

180. Karl Lauer: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, VII. Mitteil.¹⁾: Die Lösungsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 23. März 1936.)

In früheren Arbeiten²⁾ war für das Benzol und für das Anthracen gezeigt worden, daß zwischen den Verschiebungen der Banden in verschiedenen Lösungsmitteln und bestimmten Erscheinungen bei chemischen Umsetzungen Zusammenhänge bestehen.

Im Laufe dieser Untersuchungen waren im Hinblick auf die Absorptionsspektren die folgenden Feststellungen gemacht worden: 1) Die Lage der Maxima sämtlicher Benzol-Banden ist in Lösungsmitteln aller Art nach längeren Wellen zu verschoben. 2) Diese Verschiebung ist in Wasser und Alkoholen ziemlich gering, in dipol-losen Lösungsmitteln ohne Doppelbindungen und mit geringer Polarisierbarkeit größer, steigt dann mit der Anzahl der Doppelbindungen und zunehmender Polarisierbarkeit des Lösungsmittels weiter an¹⁾. 3) Im langwelligen Teil des Anthracen-Spektrums liegen die Verhältnisse ähnlich, nur daß dort die Lage der Banden-Maxima in Alkohol etwas langwelliger ist, als die in Hexan³⁾.

Diese Beobachtungen schienen bei eingehender Überprüfung zu Ergebnissen zu führen, die eine Einbeziehung weiterer Kohlenwasserstoffe in den Kreis dieser Untersuchungen wünschenswert erscheinen ließen. Es wurden daher die Spektren von Naphthalin und Phenanthren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen und ausgemessen. In den Tafeln 1 bis 3 sind die so ermittelten Wellen-Zahlen zusammengestellt, und zwar so, daß die Wellen-Längen und Wellen-Zahlen (berechnet aus der Kaiserschen Tabelle in cm^{-1} , bezogen auf das Vakuum) der Dampfspektren angegeben sind, in den folgenden Längsreihen dann die Unterschiede zwischen den Wellen-Zahlen des Dampfspektrums und den Wellen-Zahlen des Lösungsspektrums angegeben sind. Ein negativ bezeichneter Unterschied bedeutet demnach eine Verschiebung der Bande nach längeren Wellen, ein positiver Unterschied nach kürzeren Wellen gegen das Dampfspektrum als Ausgangs-Grundlage. In der zweiten Längsreihe jedes Lösungsmittels sind die $\log. \epsilon$ -Werte angegeben. Verschiedene Spektren wurden dem Schrifttum entnommen, sie sind in den Tafeln durch ein ⁰ gekennzeichnet.

Bei eingehendem Studium der Spektren ergeben sich bemerkenswerte Tatsachen, die vorerst einmal für jeden Kohlenwasserstoff gesondert behandelt werden sollen.

A) Naphthalin.

Die Beeinflussung des Naphthalin-Spektrums durch das Lösungsmittel ist grundsätzlich verschieden von der am Benzol beobachteten. Die folgenden Beobachtungen seien zuerst mitgeteilt: 1) Durch Alkohole werden die langwelligen Banden von 3174—2940 Å stark nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Hierbei ist die Wirkung vom Äthylalkohol zum Methylalkohol ansteigend. 2) Durch Äther und Hexan werden die langwelligen Banden weniger stark nach derselben Richtung verschoben, wie durch die Alkohole.

¹⁾ VI. Mitteil.: B. 69, 978 [1936].

²⁾ B. 69, 130, 851 [1936].

³⁾ B. 69, 131 [1936]. Infolge eines Versehens wurde die genaue Zusammenstellung der Bandenlagen beim Druck unterlassen, so daß wir diese hier nachtragen (Tafel 3).

Tafel 1: Absorptionsspektrum des Naphthalins in Lösung.

Dampf °		n-Hexan		Äther	Äthyl- alkohol		Me- thanol	Eis- essig	Cyclo- hexen	Benzol	Kryst. °
Å	1/λ	Δ 1/λ	log ε	Δ 1/λ	Δ 1/λ	log ε	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ
3174	31508	-426	1.20	-436	-1958	0.50	-2096	+ 8	+ 44	+ 77	+ 199
3123	32022	-256	1.95	-268	- 962	2.60	-1014	- 56	- 42	- 32	+ 20
3081	32455	-301	2.50	-301	- 805	3.00	- 940	-239	- 225	- 213	- 101
3037	32929	-324	2.15	-369	- 939	3.95	-1163	-350	- 355	- 369	- 418
3016	33155	-260	2.10	-260	- 595	3.50	- 700	-301	- 335	- 370	- 485
2990	33442	-219	2.30	-219	- 752	3.55	- 741	-316	- 389	- 547	- 643
2973	33639	-239	2.36	-295	- 649	3.71	- 744	-295	- 300	- 317	- 536
2936	34057	-444	2.50	-444	- 937	3.15	-1067	-444	- 488	- 615	- 644
2910	34356	-226	2.56	-226	- 236	3.70	- 226	-310	- 386	- 444	- 752
2849	35100	-390	3.68	-388	- 480	4.90	- 405	-390	- 452	- 694	-1212
2824	35414	-351	3.70	-351	- 334	4.10	- 351	-334	- 456	- 794	-1000
2784	35923	-650	3.68	-650	- 423	4.60	- 363	-465	- 506	- 860	- 907
2750	36353	- 56	3.80	- 56	-	-	-	-	- 888	-1042	-1090
2709	36889	-178	3.80	-175	-	-	-	-	- 745	- 780	-1057
2613	38302	-566	3.68	-	-1052	4.40	-1132	-	-1216	-	-1616
2592	38599	-431	3.70	-	-	-	-	-	-	-	-
2527	39599	-582	3.60	-	-	-	- 649	-	-	-	-1296

Tafel 2: Absorptionsspektrum des Phenanthrens in verschiedenen Lösungsmitteln.

Dampf °		n-Hexan	Äthyl- alkohol	Methyl- alkohol	Cyclohexen	Benzol	Krystall. °
Å	1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ
3360	29754	- 654	- 760	- 741	- 745	-1105	-3787
3280	30480	- 805	- 681	- 622	- 913	-1218	-3972
3200	31243	- 781	- 686	- 612	- 885	-1164	-3787
3130	31950	- 817	- 688	- 629	- 984	-1305	-4025
3070	32564	- 795	- 636	- 569	- 914	-1312	-4082
2820	35450	-2061	-2072	-2068	-2988	-4165	-6133
2790	35831	-1781	-1642	-1588	-2756	-3895	-5719
2770	36088	-1598	-	-	-2685	-3624	-5328
2750	36349	-1360	- 608	- 523	-2536	-	-4912
2690	37159	-1558	- 660	- 640	-1986	-	-4962
2640	37862	- 0	- 60	- 45	-	-	-

Tafel 3: Absorptionsspektrum des Anthracens in Lösung.

Hexan		Cyclohexan	Äthylalkohol	Cyclohexen	Essigsäure	Benzol
Å	1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ	Δ 1/λ
3750	26659	-57	- 85	-197	-219	-267
3555	28121	-55	- 78	-165	-220	-312
3384	29542	-87	- 87	-225	-225	-311
3233	30922	-00	-105	-105	-256	-256
2920	34286	-18	- 68	- 00	- 00	- 00

3) Durch Essigsäure, Cyclohexen, Benzol und im Krystall wird die erste Bande nach kürzeren Wellen zu verschoben. Die Größe der Verschiebung nimmt zu vom Eisessig über Cyclohexen, Benzol zum Krystall. Im Krystall-spektrum ist auch die zweite Bande noch nach kürzeren Wellen verschoben. 4) Die Banden von 3040—2910 Å liegen zwischen denen in Alkoholen und Hexan. 5) Die kurzwelligeren Banden zwischen 2850—2530 Å werden ansteigend in der Reihe: Alkohol, Hexan, Äther, Essigsäure, Cyclohexen, Benzol, Krystall nach längeren Wellen zu verschoben, etwa den Verschiebungen am Benzol entsprechend. 6) Die Extinktionen liegen im allgemeinen in den Alkoholen höher als in den anderen Lösungsmitteln, in denen sie innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

In einer vorhergehenden Arbeit war für die Ursache der Verschiebungen wahrscheinlich gemacht worden, daß sie in der Ausbildung von gerichteten Molekül-Schwärmen, Assoziaten, zu suchen ist. Beim Naphthalin sind die Verhältnisse wesentlich verwickelter, als beim Benzol. Der kurzwellige Teil des Spektrums kann ohne Bedenken einem Teil des Moleküls zugeordnet werden, der in seinem Gesamt-zustand dem Benzol-Molekül weitgehend ähnlich ist. Quantitative Übereinstimmung in den Verschiebungen besteht aber nicht und ist ja auch nicht zu erwarten.

Der langwellige Teil des Spektrums hingegen zeigt Verschiebungen, die nicht mit unseren bisherigen Vorstellungen übereinstimmen. Nach den Beobachtungen von G. Scheibe⁴⁾ und unseren eigenen werden die Spektren von Dipolen durch Solvation nach längeren Wellen verschoben. Wir haben beim Naphthalin nun einen solchen Fall, in dem sich außerdem die Größe der Verschiebung mit der Neigung zur Solvatisierung deckt. Die Verschiebung in der Reihe: Hexan, Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol nimmt zu. Hingegen findet man in den Lösungsmitteln, die wirksame Doppel-Bindungen enthalten, bei den ersten Banden eine Umkehr der Verschiebung nach kürzeren Wellen, die nach unseren früheren Untersuchungen ihre Ursache nur in einer Assoziation haben können. Die weiteren Banden erleiden dann die normale Verschiebung. Wir finden somit in diesem Falle Solvation und Assoziation nebeneinander.

Was hier besonders auffallend ist, ist neben der Umkehrung der Verschiebung mit dem Lösungsmittel die starke Zunahme der Extinktion in alkoholischen Lösungen.

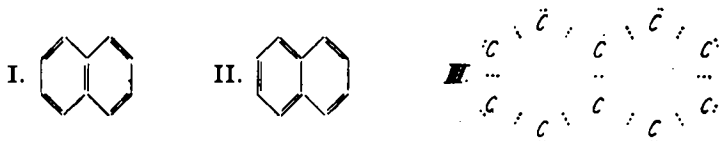
Um nunmehr ein Bild von den Zuständen des Naphthalin-Moleküls in Lösung geben zu können, muß das Molekül des Naphthalins betrachtet werden, wie es sich aus chemischen Umsetzungen und physikalischen Eigenschaften ergibt. Es muß hier auf das Schrifttum verwiesen werden, da eine eingehende Darstellung zu viel Raum in Anspruch nehmen würde⁵⁾.

Die Strichformel des Naphthalins in der Schreibweise von Kekulé läßt zwei Möglichkeiten offen, die symmetrische Form I und die unsymmetrische Form II. Der Streit um die Gültigkeit einer dieser Formeln zieht sich durch Jahrzehnte. Auch aus unserer Untersuchung an den Spektren würde sich der Schluß ableiten lassen, daß die Formel II die richtige ist, da ja der kurzwellige Teil des Spektrums sich wie das Benzol-Spektrum verhält, während

⁴⁾ B. 59, 1321, 2617 [1926], 60, 1406 [1927].

⁵⁾ Zusammenfassung siehe: W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chem. (Leipzig 1931), I. Bd., S. 333ff.

der langwellige Teil, der an und für sich für einen stärker ungesättigten Zustand schon aus der Gesamtlage der Banden sprechen könnte⁶⁾, sich ganz verschieden davon verhält.



Ich lehne diese Schlußfolgerungen aber dennoch ab, da ich die Formulierung durch Strichformeln überhaupt für ungeeignet halte, die Zustände der aromatischen Moleküle ausdrücken zu können. Wenn man die Elektronenschreibweise aus praktischen Gründen ablehnt, dann wird der Organiker doch nicht umhin können, die von F. Arndt vorgeschlagene Schreibweise⁷⁾ anzunehmen, wonach man durch den Valenzstrich nicht die „Valenz“ oder ähnliche, unklare Vorstellungen ausdrückt, sondern ein für die Bindung verantwortliches Elektronen-Paar. Aus didaktischen und systematischen Gründen kann die alte Schreibweise in der Form von „statistischen Formeln“ beibehalten werden, für feinere Kennzeichnung aber müssen daneben die neuen „dynamischen Formeln“ in Verbindung mit Vorstellungen, wie sie die „Resonanz-Theorie“ Paulings oder die dem Organiker geläufigere und außerdem ältere Zwischenstufen-Theorie Arndts entwickeln, verwendet werden.

Die Naphthalin-Formel ist aber auch dann nicht ohne weiteres abzuleiten.

Aus energetischen Gründen wird man eine symmetrische Formeln annehmen haben, als die sich Formel III erweist. Diese Formel ergibt sich bereits aus einem von J. Stark⁸⁾ entwickelten Bild und wurde eingehender von E. Müller⁹⁾ behandelt. Durch Induktions-Wirkungen wird nun dieses stark polarisierbare Molekül leicht verändert, zu welchen Wirkungen nun bereits die Nähe von Lösungsmolekülen gehört. Diese Wirkungen dürften einmal räumlicher Natur sein, wie sie sich in der Assoziation aussprechen, dann aber auch polarer Natur, indem auch kationoide und anionoide Stellen im Molekül entstehen werden. Im allgemeinen wird sich so ein Zustand ausbilden, der mit Formel IV wiedergegeben sei. In dieser Formel liegt nun die unsymmetrische Form des Naphthalin-Moleküls vor, die sich in vieler Hinsicht von der symmetrischen Form unterscheidet.

Zuerst erkennt man aus Formel III, daß es sich um kein aromatisches Molekül handelt, da in beiden Kernen die 6-*p*-Elektronen fehlen, die für die Ausbildung des aromatischen Zustandes notwendig sind. Weiter ergibt sich, übrigens auch in Übereinstimmung mit neuen Untersuchungen G. Briegleb's¹⁰⁾, daß Dipol-Moleküle auf die Einzelmomente des Moleküls ebenso induzierende Wirkungen ausüben, wie auf das Gesamtfeld der *p*-Elektronen,

⁶⁾ E. Clar, B. **65**, 503 [1932]. ⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **81**, 125 [1935].

⁸⁾ Die Elektrizität im chem. Atom, Bd. III d. Prinzipien d. Atomdynamik (Leipzig, 1910).

⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **81**, 143 [1925].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **81**, 63 [1935].

wodurch Formel IV entsteht. In dieser spricht sich folgendes aus: Wegnahme eines Elektrons aus einer C—C-Bindung des einen Kernes und Zuteilung zum zweiten Kern. Dadurch entsteht im zweiten Kern ein rein aromatisches System mit 6-*p*-Elektronen, während im anderen Kern eine elektronen-arme Stellung, also eine kationoide Stellung, entsteht, deren Sitz am Kohlenstoffatom zu suchen ist.

Es muß hier ausdrücklich betont werden, daß es sich bei Formel IV um eine theoretische Endstufe im Sinne der Arndtschen Zwischenstufen-Theorie gegenüber der zweiten Endstufe III handelt und nicht um eine statische Formel. Es wird sich vielmehr in jedem Falle um Zwischenstufen zwischen den beiden Formeln handeln, je nach den äußeren Bedingungen des Systems, wie Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration und Reaktions-Teilnehmer.

Für die Behandlung der spektralen Verschiebungen ergibt sich aus dem Mitgeteilten, daß die langwelligsten Banden des Spektrums in erster Linie durch die polare, hier kationoide Stellung im Molekül, die eine α -Stellung sein muß, hervorgerufen werden. An derartigen polaren Atomen greift nun nicht nur die polare Stelle des Lösungsmittel-Moleküls indirekt an, sondern es wird sich an diesen Stellen auch ein Assoziat, Solvat oder eine Molekül-Verbindung ausbilden. Daher haben wir auch dort die Stelle der Einwirkung der alkohol. Hydroxylgruppen zu suchen.

Die weiteren Banden gehören dem Gesamt-molekül an und zeigen daher auch die beim Benzol kennen gelernten Eigentümlichkeiten.

Der zweite, kurzwellige Teil des Spektrums, der auch in der Lage dem Benzol-Spektrum entspricht, ist dem aromatischen Kern zuzuteilen, die Verschiebungen entsprechen qualitativ den beim Benzol beobachteten. Quantitative Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da es sich fallweise um verschiedenwertige „aromatische“ Zustände handeln wird.

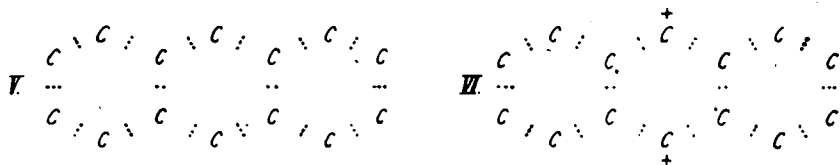
Wir haben daher im langwelligen Gebiet des Naphthalin-Spektrums Hydratation und Assoziation nebeneinander bestehen, im kurzwelligen Gebiet dagegen nur Assoziation. Die Hydratation erfolgt an den polaren Stellungen des Moleküls und wird in erster Linie abhängen von Stärke und Lage der Dipole. Die Assoziation wird wie beim Benzol so erfolgen, daß sich gerichtete Molekül-Schwärme ausbilden, in denen die Naphthalin-Moleküle in der Achse ihrer größten Polarisierbarkeit ausgerichtet sind.

In diesem Zusammenhang kann auf eine kurze, vorläufige Mitteilung von W. Kasperowicz¹¹⁾ verwiesen werden, aus der sich eine deutliche Temperatur-Abhängigkeit der Banden-Lagen ergibt. Diese Temperatur-Abhängigkeit ist beim Benzol gering, bei den anderen Kohlenwasserstoffen beträchtlich. Besonders bemerkenswert ist hierbei die Richtung der Verschiebung. Mit der Temperatur-Erniedrigung verschieben sich die Banden oberhalb 2700 Å, also gerade die Banden, die nach unserer Vorstellung durch die Assoziation nach längeren Wellen verschoben werden, ebenfalls nach längeren Wellen. Mit fallender Temperatur steigt die Assoziation natürlich. Wir halten diese Beobachtungen für einen Beweis der Richtigkeit unserer Anschauungen.

¹¹⁾ Ztschr. Physik **76**, 481 (1932).

B) Anthracen.

In Übereinstimmung mit unseren Schlußfolgerungen müssen die beiden Grenzformeln des Anthracens wie V und VI aussehen, woraus sich für die 9.10-Stellungen starke, kationoide Polarität ergibt.



Die langwelligsten Banden des Anthracen-Spektrums zeigen nun in der Tat eine Verschiebung nach längeren Wellen in Alkohol, wenn diese Verschiebung auch nicht so auffallend ist, wie beim Naphthalin. Dies hat seine Ursache im allgemein symmetrischen Bau des Anthracen-Moleküls, durch den sich Veränderungen an einzelnen Stellen des Moleküls viel stärker durch das Gesamt-molekül ausgleichen. Wir haben auch den kurzwelligen Teil des Anthracen-Spektrums genau ausgemessen und festgestellt, daß in diesem Teil die Verhältnisse wie beim Benzol liegen.

C) Phenanthren.

Das Phenanthren-Spektrum zeigt im allgemeinen die Verschiebungen, wie wir sie vom Benzol kennen, die Lage der Banden wird also in erster Linie bestimmt durch die Ausbildung von Assoziaten. Lediglich die erste Bande zeigt auch hier stärkere Rot-Verschiebung in Alkoholen als in Hexan, ist also den 9.10-Stellungen zuzuordnen, die beide kationoid, infolge ihrer o-Stellung aber gegenüber dem Anthracen geschwächt sind. Hier soll nochmals betont werden, daß es sich bei der Ausbildung kationoider Stellen nicht um Radikale oder sog. Diyle handelt.

D) Folgerungen.

Wir sind uns der Bedeutung unserer Vorstellungen durchaus bewußt und haben aus unseren Formulierungen alle notwendigen Folgerungen gezogen und deren Überprüfung in Angriff genommen. Wesentlich scheinen uns folgende Punkte: 1) Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringsystemen unterscheiden sich grundsätzlich vom Benzol. Dies ergibt sich unter anderem daraus, daß die beim Benzol aufgefundenen Substitutions-Regelmäßigkeiten bei den kondensierten Systemen nur mit Einschränkung gelten. 2) Die kondensierten Kohlenwasserstoffe werden ausschließlich an den kationoiden Stellen des Moleküls angegriffen, von Sauerstoff unter Ausbildung von Chinonen, von Halogenen und Salpetersäure. Es entstehen aus Anthracen und Phenanthren die Chinone, aus Naphthalin kann niemals das 2.3-Chinon entstehen, weil immer zuerst die kationoide α -Stellung angegriffen werden wird. Von der Salpetersäure wurde gezeigt, daß sie mit Vorliebe an kationoiden Stellen nitrierend angreift¹²⁾. 3) Von der Sulfo-gruppe war früher festgestellt worden, daß sie nur in ganz besonderen Ausnahmefällen an kationoide Stellen tritt. Deshalb werden auch die „be-

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 148, 127 [1935].

sonders reaktiven 9.10-Stellungen“ im Anthracen und Phenanthren, sowie die 1-Stellung des Naphthalins bei letzterem weitgehend, bei ersteren ausschließlich in anderen Stellungen als den sonst reaktionsfähigen sulfuriert. 4) Wir haben noch viel weitergehende Folgerungen überprüft, die sich daraus ergeben, daß im Benzol anionoide Reaktionsfähigkeit vorherrschen soll, in den kondensierten Ringsystemen kationoide. Darüber wird die folgende Arbeit Aufschluß geben, in der gezeigt werden wird, daß unsere Vorstellungen sich weitgehend bestätigen ließen.

Besonders aufschlußreiche Ergebnisse versprechen wir uns von Messungen der Spektren von Benzol-Abkömmlingen, bei denen die Polarität durch das Lösungsmittel, Zusätze, Konzentrations- und Temperatur-Änderungen verändert und die Veränderungen optisch und reaktions-kinetisch verfolgt werden sollen.

E) Über die Verschiebung der Absorptionsgrenze durch lineare Annelierung von Benzolkernen.

Auf Grund der Formeln, die vorstehend entwickelt wurden, ergibt sich, daß im Naphthalin-Molekül eine kationoide, im Anthracen-Molekül zwei kationoide Stellen vorhanden sind. Das Phenanthren besitzt ebenfalls zwei kationoide Stellen im Molekül, die jedoch wegen ihrer Lage zueinander schwächer sind, als die des Anthracens.

Andererseits konnte gezeigt werden, daß die langwelligsten Banden des Spektrums diesen polaren Stellungen zuzuordnen sind. Wenn man nun die Wellenlänge der ersten Bande wie in Schaubild 1 gegen die Anzahl der kationoiden Stellen des Naphthalins und Anthracens aufträgt, dann erhält man eine Gerade. Sucht man nun für Benzol, Phenanthren, *lin.* Benz-

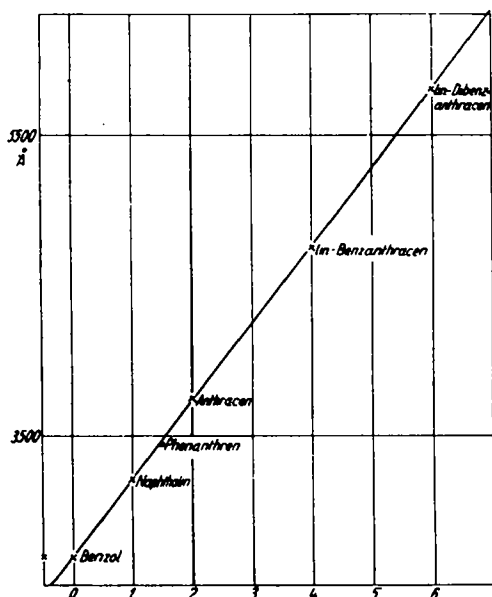


Schaubild 1.

anthracen und *lin.* Dibenzanthracen die Wellenlängen dieser Kohlenwasserstoffe auf der Geraden, dann ergeben sich für die Reihe: Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, *lin.* Benzanthracen und *lin.* Dibenzanthracen die folgenden Zahlen kationoider Stellen: 0, 1.0, 1.46, 2.0, 3.98, 6.02. Diese Werte aber entsprechen durchaus der Anzahl von Stellungen, die nach unseren Überlegungen kationoider Natur sind. Es scheint demnach eine Beziehung zu bestehen zwischen den Wellenlängen der ersten Bande und der Anzahl kationoider Stellungen von linear gebauten Kohlenwasserstoffen.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den angular gebauten Kohlenwasserstoffen, so daß der obige, vorläufige Hinweis auf diese Zusammenhänge genügen soll.

181. Oskar Zwecker: Über die Reaktionsfähigkeit des aromatischen Wasserstoffatoms.

(Eingegangen am 20. März 1936.)

In der vorhergegangenen Mitteilung¹⁾ wurde an einem umfangreichen Material eine einfache Methode entwickelt, um über die gegenseitige Beeinflussung der *o*-Substituenten im Benzol Aussagen machen zu können. Es wurde gezeigt, daß zwischen der gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten, die im einen Falle direkt und im anderen Falle als *o*-Nachbarn indirekt verbunden sind, eine Parallelität besteht:

1. Reihe: A—B; A—C; A—D;
2. Reihe: A—C₆H₄—B; A—C₆H₄—C; A—C₆H₄—D.

Kennt man also die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber einem Reagens in der einen Reihe, so kann man die relativen Reaktionsverhältnisse in der zweiten Reihe mit weitgehender Genauigkeit abschätzen.

G. Wittig²⁾ hat inzwischen noch mitgeteilt, daß A. Angeli³⁾ zahlreiche Beispiele zusammengetragen hat, durch welche die Existenz einer Analogie zwischen den beiden obigen Reihen dargelegt wird. G. Wittig hat unter anderem auch auf die überraschenden Ergebnisse hingewiesen, die bei der Behandlung *o*-nitrierter und *o*-chlorierter Benzaldehyde mit Alkalien erhalten wurden und sich leicht mit Hilfe der formulierten Parallelität erklären lassen⁴⁾.

Es ist die Ansicht des Verfassers dieser Arbeit, daß es sich bei der Parallelität zwischen direkter und indirekter Beeinflussung der Gruppen um eine Tatsache handelt, deren Bedeutung weit darüber hinausgeht, anormale Reaktionen der Benzol-Derivate zu erklären. Es ist vielmehr mit dieser Erscheinung die Grundlage einer Systematik gegeben, die zum mindesten am Beispiel des Benzols gestattet, die Eigenschaften vielatomiger, komplizierter Moleküle aus den Eigenschaften der einfachsten Moleküle abzuleiten. Wesentlich ist hierbei zunächst nur die Existenz eines übersehbaren Zusammenhanges zwischen der direkten und indirekten Beeinflussung der Sub-

¹⁾ B. 68, 1289 [1935].

²⁾ B. 69, 473 [1936].

³⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. 33 I, 109 [1924].

⁴⁾ G. Lock, B. 68, 1505 [1935]; Wittig u. Stichnoth, unveröffentlicht.