

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

VIII. Mitteilung:

Zur Auffassung der Substitution aromatischer Verbindungen als polare Erscheinung oder als homopolarer Kopplungseffekt

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 10. April 1935)

In den letzten Jahren ist die Frage nach den inneren Ursachen der Erscheinungen, die bei der Substitution aromatischer Verbindungen empirisch ermittelt wurden, vielfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen geworden und hat zur Aufstellung einer Reihe Hypothesen geführt (1).

Derzeit stehen sich zwei moderne Anschauungen gegenüber, von denen die eine, hauptsächlich vertreten durch R. Robinson (2) den Ablauf chemischer Reaktionen als bedingt ansieht von induktiven und elektromeren Effekten, die bei der Anwesenheit ionoider (kationoider und anionoider) Reagentien zu bestimmt gerichteter Substitution führen. Kurz gesprochen handelt es sich um eine Theorie der elektropolaren Gegensätze.

Die zweite Auffassung, die O. Schmidt entwickelte (3), lehnt das Auftreten derartiger Polaritäten und diese als Ursache des Reaktionsverlaufes ab. Dieser wird vielmehr bestimmt durch den besonderen aromatischen Zustand mit sechs gekoppelten B-Elektronen. Demnach werden die Substitutionsverhältnisse bestimmt durch die Symmetrieverhältnisse des B-Elektronenringes bzw. durch Einzelelektronen mit nicht abgesättigtem Spin.

Der grundsätzliche Unterschied der beiden Auffassungen besteht demnach darin, daß nach der ersten für das Zustande-

kommen der Substitution ionoide Zustände verantwortlich sind. Nach der zweiten Auffassung ist entscheidend die Anwesenheit von aromatischen B-Elektronen mit ungekoppeltem Spin.

Die Theorie von O. Schmidt führt als halbquantitative Methode zu brauchbaren Ergebnissen bei der Bestimmung der inneren Energieverhältnisse bei aromatischen Verbindungen.

Die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen von R. Robinson läßt quantitative bzw. halbquantitative Aussagen nicht zu, bzw. ist gezwungen, die tatsächlichen Verhältnisse als Resultierende mehrerer Effekte zu erklären.

Erscheint sonach die Schmidtsche Theorie theoretisch besser begründet als die Robinsonsche, so muß dennoch auf die Schwierigkeiten hingewiesen werden, die sich bei der Anwendung der Schmidtschen Theorie zur Erklärung der Substitutionserscheinungen bei aromatischen Verbindungen, für die sie ja geradezu bestimmt sein sollte, ergeben.

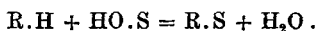
Es scheint daher notwendig, die beiden Theorien genauestens auf ihre Brauchbarkeit zu überprüfen, wobei von vornherein weder für die eine, noch für die andere Stellung genommen wird.

Er gibt eine ganze Reihe von Erscheinungen, die durch die Theorie eine Erklärung finden müssen, so daß es sich empfiehlt, die Besprechung an Hand größerer Gruppierungen systematisch vorzunehmen.

Daß ich mich hier auf die Besprechung der aromatischen Substitution beschränke, hat seinen Grund darin, daß Schmidt seine Anschauungen ausdrücklich nur auf das aromatische Molekül beschränkt.

A. Die Substitutionserscheinungen in der aromatischen Reihe

Das allgemeine Schema für den Verlauf der Sulfurierung und Nitrierung wird dargestellt durch die Gleichung:



In beiden Fällen erfolgt also Substitution eines Wasserstoffatoms durch den Rest der Säure, der nach Abzug eines Hydroxyls, das mit dem Wasserstoff Wasser bildet, verbleibt. Es sind dies die beiden Substituenten NO_2 und SO_3H .

Die Besprechung der Chlorierung wird hier bewußt unterlassen, weil diese Substitution fast immer unter abnormalen Bedingungen, nämlich in Gegenwart eines Katalysators, verläuft.

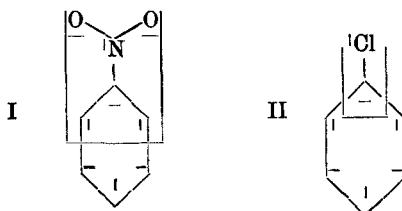
Der Verlauf der Sulfurierung und Nitrierung in dieser allgemeinen Form ist nach beiden Theorien ohne weiteres erklärbar. Ebenso lassen beide Theorien verstehen, warum die einzelnen Substituenten nach meta- bzw. nach o, p-Stellungen dirigieren. Die Verhältnisse liegen jedoch viel komplizierter und sind durch die Substitutionsregeln, die höchstens als Faustregeln gelten können, nur sehr oberflächlich wiedergegeben. Bereits früher(4) habe ich darauf hingewiesen, daß sogar die Sulfurierung und die Nitrierung grundsätzlich verschieden zu verlaufen scheinen, daß daher ein grundlegendes Neustudium dieser Erscheinungen notwendig ist. In der folgenden Abhandlung(5) wird darüber berichtet werden. Hier aber kann festgestellt werden, daß im allgemeinen nur die Sulfogruppe bei ihrem Eintritt den Substitutionsregeln gehorcht. Die Nitrierung hingegen wird weitgehend bestimmt durch die Selbstdirektion der Nitrogruppe(6).

Es ist fraglos, daß eine derartige Selbstorientierung nur verständlich wird durch den besonderen Charakter der einzelnen Stellungen des aromatischen Moleküls. Denn selbst wenn die Nitrogruppe diese auswählende Neigung hätte, wäre es unverständlich, weshalb sie nicht immer auftritt. Dies bedeutet aber, daß die einzelnen Stellungen des aromatischen Moleküls sich grundsätzlich verschieden verhalten können, wofür wohl die Theorie der elektrischen Gegensätze, nicht aber die Anschauungen Schmidts eine Erklärung ermöglichen.

Es muß hier auf Einzelheiten verzichtet werden, die aus der nachfolgenden Arbeit zu ersehen sind. Hier sei nur betont, daß nach Schmidt im Molekül des Nitrobenzols die Verhältnisse nach I wiedergegeben werden, daß also lediglich in 3- bzw. 5-Stellung eine Weitersubstitution möglich ist, weil nur dort ein unstabiles, d. h. nicht abgesättigtes B-Elektron vorhanden ist. Daß trotzdem nicht ausschließlich meta-Substitution erfolgt, erklärt Schmidt durch die räumliche Lage der Sauerstoffe im bereits eingetretenen Substituenten. Weshalb aber erfolgt die normale Substitution dann fast ausschließlich in ortho-

Stellung zum hemmenden Substituenten? Warum aber erfolgt sie vor allem bei den o-disubstituierten Benzolen mit gleichen Substituenten ausschließlich oder weitgehend in der 3-Stellung, die Sulfurierung dagegen in der 4-Stellung?

Des weiteren kann die Schmidtsche Theorie keine Erklärung geben für die Oxydationswirkung der Schwefelsäure bzw. des Schwefeltrioxyds an bestimmten Stellen des Moleküls, die zu Schwefligsäureestern von Phenolen führt (7).



Die Ergebnisse des eingehenden Studiums der Sulfurierung und Nitrierung aromatischer Verbindungen, selbst der einfachen Monosubstitutionsprodukte des Benzols, zeigen, wie behutsam man bei der Auswertung der bis heute vorliegenden Tatsachen vorgehen muß. Das Versuchsmaterial ist meist für die Aufstellung von Gesetzen und Theorien zu ungenau und wurde auch meist nicht für diesen Zweck gesammelt. Zur Klärung dieser Fragen ist daher vorerst die Schaffung genügender experimenteller Unterlagen, vor allem reaktionskinetischer Daten, notwendig, weshalb ich das genaue reaktionskinetische Studium der einfachen Substitutionsreaktionen in meinem Institut aufgenommen habe und hoffe, bald exakte Messungen zur Verfügung zu haben.

B. Anionoide Substitution

Es ist eine ganze Reihe von Reaktionen bekannt, die als Substitution angesehen werden müssen, und bei denen der Eintritt der Substituenten entgegen den Regeln erfolgt. Es sei hier nur erwähnt: die Umsetzung von Hydroxylamin mit m-Dinitrobenzol unter Bildung des 2,4-Dinitranilins und des Dinitro-m-phenylendiamins (8); die Bildung von o-Nitrophenol aus Nitrobenzol mittels Alkali (9) die Amidierung des Pyridins durch Natriumamid (10) und die Entstehung von p-Nitrophenylcarbazol (11).

Hierher gehört weiter die in der folgenden Abhandlung besprochene Oxydation mittels Schwefeltrioxyd.

In allen diesen Fällen erfolgt Substitution in Stellungen, die nach der Schmidtschen Theorie nicht reaktiv sein sollten. Alle diese Reaktionen aber läßt die Theorie der polaren Gegensätze ohne Schwierigkeit verständlich erscheinen.

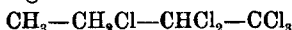
C. Die Weitersubstitution

quartärnärer Ammoniumsalze und des Benzotrchlorids

O. Schmidt weist selbst auf die Schwierigkeit einer Erklärung indirekt hin, wo er die Weitersubstitution der Phenyltrimethylammoniumsalze behandelt.

Es ist das bleibende Verdienst D. Vorländers (12), diese Versuche ausgeführt zu haben, weil sie für die Klärung vieler Fragen von ausschlaggebender Bedeutung sind. Es ist überhaupt bedauerlich, daß die Vorländerschen Anschauungen zu wenig durch Bearbeitung von verschiedenen Seiten zum Ausgangspunkt einer Weiterentwicklung unserer Vorstellungen über die Substitution aromatischer Verbindungen in Deutschland gemacht wurden. Stellen sie doch im ungünstigsten Falle eine Grundlage dar, von der aus sich neue Gesichtspunkte zur Behandlung des Substitutionsproblems hätten gewinnen lassen.

In einer folgenden Abhandlung wird über die Versuche zur Sulfurierung des Benzalchlorids und des Benzotrchlorids berichtet werden. Hierbei erhält man im ersten Falle ein Gemisch von ortho-, meta- und para-Sulfosäure, im letzteren ausschließlich die m-Sulfosäure. Da die Sulfurierung in weit höherem Maße geeignet ist, die Direktionswirkung einer Gruppe festzustellen, ist auch hier eine Bestätigung des Überganges der Direktionswirkung in der Reihe:



möglich gewesen. Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist mit Hilfe der Schmidtschen Anschauungen für das Benzotrchlorid möglich, da dieselben Überlegungen gelten können, wie bei der Behandlung der Ammoniumsalze.

Hingegen ergeben sich Schwierigkeiten bei der Behandlung des Benzalchlorids und Benzylchlorids. Auch in diesen beiden Fällen kann eine Kopplung der B-Elektronen des aromatischen Ringes mit denen der Halogene erfolgen. Doch entstehen in

beiden Fällen bei der Nitrierung, und beim Benzalchlorid auch bei der Sulfurierung, ebenso übrigens beim Toluol, alle drei möglichen Isomeren. Nach Formel I und II aber könnte sie zwar in o, p-Stellung oder in m-Stellung erfolgen, nicht aber in allen drei Stellungen zugleich.

Auch in diesem Falle genügen die Vorstellungen der Theorie des polaren Reaktionsverlaufes, wenn man erkennt, daß Methyl, CH_2Cl und CHCl_2 nur schwach polarisierende Substituenten darstellen. In diesen Fällen ist dann eben auch die Polarisierung der einzelnen Stellungen des Moleküls nur gering und Einwirkungen durch den neu eintretenden Substituenten weitgehend zugänglich. Man kann in diesen Fällen dann tatsächlich von einer „Selbstdirektion der Substituenten“ sprechen, die aber nicht nur für die Nitrogruppe als eine Ausnahme auftritt, sondern auch für die Sulfogruppe gilt.

Man erkennt auch, daß der quantitative Verlauf der Weitersubstitution dieser Verbindungen (Tab. 1, S. 250) sich gut verstehen läßt.

D. Einteilung der Substituenten

Die von O. Schmidt angenommene Einteilung der Substituenten in gesättigte und ungesättigte, weiter in indirekt und direkt eintretende ist nur sehr allgemein gültig und sollte nicht anerkannt werden. Die Gründe hierfür seien kurz zusammengefaßt.

Die gesättigten Substituenten gehorchen der Regel nur teilweise, so die Halogene. Nicht oder nur mit großen Einschränkungen gehorchen ihr CH_3 , CH_2Cl , CHCl_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, CCl_3 .

Zu den gesättigten Substituenten gehören auch OH , NH_2 , NHR , bei denen die Substitution über eine Vorsubstitution im Substituenten erfolgen soll. Hierzu ist zu sagen, daß die hierfür vorliegenden Beweise nicht stichhaltig sind, da auch das Auftreten solcher Zwischenprodukte noch kein Beweis für den tatsächlichen Verlauf der Substitution ist. Es soll die Möglichkeit dieses Reaktionsverlaufes nicht geleugnet werden, ebenso aber kann das Gegenteil nur angenommen werden. Jedenfalls scheint eine solche Möglichkeit nicht genügend zur Aufstellung eines Schemas.

Auch in der Reihe der ungesättigten Substituenten zeigen sich Unstimmigkeiten, da $C=C$ nach o,p-Stellungen dirigiert, statt nach meta. Es ließen sich noch weitere Beispiele anführen, die zeigen, daß dieses Einteilungsschema absolut unzuverlässig ist und außerdem jeder Erklärungsmöglichkeit für die Ursachen der Wirkungen Widerstand leistet.

Alle diese Schwierigkeiten schwinden sofort, sobald man die von D. Vorländer zuerst vertretene Auffassung, mit gewissen Ergänzungen, wie sie von R. Robinson gemacht wurden, zur Einteilung der Substituenten heranzieht (1). Selbst wenn hierdurch eine Umstellung der Bezeichnungsweise positiv und negativ notwendig wäre, würde sie sich vertreten lassen durch die didaktischen Vorteile, die ihre Ableitung aus polaren Vorstellungen bietet. Dies ist bei Verwendung der Ausdrücke anionoid und kationoid aber gar nicht notwendig.

Jedenfalls erscheint es notwendig, die Frage nach der Bezeichnung der Substituenten in bezug auf ihre Direktionswirkung endlich einheitlich zu klären, wobei wohl die von O. Schmidt benutzte, veraltete und seinerzeit empirisch ermittelte Bezeichnungsweise nicht mehr in Frage kommen wird.

E. Zusammenfassung

Die von O. Schmidt entwickelten Anschauungen über die Ursache der dirigierenden Wirkungen bei der aromatischen Substitution sind in der derzeitigen Form nicht geeignet, die Tatsachen befriedigend zu erklären.

Die von verschiedener Seite entwickelte, von R. Robinson zusammengefaßte Ionentheorie organisch-chemischer Reaktionen läßt eine Erklärung der aromatischen Substitutionserscheinungen zu.

F. Kritische Bemerkungen

Die Ursache für das Versagen der Schmidtschen Anschauungen ist, daß sie die Grundlage der Theorie, die statischen Verhältnisse des aromatischen Moleküls, auch auf die Dynamik der Reaktionsabläufe anzuwenden sucht. Die Richtigkeit der Berechnungen bzw. deren gute Übereinstimmung mit dem Versuch bei der Behandlung der Kohlenwasserstoffe läßt die Anschauungen Schmidts als wertvollen Beitrag zum aro-

matischen Problem erscheinen. Das Versagen bei der Bestimmung des Reaktionsverlaufes zeigt aber, daß das aromatische Molekül bei Reaktionen aus seinem stationären Zustand in einen angeregten übergeht, wofür vor allem ja die Tatsache spricht, daß bei verschiedener Substitution ein und desselben aromatischen Körpers die Reaktionsprodukte zwar in den gleichen Stellungen, jedoch in verschiedenen Mengenverhältnissen entstehen (z. B. Tab. 1).

Tabelle 1

Substituent	nitriert			sulfuriert		
	o	p	m	o	p	m
Br	38	62	—	—	100	—
CH ₃	56	41	3	15	80	5
CH ₃ Cl	41	55	4	—	—	—
CHCl ₂	23	43	34	10	60	30
CCl ₃	1	14	75	—	—	100
COOH	18	1	81	—	—	100

Hierher gehört auch der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktionen. Es läßt sich bei der relativ großen Entfernung der Lösungsmittelmoleküle von den Molekülen der Reaktionspartner ein Kupplungseffekt zwischen beiden Molekülarten nicht erwarten. Polare und polarisierende Wirkungen spielen hier sicherlich die Hauptrolle.

Die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen läßt zwar eine Erklärung der Tatsachen zu, besitzt aber den Nachteil, mit hypothetischen Vorstellungen zu arbeiten. Dies ist auch der Grund, weshalb sie präzise oder gar mathematische Voraussagen nicht zuläßt. Sie stellt eine ausgesprochen dynamische Theorie dar, die vorläufig eine gute Erklärungsmöglichkeit bildet.

Eine theoretische Begründung dieser Theorie ist wohl nicht so bald zu erwarten, so lange unsere Kenntnisse vom Atom und Molekül mathematisch kaum faßbar sind. Ihre Vorstellungen vom polaren Ablauf der Reaktionen sind vertretbar, zumal wenn sie Reaktionen zu verstehen gestatten, die ansonsten allen Erfahrungstatsachen widersprechen.

Im ganzen aber muß betont werden, daß es sich eben nur um Theorien und nicht um Gesetze handeln kann und

daher Kritik und Stellungnahme sich im Rahmen experimenteller Erfahrungen halten müssen. Dies zwingt aber dazu, auch im Schrifttum Stellung zu nehmen.

Schrifttum

1. Zusammenfassungen vgl. bei W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig, 1931, vgl. auch 2 u. 3.
2. R. Robinson, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chem. Reaktionen in der Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1932.
3. O. Schmidt, Ber. 67, 1870 (1934).
4. Dies. Journ. [2] 137, 164 (1933).
5. Dies. Journ. [2] 142, 252 (1935).
6. J. Obermiller, dies. Journ. [2] 89, 70 (1914); Ztschr. angew. Chem. 27, 37 (1914).
7. R. E. Schmidt, dies. Journ. [2] 43, 237 (1891).
8. Meisenheimer u. Witte, Ber. 36, 4164 (1903); Meisenheimer u. Patzig, Ber. 39, 2533 (1906).
9. Wohl, Ber. 32, 3486 (1899).
10. Tschitschibabin u. Zeide, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. 46, 1216 (1914).
11. G. u. M. Montmollin, Helv. chim. Acta 6, 94 (1923).
12. Ber. 52, 263 ff. (1919).
13. Vgl. Anm. 2.