

194. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, VIII. Mitteil.: Beweis für den ionoiden Ablauf der Substitution, zugleich ein Beitrag zur Formulierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 2. April 1936.)

Die Beantwortung der Frage nach den Ursachen der Erscheinungen, die bei der Substitution aromatischer Verbindungen beobachtet werden und die zur Aufstellung der Theorien der Orientierung führten, ist heute im wesentlichen dahin geklärt, daß von der einen Seite, vertreten durch die theoretischen Betrachtungen O. Schmidts, behauptet wird, daß die Direktionswirkung dadurch zustande kommt, daß eines oder mehrere der 6 *p*-Elektronen des aromatischen Ringes durch bereits vorhandene Substituenten gleichsam festgelegt werden, wodurch ein Rest von *p*-Elektronen verbleibt, in dem die Elektronen mit entgegengesetztem Spin in ungerader Zahl vorhanden sind¹⁾. Zur Stabilisierung dieser Anordnung muß nach Schmidt nun Weiter-substitution an diesem *p*-Elektron mit „überzähligem“ Spin eintreten, ohne Rücksicht auf polare Erscheinungen.

Die zweite Richtung leitet ihre Vorstellungen her aus Arbeiten von D. Vorländer²⁾; am klarsten ist diese Elektronentheorie der organischen Reaktionen von R. Robinson³⁾ entwickelt worden. Sie geht davon aus, daß das Zustandekommen der Substitution seine Ursache in besonderen, ionoiden Zuständen beider Reaktionspartner hat, die in der Neigung zur Aufnahme und Abgabe von Elektronen bestehen.

Der eine von uns hat bereits mehrfach auf die Unhaltbarkeit der Schmidtschen Vorstellungen hingewiesen⁴⁾. Auf Grund unserer Versuche kamen wir vielmehr schon vor langem zur Überzeugung, daß es sich bei diesen Erscheinungen um polare Abläufe handeln muß⁵⁾.

Nach Schmidt wird die Weiter-substitution bestimmt durch ein *p*-Elektron mit überzähligem Spin, oder nach älterer Bezeichnungsweise würde die Formulierung lauten: an dieser Stelle befindet sich der Sitz der „Affinität“. Nun ist bekanntlich der Affinitätsbegriff im alten Sinne, nämlich daß es sich dabei um eine allgemeine Eigenschaft von Atomen oder Molekülen, oder natürlich auch bestimmter Stellungen von Molekülen handelt, durchaus unhaltbar. Damit sollten auch alle Operationen mit Rest-Affinitäten oder ähnlichen Begriffen verschwinden. Wir kennen heute so viele Fälle „spezifischer Affinität“, daß es vorteilhaft ist, den Affinitätsbegriff überhaupt fallen zu lassen oder genauer zu umreißen. Die Schmidtsche Theorie aber bedeutet nun nicht weniger als ein Wiederaufleben der alten Affinität in elektronischem Gewande und wäre schon deshalb abzulehnen.

Immerhin genügt eine solche theoretische Ablehnung nicht, wenn nicht überzeugende Tatsachen die Möglichkeit einer besseren Formulierung zulassen. Auf Grund spekulativer, womöglich rein mathematischer Überlegungen werden solche Tatsachen nicht beizubringen sein, sondern nur

¹⁾ B. 67, 1870 [1934].

²⁾ B. 52, 263 [1919].

³⁾ Versuch einer Elektronentheorie organ.-chem. Reaktionen, Stuttgart 1932.

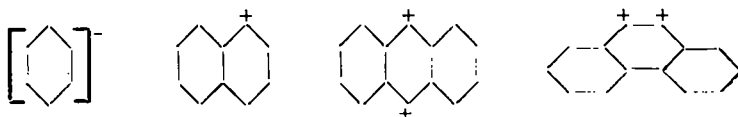
⁴⁾ K. Lauer, Journ. prakt. Chem. [2] 142, 243 [1935], 148, 127 [1935].

⁵⁾ K. Lauer, Journ. prakt. Chem. [2] 137, 161 [1933].

durch den Versuch. In der vorhergehenden Mitteilung war nun auf Grund von spektroskopischen Messungen die Meinung vertreten worden, daß sich das Benzolmolekül grundsätzlich von den kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen unterscheidet. Dieser Unterschied wurde dahingehend dargelegt, daß in den kondensierten Kohlenwasserstoffen bestimmte, und zwar die „reaktionsfähigen“ Stellungen positiv oder nach Robinson „kationoid“ polar sind⁶⁾. Dann muß für die Stelle der Reaktionsfähigkeit im Benzol die entgegengesetzte, d. h. „anionioide“ Polarität angenommen werden.

Betont sei ausdrücklich und wiederholt, daß es sich bei diesen polaren Formeln der Kohlenwasserstoffe um „dynamische“ Formeln handelt und polare Stellen im Molekül weder radikalische noch sonstige „Diyl-Zustände“ darstellen, sondern Stellen, an denen Neigung zur Elektronen-Abgabe oder -Aufnahme vorherrscht.

Aus dieser Vorstellung ergeben sich, wenn man die kationoide Natur einer Stellung mit + und die anionioide mit — bezeichnet, für die aromatischen Kohlenwasserstoffe die folgenden, dynamischen Grenzformeln:



Wir gingen nun von der Annahme aus, daß sich die Richtigkeit dieser Formulierungen einwandfrei beweisen lassen muß. Nach unseren Vorstellungen verläuft die normale Substitution in der folgenden Weise⁴⁾: $R^{\cdot}H^+ + HO^{\cdot}.SO_3H^+ \rightarrow R.SO_3H + H_2O$, oder auf die Chlorierung angewendet: $R^{\cdot}H^+ + Cl^{\cdot}.Cl^- \rightarrow R.Cl + HCl$. Demnach wäre der kationoide Teil des Chlormoleküls der substituierende, der anionoide Teil der, der mit dem Wasserstoff den Chlorwasserstoff bildet.

Daß das Chlormolekül in polaren Lösungsmitteln als Dipol-Molekül vorliegt, ist nach unseren Beobachtungen an Lösungen und bei der großen Polarisierbarkeit und Solvatisierbarkeit des Chlormoleküls kaum zweifelhaft. Nach dem Vorstehenden würde also das Benzol durch kationoides Chlor, die anderen Kohlenwasserstoffe durch anionoides Chlor substituiert. Durch Veränderung des Dipol-Momentes der Chlormoleküle konnte daher weder beim Benzol noch bei den übrigen Kohlenwasserstoffen eine grundsätzliche Veränderung des Reaktionsverlaufes zu erwarten sein, da sich das Moment ja gleichmäßig auf beide Chloratome bezieht.

Um so sicherer war eine Entscheidung zu erwarten, wenn es gelang, das Chlormolekül so an ein anderes Molekül anzulagern, daß immer nur das anionoide oder kationoide Chloratom für die Bindung verantwortlich ist. Dieses Ziel zu erreichen, schien nach unseren Kenntnissen möglich; die gewünschte Form dieser Anlagerung war die Molekülverbindung von Chlor mit Chlorwasserstoff oder Chloriden: $(HCl) \cdot Cl_2$. Wir konnten für das Brom in Lösungen von Bromwasserstoff neuerdings zeigen, daß auch in organischen Lösungsmitteln Polybromide vorliegen. Gleichartige Polychloride sind nicht bekannt, trotzdem auch die Löslichkeit von Chlor in Lösungen des Chlorwasserstoffs größer ist als in Wasser, und diese Auflösung mit einer

⁶⁾ K. Lauer, VII. Mitteil. B. 69, 986 [1936].

abnormen Wärmetönung verläuft⁷⁾. Diese erhöhte Löslichkeit des Chlors muß nun nicht unbedingt infolge einer Polychlorid-Bildung auftreten, sondern kann auch in der Bildung einer Molekülverbindung ihre Ursache haben. Da die Polybromide nicht bromierend wirken, wäre dasselbe auch für die sicherlich nicht wesentlich reaktionsfähigeren Polychloride anzunehmen, so daß sich aus der Chlorierbarkeit in Gegenwart von Chlorwasserstoff ergibt, daß eine Molekülverbindung vorliegt und nicht ein Polychlorid.

Der Chlorwasserstoff besitzt in hohem Maße die Eignung, mit Metallsalzen, sich selbst, Aminen usw. zu Molekülverbindungen zusammen zu treten. Hierbei ist als Stelle der Bindung für die Metalle der Salze das Chloratom erkannt worden, während sich Ammoniak und Amine an den Wasserstoff binden⁸⁾. Wir nahmen an, daß sich auch im Falle der Auflösung von Chlor in Essigsäure, die Chlorwasserstoff enthält, eine Molekülverbindung bildet, wobei allerdings offen bleibt, ob dabei das kationoide oder das anionoide Chloratom für die Bindung verantwortlich sein wird. Immerhin durfte vermutet werden, daß das Chloratom des Chlorwasserstoffs die Bindung vermittelt, so daß das kationoide Chloratom des Chlormoleküls das Bindungszentrum bildet, während für die Chlorierung das anionoide Chloratom in Frage kommt.

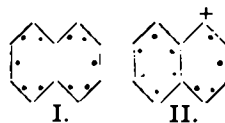
Auf Grund dieser Überlegungen ergab sich die Annahme, daß die Chlorierung des Benzols, die an anionoiden Stellen des Moleküls erfolgen soll, durch Gegenwart von Chlorwasserstoff gehemmt werden muß, während im Gegensatz hierzu die Chlorierung von Naphthalin, Phenanthren und Anthracen beschleunigt werden sollte. Diese unsere Annahme hat sich nun durchaus als richtig erwiesen.

Die Chlorierung des Benzols in essigsaurer Lösung wird durch Chlorwasserstoff und Chloride stark gehemmt, die Chlorierung der kondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffe stark beschleunigt. Diese Erscheinungen sind mit Änderungen der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der betreffenden Umsetzungen verbunden.

Damit ist unseres Wissens zum ersten Male der eindeutige Beweis erbracht worden, daß auch die Substitution der Kohlenwasserstoffe ionoid erfolgt.

Es ist weiter damit bewiesen, daß unsere Formulierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe richtig ist, womit sich die Frage nach der einen oder anderen Form des Naphthalins wohl entgültig erledigt. Man kann für die aromatischen Kohlenwasserstoffe keine einfache Formel aufstellen, aus der alle chemischen und physikalischen Erscheinungen abzulesen wären. Man muß vielmehr auch für sie die Arndtsche Zwischenstufentheorie zur Anwendung bringen⁹⁾. Die beiden Grenzstufen sind dann einmal das symmetrische, energetisch ausgeglichene Molekül und das polare Molekül (für das Naphthalin z. B. I und II).

Zwischen diesen Grenzformeln liegen die Formulierungen, nach denen die Reaktionen verlaufen. Sie verwandeln sich ineinander durch Einflüsse



⁷⁾ Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences **91**, 191 [1880].

⁸⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. (Stuttgart 1927), S. 15.

⁹⁾ Zusammenfass. s.: Ztschr. physikal. Chem. (B) **81**, 125 [1936].

des Lösungsmittels, der Konzentration, der Temperatur, der Reaktionsteilnehmer usw.

Besondere Beachtung beansprucht hierbei das Benzol, das an sich die Neigung zu haben scheint, nur anionische Stellen auszubilden. Wir können gerade das Benzolmolekül vorläufig noch nicht befriedigend erklären, haben die Bearbeitung aber in Angriff genommen.

Beschreibung der Versuche.

Die Chlorierung wurde in 99-proz. Essigsäure ausgeführt. Es hatte sich gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich empfindlich ist gegen Wasser im Reaktionsgemisch, und daß beim Arbeiten in wasserfreier Essigsäure die erhaltenen Werte nicht gut übereinstimmen. Wir haben daher in dieser etwas verdünnten Essigsäure gearbeitet, in der ohne größere Schwierigkeiten übereinstimmende Werte erhalten wurden.

Die Versuche wurden in geschwärzten Glasgefäßen im Thermostaten ausgeführt. Die Analyse der Reaktionsabläufe erfolgte durch Eingießen in Jodkalium-Lösung und Titrieren des abgeschiedenen Jods. Die Ergebnisse wurden durch Parallelversuche überprüft. Unter den angewendeten Bedingungen wird die Essigsäure durch Chlor während der Dauer der Versuche nicht angegriffen.

Alle untersuchten Kohlenwasserstoffe zeigten deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsfähigkeit. Auch hier konnte also wieder die Assoziation der Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Am Umschlag der Konzentrationsabhängigkeit bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen konnte weiter gezeigt werden, daß nicht das Halogen, sondern die Kohlenwasserstoffe für diese Erscheinung verantwortlich sind¹⁰⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Benzols nimmt mit steigender Konzentration ab, die des Naphthalins und Phenanthrens zu. Bei genügender Verdünnung (0.03-n. Lösungen) ist diese Konzentrationsabhängigkeit nicht mehr zu beobachten; bei dieser Verdünnung sind bei den Versuchstemperaturen alle Kohlenwasserstoffe molekular gelöst und Schwarm-Bildung erfolgt nicht.

In der Tabelle sind die wichtigsten unserer Messungen zusammengestellt, gleichzeitig sind die aus den Geschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungswärmen in cal und die Aktionskonstanten α wiedergegeben. Die Chlorierung des Anthracens verläuft so rasch, daß eine Messung der Geschwindigkeit nicht möglich ist. Trotzdem glauben wir auf Grund der übrigen Ergebnisse schließen zu dürfen, daß auch für das Anthracen unsere Vorstellungen gelten, zumal gerade beim Anthracen der Verlauf der Sulfurierung zeigt, daß die 9.10-Stellungen kationoide Natur sind.

Bei genauer Betrachtung der erhaltenen Werte erkennt man zuerst die starke Zunahme der Reaktionsfähigkeit des Naphthalins gegenüber dem Benzol. Noch rascher wird das Phenanthren und schließlich das Anthracen chloriert. Man erkennt jedoch weiter am Gang der Aktivierungsenergien die grundsätzlichen Verschiedenheiten der Reaktionen. Die Aktivierungswärme der Benzolchlorierung ist verhältnismäßig klein, steigt beim Naphthalin auf nahezu das Doppelte, um schließlich beim Phenanthren wieder klein zu werden. Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit vom Benzol zum Naphthalin hat also eine durchaus andere Ursache, als die Steigerung vom Naphthalin

¹⁰⁾ B. 69, 978 [1936].

Tabelle 1.

	Konz. Mol/l	K/Temp.	K/Temp.	q	α
Benzol	0.0315	0.00105 (18°)	0.00251 (30°)	12 800	4.0×10^6
Benzol-HCl	0.0315	0.00057 (18°)	0.00150 (30°)	14 300	2.7×10^7
Naphthalin	0.0127	3.47 (16°)	23.0 (30°)	23 600	2.0×10^{18}
Naphthalin	0.0320	3.00 (15°)	8.54 (22.5°)	23 450	1.7×10^{18}
Naphthalin-HCl	0.0318	5.55 (15°)	10.48 (25°)	10 950	5.3×10^6
Naphthalin-NaCl ..	0.0317	4.24 (15°)	8.25 (25°)	11 400	1.7×10^9
Phenanthren	0.0320	21.6 (15°)	36.2 (25°)	8 850	1.9×10^9
Phenanthren-HCl ..	0.0320	43.9 (15°)	63.0 (25°)	6 200	5.6×10^6
Diphenyl	0.0320	0.0255 (15°)	0.0472 (22°)	15 000	5.1×10^9
Diphenyl-HCl	0.0320	0.0556 (15°)	0.0924 (22°)	12 450	1.4×10^6
Toluol	0.0320	0.0248 (15°)	0.0513 (25°)	12 450	6.1×10^7
Toluol-HCl	0.0320	0.0443 (15°)	0.0932 (25°)	12 600	1.4×10^6
Tetralin	0.0310	0.467 (15°)	0.950 (25°)	12 050	5.7×10^6
Tetralin-HCl	0.0310	0.986 (15°)	1.799 (25°)	10 300	5.7×10^7

zum Phenanthren und wohl auch Anthracen. Diese Ursache kann nur der Sprung von anionoider zu kationoider Reaktionsfähigkeit im ersten Falle sein, eine Änderung der kationoiden Reaktionsfähigkeit in quantitativer Hinsicht im letzteren Falle.

Wir haben anschließend an diese Messungen auch die Chlorierung einiger anderer Kohlenwasserstoffe untersucht, die einen Übergang zu den substituierten Benzolen bilden. Das Toluol und das Diphenyl sind die beiden einfachsten Alkyl- bzw. Arylbenzole. Beide zeigen Beschleunigung der Chlorierung in Gegenwart von Chlorwasserstoff, also kationoide Reaktionsfähigkeit. Die beiden Kohlenwasserstoffe zeigen Zunahme der Reaktionsfähigkeit mit steigender Konzentration, verhalten sich also auch hierin entgegengesetzt wie das Benzol. Es erfolgt daher die Schwarm-Bildung oder Assoziation an den Substituenten, während gleichzeitig die Polarität des Phenylrestes verstärkt wird. Wir sind vor Abschluß der begonnenen Untersuchung an substituierten Benzolen nicht in der Lage, eine befriedigende und schlüssige Erklärung für die kationoide Reaktionsfähigkeit der beiden Kohlenwasserstoffe zu geben. Immerhin aber sei außer der bloßen Wiedergabe der Versuchsergebnisse auf die Tatsache hingewiesen, daß die Aktivierungswärme der Chlorierung des Toluols mit und ohne Chlorwasserstoff denselben Gang wie die entsprechenden Werte der Benzolchlorierung zeigt, so daß wir den Eindruck haben, als handle es sich hier um einen infolge der geringen Wirkung des Substituenten möglichen Wechsel im ionoiden Charakter des Gesamtmoleküls. Darüber aber können erst die Versuche Aufschluß geben, die auch das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren berücksichtigen.

Auch das Tetrahydro-naphthalin schließt sich in seinem Verhalten ganz den kondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen an. Es zeigt kationoide Reaktionsfähigkeit.