und Atomen stark elektro-negativer Elemente enthält die Literatur etwas widersprechende Angaben. Auf den ersten Blick könnte man denken, daß Cyclopentyl, Cyclohexyl und andere cyclische Radikale sekundären Charakters sich analog verhalten würden wie sekundäre Kohlenwasserstoffreste der Fettreihe. Das Experiment zeigte, daß diese Erwartung in einigen Fällen auch Bestätigung findet; so ergaben unsere Arbeiten über die Aufspaltung der Äther<sup>2)</sup> und der Ester<sup>3)</sup> durch Bromwasserstoff für die Reaktions-Geschwindigkeiten des Cyclohexyl-phenyl-äthers und des Cyclohexylacetats Konstanten derselben Größenordnung wie für die der analogen Isopropyl- und *sek.*-Butyl-Verbindungen. Bei den Cyclohexyl-Derivaten sind die Reaktions-Geschwindigkeiten kleiner, jedoch nicht bedeutend; diese Verminderung ist durch die Radikalgröße völlig begründet. Das Verhältnis der Aufspaltungs-Geschwindigkeit des Cyclohexyl-phenyl-äthers zu dem des *n*-Hexyl-phenyl-äthers ist fast dasselbe wie das zwischen den Äthern des Isopropyls und des *n*-Propyls, des *sek.*-Butyls und des *n*-Butyls (die betreffenden Verhältniszahlen sind 11.8, 11.3 und 7.4), d. h., man muß annehmen, daß die Aufspaltungs-Geschwindigkeit beim *sek.*-Hexyl-phenyl-äther mit offener Kette annähernd die gleiche ist wie beim Cyclohexyl-phenyl-äther.

Andererseits ergaben die Versuche, die Reaktions-Fähigkeit des Halogens im Cyclohexylchlorid nach der Geschwindigkeit der Reaktion mit KJ zu bestimmen<sup>4)</sup>, einen verschwindend kleinen Wert, der ungefähr 1000-mal geringer als der für  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(Cl).CH}_3$  ist. Als J. Loevenich, H. Utsch, P. Moldrixx und E. Schaefer<sup>5)</sup> die Wirkung der halogen-entziehenden Reagenzien (Amine, Alkoholate u. a.) auf die Brom-Derivate des Cyclopentans, des Cyclohexans, des Methyl-cyclohexans und des Cycloheptans untersuchten, fanden sie, daß auch diese, in ihrer Struktur so ähnlichen Substanzen in ihrer Reaktions-Fähigkeit sehr verschieden sind: das Cyclohexylbromid gibt sein Halogen sehr schwer ab; es nähert sich in dieser Beziehung den Arylhalogeniden, während die übrigen genannten alicyclischen Verbindungen sich den entsprechenden Halogen-Derivaten der Fettreihe analog verhalten. Es mag hier übrigens gesagt werden, daß die Schlußfolgerung bezüglich der außerordentlich geringen Reaktions-Fähigkeit des Cyclohexylbromids in den experimentellen Angaben der in Rede stehenden Abhandlung keine völlige Bestätigung findet; die dort aufgeführten Werte zeigen, daß diese Verbindung mit einigen Reagenzien tatsächlich sehr schwer in Reaktion tritt, während andere auf sie ziemlich leicht einwirken.

<sup>1)</sup> Die Arbeit wurde aus den Mitteln des Komitees für die Chemisierung der Volkswirtschaft in der U. d. S. S. R. unterstützt.

<sup>2)</sup> B. W. Tronow u. L. W. Ladigina, B. **62**, 2844—2850 [1929].

<sup>3)</sup> B. W. Tronow u. N. Ch. Ssibgatullin, B. **62**, 2850—2856 [1929].

<sup>4)</sup> J. B. Conant u. R. E. Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 476—488 [1925].

<sup>5)</sup> B. **62**, 3084—3104 [1929].

Um uns in den angehäuften, einander widersprechenden Tatsachen besser orientieren und den alicyclischen Kohlenwasserstoffesten, insbesondere dem Cyclohexyl, einen bestimmten Platz unter den organischen Radikalen anweisen zu können, bestimmten wir in der vorliegenden Arbeit die Umsetzungs-Geschwindigkeiten der Halogen-Derivate des Cyclohexans mit Natriummethylat, Pyridin und Piperidin. In früheren Untersuchungen des einen von uns<sup>6)</sup>, sowie in den Arbeiten von P. I. Petrenko-Kritschenko und seinen Mitarbeitern<sup>7)</sup> wurde bereits festgestellt, daß die organischen Halogenverbindungen und die mit ihnen reagierenden Körper folgendermaßen gruppiert werden können: die primären Halogen-Derivate reagieren ziemlich leicht mit Halogeniden und anderen Salzen der Alkalimetalle, ferner mit Aminen, die tertiären mit Alkalien und Alkoholen. Einige (sekundäre) Halogenverbindungen und gewisse Reagenzien (von den gebräuchlichsten z. B.  $\text{AgNO}_3$ ) nehmen eine Zwischenstellung ein. Um die Reaktions-Fähigkeit der Halogene in den zu untersuchenden Halogenkohlenwasserstoffen möglichst allseitig bewerten zu können, wählten wir für unsere Versuche Vertreter aus beiden Gruppen von Reagenzien.

Von alicyclischen Halogeniden wurden untersucht: Cyclohexylchlorid, -bromid und -jodid. Das letztgenannte Halogenid konnte in der uns zur Verfügung stehenden Apparatur nur in verunreinigtem Zustande erhalten werden (Jodid-Gehalt = 84.09%), was beim Ausrechnen der Versuchsergebnisse berücksichtigt worden ist. Vergleichshalber wurde eine Untersuchung auch mit einem sekundären Hexyljodid aus Mannit und mit dem aus diesem Jodid dargestellten Hexylbromid durchgeführt. Die Reduktion des Mannits mit Jodwasserstoffsäure, Jod und Phosphor gibt ein Gemisch, das ungefähr 70% 2-Jod-hexan und 30% 3-Jod-hexan enthält<sup>8)</sup>. Dieses Gemisch in seine Bestandteile zu trennen, gelingt kaum; doch war dies für uns nicht wesentlich, da der Unterschied in der Reaktions-Fähigkeit der beiden isomeren sekundären Hexylhalogenide nicht groß sein dürfte.

Die Versuche wurden bei 17—19° angestellt. Die Reaktion mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$  wurde in Methylalkohol (Konzentration 1-n.) ausgeführt; die Amine wurden ohne Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Alle reagierenden Komponenten wurden in äquimolekularen Mengen verwendet. Das ionisierte Halogen wurde gravimetrisch bestimmt, wobei der Fällung mit Silbernitrat eine Extraktion der Halogenkohlenwasserstoff-Reste durch Benzin vorausging.

Die Berechnung der Geschwindigkeits-Konstanten ergab, wie das bei Halogenverbindungen des öfteren der Fall ist<sup>9)</sup>, keine befriedigenden Resultate. Die Berechnung der relativen Reaktions-Fähigkeit mußte an Hand von Kurven, die den Verlauf der Reaktion darstellen, durchgeführt werden. Da zur Gewinnung der richtigen Resultate gleiche Prozeßstadien verglichen werden müssen, so wählten wir diejenigen Zeitintervalle, im Verlaufe welcher gleiche Prozentmengen verschiedener Verbindungen durchreagiert hatten, und erhielten dann die Koeffizienten der relativen Reaktions-Geschwindigkeit,

<sup>6)</sup> siehe z. B. B. W. Tronow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1278—1301 [1926].

<sup>7)</sup> P. Petrenko-Kritschenko u. V. Opotzky, B. **59**, 2131—2140 [1926]; P. Petrenko-Kritschenko, A. Rawikowitsch, V. Opotzky, C. Putjata u. M. Diakowa, B. **61**, 845—854 [1928].

<sup>8)</sup> A. Michael u. R. N. Hartman, B. **39**, 2149—2152 [1906], **40**, 140—146 [1907].

<sup>9)</sup> Das bezeugen auch andere Autoren; vergl. z. B. P. Petrenko-Kritschenko u. V. Opotzky, B. **59**, 2131 [1926].

indem wir die Zeitintervalle durcheinander dividierten. In der Tabelle I sind die Durchschnittswerte für 0—20% und 20—40% aufgeführt. Als Einheit gilt die Geschwindigkeit der Reaktion von  $C_6H_{13}J$  mit  $CH_3.ONa$ , da hier die Versuchs-Ergebnisse eine sehr gleichmäßige Kurve ergaben.

Tabelle I.

Halogen-Verbindung	Relative Geschwindigkeit der Reaktion mit					
	$CH_3.ONa$		$C_6H_5N$		$C_6H_{11}N$	
	0—20%	20—40%	0—20%	20—40%	0—20%	20—40%
<i>cyclo</i> - $C_6H_{11}Cl$ .....	$1.3 \times 10^{-2}$	—	—	—	$1.5 \times 10^{-4}$	—
<i>cyclo</i> - $C_6H_{11}Br$ .....	$5.1 \times 10^{-2}$	—	$2 \times 10^{-5}$	—	$1.2 \times 10^{-3}$	—
<i>cyclo</i> - $C_6H_{11}J$ .....	26	25	$4.7 \times 10^{-2}$	—	0.42	0.56
<i>sek.</i> - $C_6H_{13}Br$ .....	0.11	0.1	$6 \times 10^{-4}$	—	$5.3 \times 10^{-3}$	—
<i>sek.</i> - $C_6H_{13}J$ .....	1	1	$3.4 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-2}$	0.18	—
$C_6H_5J$ .....	—	—	—	—	$4 \times 10^{-7}$	—

In den Tabellen II und III sind die Werte der relativen Reaktionsfähigkeit der Halogene für eine Reihe verschiedenartiger fester, alicyclischer und aromatischer Halogenkohlenwasserstoffe zusammengestellt. Zugrundegelegt sind sowohl Angaben aus der Literatur<sup>10)</sup> als auch die aus unseren eigenen Arbeiten<sup>11)</sup>, von denen ein Teil noch nicht veröffentlicht ist. Als Einheit wurde überall die Reaktionsfähigkeit der *n*-Propylhalogenide angenommen. Die Versuche mit den Halogen-Derivaten des Benzols wurden bei hohen Temperaturen angestellt und zum Vergleich mit den übrigen Werten mit Hilfe eines für andere Verbindungen ermittelten Temperaturkoeffizienten reduziert. Diesen Werten ist demnach nur annähernde Bedeutung beizumessen. Für die Umsetzung des Jodbenzols mit Piperidin wurde außerdem eine Berechnung nach dem einzigen, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuche mitgeteilt (das Resultat ist in Klammern zugefügt).

Aus diesen Tabellen ist zu ersehen, daß die Halogen-Derivate des Cyclohexans gar nicht so sehr träge sind. Wenn sie auch in einigen Fällen, z. B. bei der Einwirkung von KJ und Aminen, tatsächlich den Halogenkohlenwasserstoffen der Fettreihe an Reaktionsfähigkeit nachstehen, so reagieren sie z. B. mit Alkoholaten doch sehr energisch; und auch in Bezug auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit den Aminen übertreffen die Cyclohexylhalogenide die kernsubstituierten aromatischen Halogenverbindungen zehntausend- und hunderttausendfach.

<sup>10)</sup> Es wurden vorwiegend folgende Quellen-Arbeiten benutzt: M. Conrad u. C. Brückner, Ztschr. physikal. Chem. 4, 631—657 [1887]; J. B. Conant u. B. E. Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 476—488 [1925]; J. B. Conant, W. R. Kirner u. B. E. Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 488—501 [1925].

<sup>11)</sup> Hauptsächlich: B. W. Tronow u. E. A. Krüger, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1270—1277 [1926]; B. W. Tronow u. L. G. Boldirewa, Reaktionsfähigkeit der Halogene in einigen der einfachsten Halogenkohlenwasserstoffe und ihre Abhängigkeit von der Stellung des Halogens im Molekül (russisch, im Druck).

Tabelle II.

Halogenverbindungen	Reaktionsfähigkeit in den Umsetzungen				
	RCl + KJ	RX + CH <sub>3</sub> .ONa			
		X = F	Cl	Br	J
CH <sub>3</sub> .X	—	—	—	31.0	16.3
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .X	1.88	—	—	2.7	2.5
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	I	I	I	I	I
CH <sub>3</sub> .CH(X).CH <sub>3</sub>	0.015	—	0.08	0.19	0.49
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	0.97	—	0.95	1.24	0.90
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH(X).CH <sub>3</sub>	0.021	—	—	0.17	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .X	—	—	0.072	0.31	0.74
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.X	0.017	—	12	3 × 10 <sup>-3</sup>	310
CH <sub>3</sub> .[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .X	1.22	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	0.63	(0.44) <sup>12)</sup>	0.44	0.22	0.73
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH(X).CH <sub>3</sub>	0.047	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(X).CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	—	—	7.8	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	190
CH <sub>3</sub> .[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .CH <sub>2</sub> .X	1.18	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .CH(X).CH <sub>3</sub>	0.073	—	—	—	—
sek.-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .X aus Mannit	—	—	—	0.7	2.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(X).CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	0.028	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> :CH.CH <sub>2</sub> .X	1.84	—	29	46	51
CH <sub>2</sub> < CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> / CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> > CH.X	< 1 × 10 <sup>-4</sup>	—	4.5	0.37	69
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .X	—	6.8 × 10 <sup>-5</sup>	3.8 × 10 <sup>-5</sup>	1.7 × 10 <sup>-6</sup>	8.6 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .X	2.22	—	180	140	—

Tabelle III.

Halogenverbindungen	Reaktionsfähigkeit gegen Pyridin			Reaktionsfähigkeit gegen Piperidin			
	RCl	RBr	RJ	RF	RCl	RBr	RJ
CH <sub>3</sub> .X	—	150	78	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .X	5.3	2.3	3.2	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	I	I	I	—	I	I	I
CH <sub>3</sub> .CH(X).CH <sub>3</sub>	~ 0.01	0.044	0.11	—	0.024	0.015	—
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	0.55	0.77	0.38	—	0.91	0.51	0.45
CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH(X).CH <sub>3</sub>	—	0.05	—	—	—	4.1 × 10 <sup>-3</sup>	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .X	0.07	0.19	0.094	—	0.41	0.033	0.10
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.X	0.06	0.014	0.15 <sup>2)</sup>	—	~ 0.01	8 × 10 <sup>-4</sup>	0.026
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .X	0.17	0.46	0.33	(0.13)	0.13	0.13	0.16
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(X).CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	—	0.5 <sup>2)</sup>	—	—	0.013	3.2 × 10 <sup>-3</sup>	0.063
sek.-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .X aus Mannit	—	0.011	0.12	—	—	8 × 10 <sup>-4</sup>	5.7 × 10 <sup>-3</sup>
CH <sub>2</sub> :CH.CH <sub>2</sub> .X	160	300	400	—	—	—	—
CH <sub>2</sub> < CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> / CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> > CH.X	—	4 × 10 <sup>-4</sup>	0.17	—	5 × 10 <sup>-3</sup>	1.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.015
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .X	—	—	—	(4.7 × 10 <sup>-6</sup> )	1.7 × 10 <sup>-7</sup>	9 × 10 <sup>-8</sup>	{ 4 × 10 <sup>-8</sup> { (2 × 10 <sup>-8</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .X	410	210	—	—	—	—	—

<sup>12)</sup> Für C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>F sind keine Messungen angegeben. Verglichen wurden nur *iso*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F; um sie auf die gleiche Einheit zu bringen, wurde die Reaktions-Fähigkeit des *iso*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F mit 0.44 (Verhältnis der Reaktions-Fähigkeit des *iso*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl zu der des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl) angenommen. Analog ist in der nächsten Tabelle die Reaktionsfähigkeit des *iso*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F mit 0.13 angenommen.

Nach der Art ihrer Reaktions-Fähigkeit stehen die Halogen-cyclohexane den tertiären Halogen-kohlenwasserstoffen am nächsten. Besonders deutlich sichtbar wird dies, wenn man die Verhältniszahlen für die Geschwindigkeiten der Reaktionen mit Reagenzien verschiedener Gruppen, z. B.  $\text{CH}_3\cdot\text{ONa}$  einerseits und Pyridin oder Piperidin andererseits, ausrechnet. Unter Verwendung der Daten aus der vorliegenden Arbeit, sowie aus den früheren Untersuchungen<sup>13)</sup> erhalten wir die in Tabelle IV zusammengestellten Zahlen.

Tabelle IV.

Halogenverbindungen	Verhältnis der Reaktionsfähigkeiten					
	$\text{CH}_3\cdot\text{ONa}:\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$			$\text{CH}_3\cdot\text{ONa}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$		
	X = Cl	Br	J	Cl	Br	J
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{X} \dots$	7.5	4.5	1.3	0.12	0.017	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{X} \dots$	13	7.3	3.1	0.13	0.036	0.014
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{X})\cdot\text{CH}_3 \dots$	~100	19	5.9	0.4	0.2	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{X})\cdot\text{CH}_3 \dots$	—	16	—	—	0.8	—
sek.- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{X}$ aus Mannit	—	180	30	—	17	5.6
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{X} \dots$	~ $2 \times 10^3$	$9 \times 10^5$	$2.6 \times 10^3$	~100	$6.5 \times 10^4$	83
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3 \dots$	—	$2 \times 10^4$	—	73	$1.2 \times 10^4$	20
cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X} \dots$	—	$2.5 \times 10^3$	550	87	38	62

Die Schließung des sechsgliedrigen Ringes verringert also die Geschwindigkeit der Halogen-Abspaltung bei weitem nicht immer; sie übt aber einen ganz bestimmten Einfluß auf die Art der Reaktions-Fähigkeit dieses Halogens aus. Das sekundäre Halogen-cyclohexan gewinnt Ähnlichkeit nicht mit den sekundären, sondern mit den tertiären Verbindungen der Fettreihe. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Untersuchung der Reaktionsprodukte überein<sup>14)</sup>.

Das Cyclohexylbromid unterscheidet sich von anderen sekundären Halogenverbindungen (darunter auch vom Cyclopentylbromid) gerade dadurch, daß es analog den tertiären Halogen-kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung der verschiedenartigsten Substanzen das Halogen nicht austauscht, sondern vorwiegend (oft auch ausschließlich)  $\text{HBr}$  abspaltet, unter Bildung von Cyclohexen.

Für die oben erwähnte empirische Schlußfolgerung, daß die Halogenverbindungen und die mit ihnen reagierenden Substanzen in Bezug auf die Leichtigkeit der Reaktion Gruppen von entgegengesetztem Charakter bilden, wurde von dem einen von uns<sup>15)</sup> eine auf dem Standpunkt der Elektronen-Theorie fußende Erklärung vorgeschlagen.

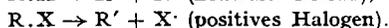
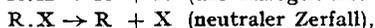
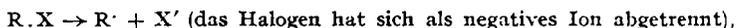
Wenn zwei Atome miteinander einfach gebunden sind, befinden und bewegen sich zwischen ihren positiven Kernen zwei Elektronen. Die Aufspaltung der Bindung kann verschieden verlaufen: die beiden Elektronen können zum Kern des einen Atoms wandern, oder sie verteilen sich zu je

<sup>13)</sup> B. W. Tronow u. Boldirewa (die Arbeit befindet sich im Druck).

<sup>14)</sup> J. Loewenich, H. Utsch, P. Moldrikx u. E. Schaefer, loc. cit.

<sup>15)</sup> B. W. Tronow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1278—1301 [1926].

einem auf verschiedene Atome. Im ersten Fall zerfällt das Molekül in Ionen, im zweiten entstehen neutrale Splitter. Für die Aufspaltung der Bindung zwischen einem organischen Radikal und einem Halogen sind drei Richtungen denkbar:



Da die Halogene überhaupt elektronegativer sind als der Kohlenstoff, d. h. da ihre positiven Kerne die Elektronen stärker anziehen, so tritt der dritte Fall selten ein<sup>16)</sup>, und fast immer hat man es mit den beiden ersten zu tun, d. h. das Halogen spaltet sich entweder als negatives Ion oder als neutrales Atom ab. Welche Art des Zerfalls bei der einen oder der anderen Reaktion stattfindet, hängt von verschiedenen Bedingungen ab, hauptsächlich von der Natur des mit dem Halogen verbundenen Radikals und der mit dem Halogenid reagierenden Verbindung. Damit kann die Existenz zweier Typen der Reaktions-Fähigkeit bei den organischen Halogenverbindungen vollständig erklärt werden. Mit der einen Reagenzien-Gruppe reagieren solche Verbindungen leichter, die vorwiegend ionen-artig (nach dem Typ der Halogenwasserstoffsäuren) zerfallen; andere Reagenzien wirken dagegen leichter auf Verbindungen mit vorwiegend neutralem Zerfall (analog den Molekülen der freien Halogene) ein.

Den Charakter der Aufspaltung der Bindung genau zu bestimmen, erweist sich aber als nicht ganz leicht. Alkalien, Alkoholate, Amine, Salze usw. können sowohl mit Halogenen als auch mit Halogenwasserstoffen reagieren. Deswegen kann man, z. B. in dem Fall, wenn ein Halogen-kohlenwasserstoff sein Halogen unter der Einwirkung von KOH abgibt, keinesfalls a priori voraussagen, ob sich das Halogen in Ionen- oder in Atom-Form abtrennen wird. Am wahrscheinlichsten ist es sogar, daß ein Teil der Moleküle nach dem einen, der Rest aber nach dem anderen Typus zerfällt, so daß die Frage nur lauten kann, welche Zerfalls-Richtung in diesem Falle überwiegt. Man kann auch nicht einen Gegensatz in der Leichtigkeit der Aufspaltung nach dem einen oder anderen Typus erwarten. Die Halogenbenzole z. B. reagieren äußerst schwer sowohl mit Alkalien als auch mit Aminen, während die Methylhalogenide der Einwirkung beider Reagenzien-Gruppen ziemlich leicht unterliegen. Es muß angenommen werden, daß das Halogen vom Kohlenstoff des Benzolringes sowohl mit einem als auch mit zwei Elektronen schwer abgerissen wird, während es sich vom Methyl-Kohlenstoff sowohl als Ion als auch als neutrales Atom leicht abspaltet.

Es ist notwendig, noch eine ganze Reihe von Reaktionen und zwar mit verschiedenen organischen Halogenverbindungen durchzuprüfen. Erst dann wird es möglich sein, ein begründeteres Urteil über den elektronen-artigen Charakter der Aufspaltung der Bindung bei dem einen oder dem anderen Prozeß auszusprechen.

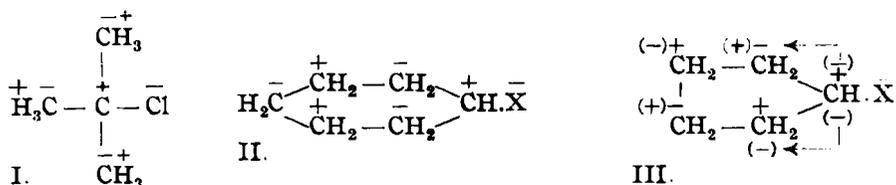
Auf Grund des älteren Begriffes des elektrochemischen Charakters der Radikale wurde früher angenommen<sup>17)</sup>, daß das Methyl und die ihm ähnlichen Kohlenwasserstoff-Reste, d. h. die primären Radikale der Fettreihe,

<sup>16)</sup> Über die Abspaltung des positiven Jods siehe z. B. B. H. Nicolet, J. R. Sampy, W. L. Ray u. R. B. Sandin, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1796—1810 [1927].

<sup>17)</sup> B. W. Tronow, loc. cit.

sich leichter in Form von positiven Ionen abspalten. Da die primären Halogenkohlenwasserstoffe relativ schneller mit Aminen und Salzen reagieren, so ergaben sich hieraus bestimmte Schlüsse über den ionen-artigen oder neutralen Reaktions-Typus auch in anderen Fällen; es folgte z. B., daß die tertiären Halogenverbindungen vorwiegend neutral zerfallen.

Eine eingehendere Untersuchung der Frage, unter Berücksichtigung der Theorie der sich abwechselnden Polaritäten<sup>18)</sup> führt jedoch eher zur entgegengesetzten Schlußfolgerung. Die drei Wasserstoff-Kerne der Methylgruppe (oder zwei Wasserstoff-Kerne eines beliebigen primären Radikals) ziehen Elektronen nur verhältnismäßig schwach an. Letztere werden zu dem Kern des Kohlenstoff-Atoms hingezogen. Das Streben nach Symmetrie hat zur Folge, daß die Elektronen (bzw. ihre Bahnen) der Kohlenstoff-Halogen-Bindung sich gleichfalls näher zum Kohlenstoff festlegen, und dadurch wird das Kohlenstoff-Atom so zu sagen elektronegativer und die Wahrscheinlichkeit der neutralen Halogen-Abspaltung größer. Bei tertiären Radikalen, insbesondere beim *tert.*-Butyl, haben wir das umgekehrte Bild. Schematisch kann man das durch das Formelbild I ausdrücken. Die Kohlen-



stoffe der Methylgruppen sind elektronegativer; folglich wird das ihnen benachbarte zentrale Kohlenstoff-Atom elektropositiver; seine Elektronen entfernen sich vom Kern, und der ionen-artige Zerfall erscheint erleichtert; da aber die tertiären Halogenkohlenwasserstoffe mit Alkalien und Alkoholen äußerst energisch reagieren, so muß angenommen werden, daß gerade diese Reagenzien das Halogen vorwiegend in Ionen-Form abspalten.

Zu interessanten Folgerungen gelangt man, wenn man diese Betrachtungen auf alicyclische Verbindungen anwendet. Bei den Halogen-Derivaten des Cyclohexans erhält man die aus Formel II ersichtliche Verteilung der positiven und der negativen Kohlenstoff-Atome. Durch das Halogen wird das ihm benachbarte Kohlenstoff-Atom elektropositiv; die folgenden Atome werden elektronegativer usw. Die Wirkung verbreitet sich durch den ganzen Ring und gelangt wieder an das mit dem Halogen unmittelbar verbundene Kohlenstoff-Atom, das hierdurch noch elektropositiveren Charakter erhält. In Ringen mit ungerader Gliederzahl (Cyclopentan, Cycloheptan) ergibt die Aufeinanderfolge der Polarität ein entgegengesetztes Resultat. Das Halogen-Atom verleiht dem Kohlenstoff durch direkte Beeinflussung elektropositive Eigenschaften, durch die sich über den Ring erstreckende Wirkung aber muß es diesen selben Kohlenstoff elektronegativer machen, d. h. seine ursprüngliche Wirkung im Sinne des Schemas III abschwächen; wobei die in beiden Richtungen durchführbare Aufeinanderfolge von + und - in beiden Fällen dem mit dem Halogen verbundenen Kohlenstoff-Atom - bringt.

<sup>18)</sup> vergl. hierüber: A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **121**, 416—427 [1922]; W. O. Kermack u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **121**, 427—440 [1922]; K. Hojendahl, Journ. chem. Soc. London **125**, 1381 [1924].

Im allgemeinen wird bei den Halogen-Derivaten des Cyclohexans das mit dem Halogen verbundene Kohlenstoff-Atom am stärksten elektro-positiv sein, und so müssen diese Verbindungen mehr als andere alicyclische Halogen-kohlenwasserstoffe zu einem ionen-artigen Zerfall befähigt werden. Die in der vorliegenden Arbeit konstatierte Tatsache der großen Reaktions-Fähigkeit der Cyclohexylhalogenide gegenüber Alkoholaten und ihrer kleinen Reaktionsfähigkeit gegenüber Aminien spricht also noch einmal dafür, daß tertiäre Halogenverbindungen einerseits und Reagenzien der Alkaligruppe andererseits eine ionen-artige Reaktion geben, während primäre Halogen-Derivate und Reagenzien der Amin- und der Salzgruppe eher zu einem neutralen Reaktions-Typus geneigt sind.

Tabelle der Versuchs-Ergebnisse.

1. $C_6H_{11}Cl + CH_3.ONa$ . Versuchs-	Dauer	3 Std.	20 Std.	96 Std.	360 Std.		
	% der in Re-						
	aktion getrete-						
	nen Substanz	2.24	3.81	9.08	19.48		
2. $C_6H_{11}Cl + C_6H_{11}N$ . Vers.-Dauer	6 Std.	360 Std.	480 Std.				
	%	1.66	2.20	1.99			
3. $C_6H_{11}Br + CH_3.ONa$ . V.-D.	1 Stde.	6 Std.	24 Std.	29 Std.	72 Std.	96 Std.	
	%	3.76	5.32	7.27	8.27	19.10	23.05
4. $C_6H_{11}Br + C_6H_5N$ . Vers.-Dauer	2 Tage	77 Tage	122 Tage				
	%	0.43	0.84	0.98			
5. $C_6H_{11}Br + C_6H_{11}N$ . Vers.-Dauer	1 Tag	2 Tage	5 Tage	18 Tage	41 Tage		
	%	0.69	1.00	2.81	5.34	12.40	
6. $C_6H_{11}J + CH_3.ONa$ . V.-D.	2 Min.	5 Min.	15 Min.	30 Min.	2 Std.	21 Std.	
	%	8.97	13.29	21.17	29.15	41.01	56.10
7. $C_6H_{11}J + C_6H_5N$ . Vers.-Dauer	6 Std.	24 Std.	96 Std.				
	%	5.26	10.07	18.20			
8. $C_6H_{11}J + C_6H_{11}N$ . Vers.-Dauer	2 Std.	6 Std.	24 Std.	96 Std.			
	%	7.29	15.47	29.28	39.07		
9. $C_6H_{13}Br + CH_3.ONa$ . V.-D.	4 Std.	24 Std.	72 Std.	144 Std.			
	%	3.76	11.30	23.44	27.95		
10. $C_6H_{13}Br + C_6H_5N$ . Vers.-Dauer	1 Tag	7 Tage	13 Tage	46 Tage			
	%	1.10	2.76	3.69	8.45		
11. $C_6H_{13}Br + C_6H_{11}N$ . Vers.-Dauer	4 Std.	24 Std.	73 Std.	144 Std.	264 Std.		
	%	0.90	3.90	5.87	8.48	10.05	
12. $C_6H_{13}J + CH_3.ONa$ . Vers.-Dauer	8 Min.	30 Min.	1 Stde.	4 Std.	12 Std.	72 Std.	
	%	3.93	6.21	8.47	17.19	28.13	46.99
13. $C_6H_{13}J + C_6H_5N$ . Vers.-Dauer	2 Tage	7 Tage	9 Tage	10 Tage	17 Tage		
	%	6.88	17.44	24.77	25.76	31.99	
14. $C_6H_{13}J + C_6H_{11}N$ . Vers.-Dauer	15 Min.	1 Stde.	3 Std.	12 Std.	48 Std.		
	%	2.82	5.07	6.16	11.82	21.94	
15. $C_6H_5J + C_6H_5N$ . Vers.-Dauer	1705 Tage						
	%	0.36					

Tomsk, 6. August 1930.