

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. **88** I, 109 [1924].

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

stituenten. Praktisch ist es allerdings von großem Wert, diesen funktionellen Zusammenhang als einfache Parallelität charakterisieren zu können.

In den bisher beschriebenen Beispielen war noch nicht von der Reaktionsfähigkeit des aromatischen Wasserstoffs die Rede. Die Gesetzmäßigkeit muß auch Aussagen über diesen Substituenten zu machen gestatten. Ein unter dem Einfluß eines zweiten, *o*-ständigen Substituenten (B) stehendes aromatisches Wasserstoffatom wird also dann mit einem Reagens schneller bzw. langsamer zu reagieren vermögen als unter dem Einfluß eines anderen Substituenten (C), wenn auch die Verbindung H—B rascher bzw. langsamer reagiert als H—C (s. das Schema, S. 993).

Man sieht, daß damit die folgerichtige Anwendung des festgestellten Zusammenhanges zu einer neuen Erklärung des Orientierungs-Effektes führt. Man muß noch die bekannte Tatsache hinzunehmen, daß die Größe der gegenseitigen Beeinflussung im Benzol abhängig ist von der Stellung der Gruppen zueinander, wobei die Reihenfolge gilt: *ortho* > *para* > *meta*. Wird die Reaktionsfähigkeit des *o*-ständigen H-Atoms stark herabgedrückt, so reagiert an seiner Stelle das *para*- bzw. ein *meta*-ständiges H-Atom. Es besteht somit ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Wasserstoffatome im Benzol und den chemischen Eigenschaften derjenigen Verbindungen, die nur aus Wasserstoff und dem jeweils beeinflussenden Substituenten zusammengesetzt sind.

Die Reaktionsfähigkeit der zum Vergleich herangezogenen Substituenten-Paare ist nicht ein starrer, beziehungsloser Wert, sondern sie ist abhängig von den jeweiligen Reaktions-Bedingungen, wie Temperatur, Druck, Konzentration der Reaktions-Teilnehmer usw. Anders als bei den Erklärungs-Versuchen, die von mehr oder weniger hypothetischen Eigenschaften der Substituenten ausgehen, ist damit auch die Aufklärung der Wirksamkeit dieser Faktoren auf die Orientierung möglich geworden.

Sehr deutlich treten die Zusammenhänge der gegenseitigen Beeinflussung direkt und indirekt verbundener Substituenten bei der Chlorierung, Nitrierung und Sulfurierung des Anilins und seiner *N*-substituierten Derivate in Erscheinung. Bei der Nitrierung des Anilins treten *o*-, *p*- und *m*-Derivat gleichzeitig auf. Die Ausbeute an *m*-Produkt ist um so größer, je mehr die basischen Eigenschaften der NH₂-Gruppe durch Säuren neutralisiert sind⁵⁾.

Die Erklärung besteht einfach darin, daß die *o*- und *p*-ständigen H-Atome in ihrer Reaktionsfähigkeit mit den genannten Reagenzien durch die Salz-bildung in gleicher Weise gehemmt werden, wie dies bei den direkt mit N verbundenen H-Atomen des Ammoniaks der Fall ist.

Ersetzt man die H-Atome der NH₂-Gruppe des Anilins durch negative Substituenten, wie den Acetyl- oder Benzoylrest, so tritt ebenfalls bei der Nitrierung das *m*-Produkt auf. Die Erscheinung steht wiederum in Parallele zur Tatsache, daß Acetamid usw. langsamer mit Halogen und Stickoxyden reagieren als Ammoniak.

Ebenso wie bei Anilin wird auch bei Toluol durch Einführung negativer Substituenten in die Seitenkette die Nitrogruppe nach *meta* dirigiert. Holleman⁶⁾ hat die Ergebnisse der von ihm ausgeführten Nitrierungen wie folgt zusammengestellt:

⁵⁾ Noelting u. Collin, B. 17, 261 [1884].

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 33, 33, 34 [1914].

Nitrierung von Toluol und Derivaten

Substanz	% Ausbeute; T = 20—30°		
	<i>para</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>
Toluol	36.8	58.8	4.4
Benzylchlorid	54.9	40.9	4.2
Benzalchlorid	42.9	23.3	33.8!
Benzotrichlorid	28.7	6.8	64.5!
Benzaldehyd	—	30	70
Benzoessäure	1.2	22.3	76.5

Ich vermute, daß die Parallele zwischen der Nitrierung der Methan- und der Toluol-Derivate so weit geht, daß die prozentuale Verteilung der *o*-, *p*- und *m*-Produkte bereits zu einer präzisen Aussage über die relative Reaktionsfähigkeit der Methan-Derivate gegen Salpetersäure ausgewertet werden kann. Es ist danach ein geringer Unterschied in der Nitrierungsgeschwindigkeit zwischen Methan und Methylchlorid zu erwarten. Erst beim Methylenchlorid ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Methan wesentlich reduziert, was im starken Anstieg der *m*-Ausbeute bei Benzalchlorid zum Ausdruck kommt.

Die Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit des Methans und seiner Chlor-Derivate ist wegen der großen Geschwindigkeit des Reaktions-Ablaufes und der gleichzeitigen Oxydation mit Schwierigkeiten verbunden. Aus einer Arbeit von N. Dănăila und A. Gh. Soare⁷⁾ ist zu ersehen, daß beim Chloroform die Geschwindigkeit so weit herabgesetzt ist, daß die Messung des Reaktionsablaufes möglich ist. Martin und Fuchs⁸⁾ haben gefunden, daß die Geschwindigkeit der Chlorierung der Methan-Derivate ungefähr proportional geht der Zahl der noch vorhandenen Wasserstoffatome, also etwa gleich ist dem Verhältnis: 4:3:2:1. Die in obiger Tabelle noch angeführten Ergebnisse der Nitrierung von Benzaldehyd und Benzoessäure können in ähnlicher Weise, wie dies früher⁹⁾ geschehen ist, als Maßstab dienen zur Abschätzung der Geschwindigkeit, mit welcher Formaldehyd und Ameisensäure den Wasserstoff gegen die Nitrogruppe auszutauschen vermögen.

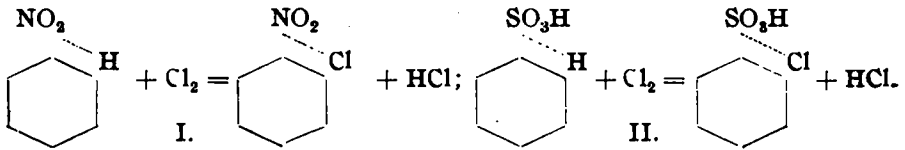
Im folgenden werden noch Beispiele gebracht, bei welchen ausschließlich die Eigenschaften einfachster, rein anorganischer Verbindungen als Ausgangspunkt dienen zur Erklärung des Verhaltens aromatischer Verbindungen. Die Substituenten NO₂ und SO₃H, als Hauptvertreter der sog. negativen Gruppen, dirigieren Halogen, NO₂ und SO₃H nach *meta*. Es werden nun die in Frage kommenden Substituenten direkt verbunden und für die so erhaltenen Verbindungen die Umsetzungen mit Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure formuliert (Gleichung 1—6). Die beiden Formelbilder veranschaulichen, wie die fraglichen Verbindungen abgeleitet wurden (Formel I und II).

- 1) $\text{HNO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{ClNO}_2$
- 2) $\text{HNO}_2 + \text{HONO}_2 = \text{HOH} + \text{N}_2\text{O}_4$
- 3) $\text{HNO}_2 + \text{HOSO}_3\text{H} = \text{HOH} + \text{SO}_3\text{HNO}_2$
- 4) $\text{HSO}_3\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{ClSO}_3\text{H}$
- 5) $\text{HSO}_3\text{H} + \text{HONO}_2 = \text{HOH} + \text{NO}_2\text{SO}_3\text{H}$
- 6) $\text{HSO}_3\text{H} + \text{HOSO}_3\text{H} = \text{HOH} + (\text{SO}_3\text{H})_2$

⁷⁾ Bul. Chim. pura apl. Soc. romăna Ştiinţe 85, 53—75 [1932].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 27, 150 [1921].

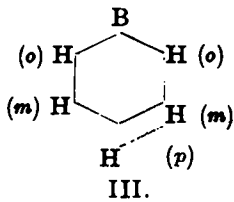
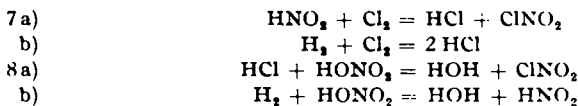
⁹⁾ B. 68, 1299 [1935].

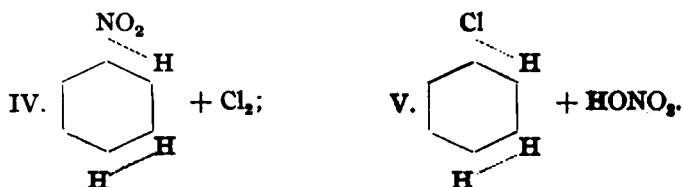


Von diesen Reaktionen sind Nr. 1, 4 und 6 nicht realisiert. Von den Reaktionen Nr. 2, 3 und 5 ist bekannt, daß sie mit großer Geschwindigkeit im umgekehrten Sinne verlaufen. Der Reaktions-Ablauf von links nach rechts kann nur durch stark wasser-entziehende Mittel erzwungen werden. Es ist also verständlich, daß die analogen Reaktionen des Benzols nicht stattfinden oder nur unter energischen Bedingungen erzwungen werden können, d. h. die Reaktionsfähigkeit der zur NO_2 - oder SO_3H -Gruppe *ortho*- oder *para*-ständigen H-Atome ist ebenfalls stark herabgemindert. Diese Umsetzungen stehen auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit im Gegensatz zu den oben genannten Vergleichs-Reaktionen des Ammoniaks und des Methans, die mit großer bzw. sehr großer Geschwindigkeit ablaufen. Es zeigt sich hier ganz deutlich ein funktioneller Zusammenhang zwischen den reaktionskinetischen und thermodynamischen Daten komplizierter organischer Moleküle und einfacher, vielfach rein anorganischer Substanzen. Die exakte Sicherstellung der Beziehungen ist auf rein experimenteller Grundlage möglich.

Ist bereits Halogen als Substituent vorhanden, so wird eine neu eintretende NO_2 - oder SO_3H -Gruppe vorzüglich nach *ortho* dirigiert. Es ist hier Veranlassung gegeben zu untersuchen, welchen Einflüssen die *m*-ständigen H-Atome unterstehen. Wie nebenstehende Formel eines monosubstituierten Benzols zeigt, befinden sich in *ortho*- und *para*-Nachbarschaft dieses H-Atomes nur Wasserstoffatome. In Übereinstimmung zum Vorhergehenden muß man hier auf die chemischen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls zurückgreifen. In den Benzol-Derivaten reagiert jeweils dasjenige Wasserstoffatom bevorzugt, welches bei direkter Verknüpfung mit seinem *ortho*- oder *para*-Nachbarn die am raschesten reagierende Verbindung ergibt. Im Falle des monosubstituierten Benzols gilt also: Reagiert die Verbindung, welche aus einem Wasserstoffatom und dem dirigierenden Substituenten zusammengesetzt ist, rascher als das Wasserstoffmolekül, so findet *ortho*- oder *para*-Substitution statt; reagiert sie langsamer, so tritt der neue Substituent in *meta*-Stellung ein. Selbstverständlich hat auch diese Formulierung nur qualitative Bedeutung. Ihre Genauigkeit wächst mit derjenigen der zu Grunde gelegten Parallelität.

Für die Chlorierung des Nitro-benzols und die Nitrierung des Chlor-benzols sind im folgenden die abgekürzten Gleichungen aufgezeichnet, und zwar sowohl für das *ortho*-ständige als auch für das *meta*-ständige H-Atom (Gleichungen 7a und b; 8a und b). Die aufgezeichneten Formelbilder lassen die Ableitung der Gleichungen erkennen (Formel IV und V).





Im Falle der Chlorierung des Nitro-benzols findet *meta*-Substitution statt, da die Reaktion 7b rascher abläuft als 7a. Bei der Nitrierung des Chlor-benzols dagegen reagiert das *ortho*-ständige H-Atom, da auch die Reaktion 8a die größere Geschwindigkeit hat.

Die aufgezeigten Beziehungen sollen nochmals zusammenfassend erläutert werden: Das Bestreben, die chemischen Eigenschaften komplizierter organischer Moleküle aus den Eigenschaften der einzelnen Substituenten zu deuten, begegnet großen Schwierigkeiten. Diese sind vor allem darin begründet, daß es nicht immer möglich ist, den Substituenten experimentell gesicherte Eigenschaften zuzuschreiben. Es erscheint deshalb nützlich, Beziehungen zwischen dem chemischen Verhalten der einfachen und der komplizierten, vielatomigen Moleküle aufzusuchen. Praktisch brauchbar ist dieses Verfahren, wenn übersehbare Zusammenhänge zwischen der gegenseitigen Beeinflussung direkt und indirekt verknüpfter Substituenten bestehen.

Beim Benzol kann die gegenseitige Beeinflussung zweier Substituenten infolge einer auch theoretisch begründeten Parallelität aus den Eigenschaften derjenigen Verbindung abgeleitet werden, die nur aus den beiden Substituenten besteht. Im Rahmen dieser Abschätzung des gegenseitigen Einflusses ist es dann möglich, die chemischen Eigenschaften der Benzol-Derivate weitgehend aufzugliedern und einzureihen. Es wird damit auch eine neue Erklärung der sterischen Hinderung und des Orientierungs-Effektes gewonnen.

182. Harry Willstaedt: Über die Farbstoffe des echten Reizkers (*Lactarius deliciosus* L.) (II. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Uppsala.]

(Eingegangen am 16. März 1936.)

In der I. Mitteil.¹⁾ wurde bereits erwähnt, daß der echte Reizker, neben Lactaroviolin, mehrere andere lipoid-lösliche Farbstoffe enthält, darunter einen blauen, der im Aluminiumoxyd-Chromatogramm weniger stark adsorbiert wird und eine blaue Zone bildet, die bei der Entwicklung mit reinem Petroläther allmählich durch die ganze Säule wandert. Es gelang nun, größere Mengen dieses blauen Farbstoffs zu erhalten. Alle Versuche, ihn zur Krystallisation zu bringen, schlugen jedoch fehl (Ausfrieren von farblosen Begleitern mit Aceton-Kohlensäure-Schnee, wiederholtes Chromatographieren). Es mußte daher angenommen werden, daß dieser blaue Farbstoff auch in reinem Zustand eine Flüssigkeit darstellt. An flüssigen blauen Verbindungen des Pflanzenreiches kennt man nun bereits früher die Azulene, blaue Kohlenwasserstoffe, die in einer Reihe von ätherischen Ölen.

¹⁾ I. Mitteil.: B. 68, 333 [1935].