

## Substitution, Addition und Abspaltung\*)

Von Prof. Dr. W. HÜCKEL, Breslau, Chemisches Institut der Technischen Hochschule

**S**ubstitution, Addition und Abspaltung, das waren die Vorgänge, die man vor 100 Jahren für die Gewinnung einer systematischen Übersicht über die organischen Verbindungen nutzbar zu machen versuchte. Später stellte sich dann heraus, daß für den gedachten Zweck nur der von *Dumas* geschaffene Begriff der Substitution brauchbar war. Die Vorstellung von der Substitution leitete schließlich zu dem Prinzip der Atomverkettung hinüber, als *Kekulé* sie auf den vierwertigen Kohlenstoff anwandte, und leistete auch weiterhin bei der Strukturermittlung wertvollste Dienste. Additions- und Abspaltungsvorgänge ließen dagegen Verbindungen in Erscheinung treten, die sich nicht ohne weiteres mit dem Substitutionsprinzip am vierwertigen Kohlenstoffatom in Einklang bringen ließen. Sie führten schließlich zu der Vorstellung einer besonderen Bindungsart in den additionsfähigen ungesättigten Verbindungen, die durch Abspaltungsreaktionen aus gesättigten hervorgehen. Diese Bindungsart, die doppelte oder allgemeiner die mehrfache Bindung, war eigentlich ein Fremdling in dem *Kekulé*schen System der organischen Chemie, das sich auf das Prinzip der Atomverkettung und die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gründet. Als fremdartig wird auch heute noch die Vorstellung von der Doppelbindung zunächst von jedem Anfänger empfunden, der das erstmal davon hört. Das liegt daran, daß die Einführung mehrerer Bindungsarten zwischen miteinander verketteten Atomen so lange etwas Unbefriedigendes haben muß, als man auch nicht entfernt weiß, was die Verkettung bewirkt, d. h. was chemische Bindung eigentlich ist. Die alten Bilder von den verkettenden Häkchen sind zu primitiv, um den forschenden Geist zufriedenzustellen. Heute sind wir glücklicher daran; wir können schon den Anfänger darauf hinweisen, daß diesen mechanischen Bildern doch ein tiefer Sinn innewohnt: Die Häkchen sind Elektronen, der aus zwei Häkchen zusammengesetzte Bindestrich stellt ein Elektronenpaar dar. Die Bindestriche, welche die Atome in den Formeln zusammenhalten, gewinnen damit eine Realität, die ihr Erfinder *Couper* und nach ihm alle Chemiker aus der klassischen Periode der organischen Chemie, die sie verwendeten, nicht ahnten. Heute müssen wir uns aber, wenn wir eine Formel schreiben, vor Augen halten, daß wir mit der Strukturformel nicht nur durch die Stellung der Atom-Symbole die Anordnung von Atomen, sondern auch durch die Bindestriche die Verteilung von Elektronen wiedergeben. Gerade wenn wir in das Wesen der Substitutions-, Additions- und Abspaltungsvorgänge tiefer eindringen wollen, müssen wir auf diese Erkenntnis zurückgehen.

So verschiedenartig auch die Richtungen sind, in denen Substitutionsvorgänge einerseits, Additions- und Abspaltungsvorgänge andererseits der Systematik der organischen Chemie die Wege gewiesen haben, so sollen hier doch alle drei Arten von Vorgängen zusammen beleuchtet werden. Eine Begründung hierfür ergibt sich allein schon daraus, daß diese Vorgänge häufig nebeneinander herlaufen, und man daher vermuten wird, daß sie nicht immer unabhängig voneinander sind. So ist allgemein bekannt, daß man bei dem Versuch, im Äthylchlorid Chlor durch Hydroxyl zu substituieren und Äthylalkohol herzustellen, etwa mit Hilfe von Lauge, auch Äthylen erhält. Substitution und Abspaltung treten hier als Konkurrenzreaktionen nebeneinander in Erscheinung. Umgekehrt kann auch eine Anlagerung an eine mehrfache Bindung von einer nebenher laufenden Substitution begleitet sein, so z. B. schon die Anlagerung von Chlor an Äthylen<sup>1</sup>). Heute sind wir nun, wie im folgenden gezeigt werden soll, schon so weit in die Einzelheiten chemischer Vorgänge eingedrungen, daß wir um die Möglichkeit innerer Zusammenhänge zwischen Sub-

stitution, Addition und Abspaltung wissen. Wir können zwar noch keineswegs überall, aber doch in einer ganzen Anzahl von Fällen überblicken, ob innere Zusammenhänge zwischen den drei Arten von Vorgängen bestehen und wie weit diese gehen.

Wir beginnen mit der Schilderung des **Substitutionsvorganges**. Die wörtliche Auffassung des Begriffs Substitution, der ein „An-die-Stelle-Treten“ bedeutet, war nicht zum wenigsten auch durch die zu Ortsbestimmungen am Benzolkern dienenden Reaktionen nahe gelegt worden. Daß diese Auffassung zu eng ist, zeigte zweifelsfrei die am Ende des 19. Jahrhunderts gemachte Entdeckung der *Waldenschen Umkehrung*: Am vierwertigen gesättigten Kohlenstoffatom braucht ein neu eintretender Substituent nicht die Ecke des Tetraeders zu besetzen, die sein Vorgänger eingenommen hatte. Aber, auch ganz ohne Bezug auf diese Entdeckung, gab es seit der Jahrhundertwende verschiedene Forscher, denen die Vorstellung einer einfachen Stellvertretung beim Substitutionsvorgang zu primitiv erschien. Diese Forscher versuchten deshalb die Substitution in Teilvergängen aufzulösen, sei es, daß sie einen vorhergehenden Zerfall in Radikale annahmen — die radikalste Form einer solchen Hypothese ist die Methylen-theorie von *Nef* —, sei es, daß sie eine Addition der Substitution vorhergehen ließen. Solche Vorstellungen wurden auch zur Erklärung der *Waldenschen Umkehrung* herangezogen. Man vermochte sie aber weder experimentell zu stützen, noch theoretisch einwandfrei zu begründen. Heute weiß man, daß es sowohl Substitutionsvorgänge gibt, die wahre Substitutionen sind, als auch solche, die entweder nach vorhergehendem Zerfall oder nach einem vorhergehenden Additionsvorgang stufenweise erfolgen.

Wir betrachten zunächst Substitutionen am gesättigten vierwertigen Kohlenstoffatom. Vom Chemismus der Reaktion im einzelnen sehen wir zunächst noch ab. Anders als in der klassischen organischen Chemie werten wir jetzt den ein- und austretenden Substituenten nicht nur als Atom oder Atomgruppe, sondern einschließlich der beiden ihn mit dem Kohlenstoffatom verbindenden Elektronen. Bei dieser Betrachtung ist mit drei Möglichkeiten zu rechnen:

1. Der austretende Substituent nimmt die beiden Bindungselektronen mit, er tritt also als Anion aus; der neu eintretende Substituent bringt — ebenfalls als Anion —, die zur Bindung nötigen Elektronen mit. Da er dabei gewissermaßen an den Atomkern des Kohlenstoffs herantritt, wird diese Art der Substitution nach einem Vorschlag von *Ingold*<sup>2)</sup> als eine nucleophile = „kernliebende“ Substitution bezeichnet und mit  $S_N$  abgekürzt.

2. Der austretende Substituent nimmt kein Elektron mit, er tritt als Kation aus; der neu eintretende Substituent findet die nötigen Bindungselektronen vor. Nach *Ingold*<sup>2)</sup> heißt diese Art der Substitution elektrophile Substitution und wird mit  $S_E$  abgekürzt.

3. Der austretende Substituent nimmt eines der beiden Bindungselektronen mit, das andere läßt er da; er tritt also als Atom oder als Radikal aus. Der neue Substituent muß daher ebenfalls als neutrales Atom oder Radikal mit unvollständiger Elektronenschale eintreten. Eine Substitution dieser Art soll radikalartige Substitution heißen und mit  $S_R$  abgekürzt werden.

Jetzt ist weiter der besondere Chemismus der Substitutionsreaktion zu berücksichtigen. Es ist die Frage zu erörtern, ob eine Stufenreaktion vorliegt oder nicht. Für eine Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom kommt als Stufenreaktion nur eine solche in Betracht, bei der die erste Stufe in einer Dissoziation besteht: Beim Typus  $S_N$  bildet sich dabei ein Kation mit positiver Ladung am Kohlenstoff,

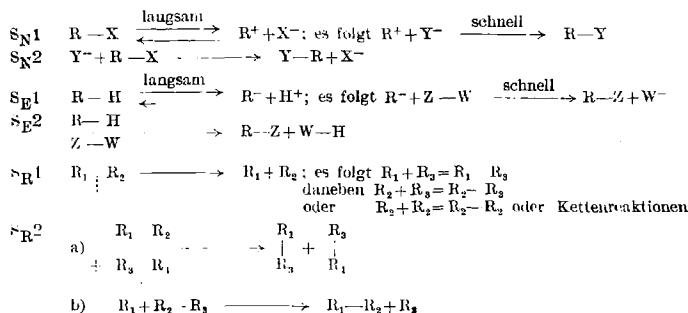
\*) Vorgeschen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg, gehalten zur Vortragsveranstaltung des VDCh in Berlin am 28. Januar 1940.

<sup>1)</sup> Bahr u. Zieler, diese Ztschr. 43, 233 [1930].

<sup>2)</sup> Ursprünglich hat *Ingold* die substituierend wirkenden Reagentien in nucleophile und elektrophile eingeteilt, Chem. Rev. 15, 205 f. [1934]. Später hat er auf der gleichen Grundlage eine Systematik der Substitutionsreaktionen gegeben, der hier im wesentlichen gefolgt ist, E. D. Hughes u. Ch. K. Ingold, J. chem. Soc. London 1935, 246. Vgl. W. Hückel, Österr. Chemiker-Ztg. 42, 123 [1939].

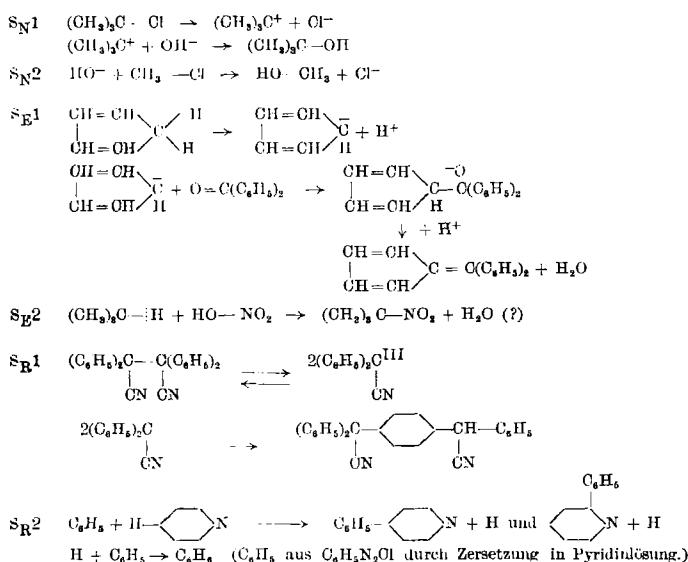
beim Typus  $S_E$  ein Anion mit negativer Ladung am Kohlenstoff, beim Typus  $S_R$  ein Radikal. Diese Dissoziationen werden in den meisten Fällen unter Mitwirkung des Lösungsmittels erfolgen, also pseudomonomolekulare Reaktionen sein, die nach 1. Ordnung verlaufen; mit spontanen, also wahren monomolekularen Dissoziationen wird nur ausnahmsweise zu rechnen sein. Ein Anlagerungsvorgang als Vorstufe der Substitution ist, wie später noch ausgeführt werden wird, beim vierwertigen gesättigten Kohlenstoffatom ausgeschlossen. Der Substitutionsvorgang braucht aber nicht als Stufenreaktion zu verlaufen; es ist auch noch eine wahre, direkte Substitution möglich, bei der die Loslösung des alten Substituenten zwangsläufig mit der Annäherung und schließlichen Bindung des neuen Substituenten gekoppelt ist. Da bei jeder der drei Typen im Prinzip sowohl stufenweiser Verlauf als auch unmittelbare Substitution denkbar ist, ergeben sich insgesamt 6 Typen der Substitution, die mit  $S_N1$ ,  $S_N2$ ;  $S_E1$ ,  $S_E2$ ;  $S_R1$ ,  $S_R2$  abgekürzt und durch folgende Schemata dargestellt werden:

### Typen der Substitution.



Die Entscheidung, welcher Typus der Substitution in einem gegebenen Falle vorliegt, kann nur auf Grund eingehender Versuche erfolgen und ist auch dann nicht immer eindeutig zu treffen, zumal man dabei mit Analogieschlüssen sehr vorsichtig sein muß. Als Beispiel sei die Hydrolyse der Alkylhalogenide genannt, die von *Ingold, Hughes* u. Mitarb. einer sorgfältigen kinetischen Analyse unterzogen worden ist. Die alkalische Hydrolyse der primären Halogenide verläuft nach 2., die der tertiären nach 1. Ordnung; daraus (und auch aus einigen anderen Argumenten) ist zu schließen, daß primäre Halogenide durch Hydroxylion nach dem Typus  $S_N2$ , tertiäre nach  $S_N1$  hydrolysiert werden. Der Unterschied im Reaktionsschemismus erklärt nun auch den schon lange bekannten außerordentlichen Unterschied in den Hydrolysegeschwindigkeiten primärer und tertiärer Halogenide. Bei sekundären Halogeniden kann die Substitution von Halogenion durch Hydroxylion nach beiden Substitutionstypen erfolgen.

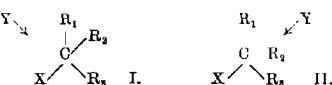
Insgesamt mögen zur Veranschaulichung der oben schematisch wiedergegebenen 6 Typen der Substitution folgende Beispiele ohne weitere Erklärung genügen.



Die scharfe Herausarbeitung der verschiedenen Chemismen der Substitution ermöglicht nun auch ein tiefer gehendes Ver-

ständnis der *Waldenschen* Umkehrung, deren Bearbeitung für mich den Ausgangspunkt zur Beschäftigung mit den hier behandelten Fragen bildete. Verschiedene Bilder, die man zu ihrer Erklärung entworfen hat, aber seinerzeit nicht zu beweisen vermochte, gewinnen heute ein neues Gesicht und können für eingehendere Betrachtungen als Ausgangspunkt dienen. Für eine der oben aufgeführten Typen der Substitution, nämlich für den Substitutionstypus  $S_N2$ , lässt sich nun eine bestimmte Voraussage über den sterischen Verlauf der Substitution machen.

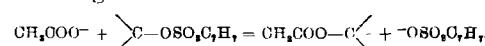
Man geht dabei von Bildern aus, die zuerst *J. Meisenheimer* skizziert hat, und betrachtet mit *J. Gadamer* die Substitution als kontinuierlichen Vorgang: Die Annäherung des neu eintretenden Substituenten Y lockert die Bindung des am Kohlenstoff sitzenden Substituenten X; in dem Maße, wie Y sich nähert, entfernt sich X und löst sich schließlich vom Kohlenstoffatom ganz los, während Y gebunden wird. Die Richtung, aus der sich Y nähert, ist ausschlaggebend für den sterischen Verlauf der Substitution. Kommt Y von der Seite des Kohlenstofftetraeders, an der sich X befindet, bleibt die Konfiguration erhalten; kommt Y von der entgegengesetzten Seite, so tritt *Waldensche Umkehr* ein:



Früher hatte man nun gar keine Anhaltspunkte dafür, welcher von beiden möglichen Vorgängen in einem gegebenen Fall bevorzugt ist. Heute gibt es dafür 2 Hypothesen, die für den Substitutionstypus  $S_N2$  zu dem gleichen Ergebnis führen, nämlich, daß bei einer Substitution der hier geschilderten Art *Waldensche Umkehr* eintreten muß.

Die umfassendere Hypothese ist von *Ch. K. Ingold* u. *E. D. Hughes*<sup>3)</sup> entwickelt worden. Sie berücksichtigt die elektrische Wechselwirkung zwischen ein- und austretendem Substituenten und den nicht am Austausch beteiligten Bindungselektronen der übrigen Substituenten und führt — m. E. allerdings nicht restlos zwingend — zu dem Schluß, daß ganz allgemein bei einer Annäherung des neuen Substituenten Y von der Seite her, auf der X sitzt, mehr Energie aufgewendet werden muß als im entgegengesetzten Fall. Infolgedessen ist ein Verlauf, der dem Bild 2 entspricht, energetisch begünstigt, und alle bimolekularen Substitutionen müßten daher unter *Waldenscher Umkehrung* verlaufen. Die engere Hypothese von *N. Meer* u. *M. Polanyi*<sup>4)</sup> schließt dagegen einen Verlauf, der dem Bild 1 entspricht, lediglich dann aus, wenn eine elektrostatische Abstößung zwischen Y und X besteht, also wenn ein negativ geladener Substituent Y, z. B. Hydroxylion, einen negativen Substituenten, z. B. Chlor ersetzt.

Man erkennt, daß für nucleophile Substitutionen beide Hypothesen den Eintritt *Waldenscher Umkehr* fordern. Eine Entscheidung zwischen beiden Hypothesen ist zurzeit noch nicht möglich, weil alle Substitutionen, über deren sterischen Verlauf unifangreicheres Material vorliegt, durchweg nucleophile Substitutionen sind. Hier hat nun die Prüfung durch das Experiment die Voraussage der Theorie an zahlreichen Beispielen bestätigt. Es sei nur die Reaktion zwischen Toluol-sulfonsäure-estern und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung angeführt, die in allen Fällen unter vollständiger *Waldenscher Umkehrung* verläuft:



Nebenher geht als Reaktion mit dem Lösungsmittel eine Ätherbildung; sie verläuft überwiegend, aber nicht vollständig, unter Umkehrung. Es ist wahrscheinlich, daß sie — wenigstens zu einem nicht unerheblichen Teil — in ihrem Verlauf dem Typus  $S_N1$  entspricht. Außerdem bildet sich, oft in sehr beträchtlicher Menge, ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Erfolgt die Substitution am asymmetrischen Kohlenstoff nach dem Typus  $S_N1$ , so ist eine Voraussage über den sterischen Verlauf nicht ohne weiteres möglich. Zwar ist an der Stelle, wo der abdissozierte Substituent gesessen hatte, eine Lücke frei — wenn diese nicht gerade durch ein Molekül des Lösungsmittels besetzt wird —, aber es ist nicht gesagt, daß der neu eintretende Substituent von der Seite kommen muß, an der sich die Lücke befindet. Kommt er von der andern Seite, so kann er bei seiner Annäherung leicht ein „Umkappen“ der Bindungen der übrigen Substituenten bewirken, da diesem

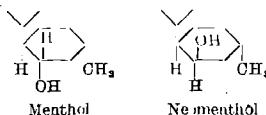
<sup>5)</sup> J. chem. Soc. London 1937, 1256. Trans. Faraday Soc. 34, 202 f. [1938].

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B **19**, 164 [1932]; s. a. **20**, 161 [1933] und A. R. Olson, J. chem. Physics, **1**, 418 [1933].

Umklappen auf der Lückenseite kein Widerstand entgegensteht. Trotz dieser Unsicherheit in der Voraussage haben sich bei der Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure, bei der sicher ein Kation mit einem Elektronensextett am Kohlenstoff als Zwischenstufe auftritt, einige Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen: Amine, die sterisch nicht behindert sind, geben ohne *Waldensche Umkehrung* in guter Ausbeute den konfigurationsgleichen, sterisch ebenfalls nicht behinderten Alkohol, denn die Seite, auf der durch den Austritt von Stickstoff die Lücke gerissen ist, ist hier leicht zugänglich, während die entgegengesetzte Seite durch Substituenten abgeschirmt ist.

Die Bildung eines Kohlenstoffkations als Zwischenstufe bedingt häufig Konkurrenzreaktionen, die neben der Substitution einherlaufen, und zwar Abspaltungsreaktionen, wie u. U. auch Umlagerungen, letzteres z. B. bei der Umsetzung von Bornylamin und Isobornylamin mit salpetriger Säure. Hier tritt der Zusammenhang anderer Reaktionswege mit dem Substitutionsvorgang in Erscheinung; dieser Zusammenhang besteht darin, daß bei einer Zwischenstufe, eben dem Kohlenstoffkation, eine Gabelung der Reaktionswege eintritt, die entweder zum Substitutionsprodukt oder zum Abspaltungsprodukt oder schließlich zu einem Umlagerungsprodukt führt. Der Zusammenhang mit der Abspaltungsreaktion wird später noch behandelt werden.

Die Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom kann also, wie alle Substitutionen am vierwertigen gesättigten Kohlenstoffatom, auf verschiedenen Wegen erfolgen, die u. U. nebeneinander zurückgelegt werden können. Gelingt es nun, das Geschwindigkeitsverhältnis auf diesen Wegen zu regeln, so muß sich gelegentlich durch plannmäßige Beeinflussung der Geschwindigkeiten der Konkurrenzsubstitutionen eine erhebliche Verschiebung der Mengenverhältnisse des konfigurationsgleichen und des spiegelbildlichen Substitutionsproduktes erreichen lassen. Das ist bei der Umsetzung von Menthol mit Phosphorpentachlorid gelungen.



Den Ausgangspunkt bildete die Beobachtung, daß der Drehwert des aus l-Menthol mit  $\text{PCl}_5$  erhaltenen Menthylchlorids stark von der Beschaffenheit des Phosphorpentachlorids abhängig war. l-Menthol ist deswegen ein besonders günstiges Objekt, weil die Konfiguration der beiden diastereomeren Chloride, die aus ihm durch Substitution hervorgehen können, des l-Menthylchlorids und des d-Neomentylchlorids, nicht nur aus dem Drehsinn, sondern auch aus der wesentlich größeren Beständigkeit des l-Menthylchlorids gegenüber Abspaltungsreaktionen, die ebenso für alle Ester des l-Menthols im Gegensatz zu denen des d-Neomenthols besteht, erschlossen werden kann. Ganz reines Phosphorpentachlorid gibt in petrolätherischer oder ätherischer Lösung ein um  $-5^\circ$  drehendes Chlorid; dieses ist jedoch nicht etwa racemisiert, sondern besteht aus annähernd gleichen Teilen l-Menthylchlorid und d-Neomentylchlorid. Aus ihm kann durch Behandlung mit chlorwasserstoffspaltenden Mitteln, z. B. Anilin oder Chinolin, das beständige l-Menthylchlorid erhalten werden. Nicht ganz reines Phosphorpentachlorid gab ein an l-Menthylchlorid reicheres Reaktionsprodukt, das um  $-25^\circ$  drehte. Als eine Verunreinigung des Phosphorpentachlorids, welche auf den sterischen Verlauf von Einfluß sein konnte, kam Eisenchlorid in Frage. Deshalb wurden Eisenchlorid und auch Aluminiumchlorid dem zur Umsetzung gebrachten Phosphorpentachlorid zugesetzt mit dem Erfolg, daß, je höher die Menge des Zusatzes, desto höher die Linksdrehung des erhaltenen Menthylchlorids war. Bei einem molaren Verhältnis  $\text{PCl}_5 : \text{FeCl}_3 = 1 : 1$  wurde sterisch fast einheitliches l-Menthylchlorid,  $\alpha_D = -37,3^\circ$ , erhalten, was einem Gehalt von etwa 90% entspricht.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß Eisen- und Aluminiumchlorid auf die fertigen Chloride selbst unter den Bedingungen, wie sie bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid herrschen, nicht umlagernd wirken.

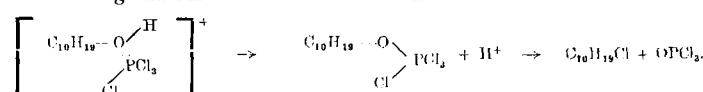
Auch in die entgegengesetzte Richtung ließ sich die Substitution lenken: In Pyridin als Lösungsmittel entsteht ein stark rechtsdrehendes d-Neomentylchlorid,  $\alpha_D = +42,2^\circ$ , allerdings in schlechter Ausbeute, weil die Bildung von Phosphorsäure-ester und sich davon ableitenden Verbindungen überwiegt.

Eine zwanglose Deutung der auf den ersten Blick überraschenden Beobachtungen läßt sich auf folgende Weise geben. Das Phosphorpentachlorid kann, wie man aus anderen Untersuchungen weiß, sowohl im Sinne seiner Formel  $\text{PCl}_5$ , als auch als  $[\text{PCl}_4]^+ \text{Cl}^-$

reagieren. Reaktionen, die einer Spaltung in Ionen bedürfen, werden durch ionisierende Lösungsmittel oder komplexbildende Stoffe befördert. Nun besitzen Pyridin wie Eisen- bzw. Aluminiumchlorid die Fähigkeit zur Komplexbildung, aber aus ganz verschiedenen Gründen: Pyridin lagert sich mit dem einsamen Elektronenpaar seines Stickstoffs in unvollständige Elektronenschalen ein, Eisen- und Aluminiumchlorid dagegen füllen ihre unvollständige Elektronenschale durch Aufnahme eines Elektronenpaares aus einem anderen Stoff auf. Infolgedessen verstärkt das Pyridin beim  $\text{PCl}_5$  die Bildung des Komplexes, der Phosphor als Zentralatom enthält, und läßt das Chlorion ungeschoren:  $[\text{Py}_2\text{PCl}_4]^+ \text{Cl}^-$ ; Eisenchlorid dagegen bindet das Chlorion komplex:  $[\text{PCl}_4]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ . Pyridin schwächt also die Reaktionsfähigkeit des Ions  $\text{PCl}_4^+$  (und ebenso auch des Moleküls  $\text{PCl}_5$ ) ab und läßt die Reaktionsfähigkeit des Chlorions zur Geltung kommen. Ferrichlorid dagegen schaltet das Chlorion als Reagens weitgehend aus, und es bleibt der Komplex  $[\text{PCl}_4]^+$  für die Reaktion mit Menthol zur Verfügung.

Chlorion reagiert nach dem Typus  $\text{S}_{\text{N}}2$  mit dem Menthol; dieser Vorgang ist nach den oben erwähnten Hypothesen und experimentellen Erfahrungen mit vollständiger *Waldenscher Umkehrung* verbunden. Deshalb entsteht in Pyridin d-Neomentylchlorid.

Der Komplex  $[\text{PCl}_4]^+$  (und auch das Molekül  $\text{PCl}_5$ ) reagiert in folgender Weise. Der Sauerstoff des Hydroxyls im Menthol rückt mit einem seiner einsamen Elektronenpaare in die Elektronenschale des Phosphoratoms ein, diese weiter auffüllend:  $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{PCl}_4^+$ ; die C—O-Bindung wird infolge der Bindung des Sauerstoffs an den Phosphor polarisiert, der Rest  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}$  löst sich als Kation ab, um sofort mit einem am Phosphor sitzenden Chlor auszutreten. Die Reaktionsfolge läßt sich durch nachstehende Formeln veranschaulichen:



Das als Zwischenstufe auftretende Kation besitzt hier nur eine ganz kurze Lebensdauer, da es in nächster Nähe das Chlorion findet, mit dem es sich vereinigen kann. Einen Beweis für die vorübergehende Bildung des Kations aus der Umsetzung des Borneols mit Phosphorpentachlorid, die ebenfalls studiert wurde, herzuleiten, würde hier zu weit führen.

Die Erfahrung zeigt, daß die Bildung von Menthylchlorid auf diesem Wege im wesentlichen unter Erhaltung der Konfiguration vor sich geht. Das läßt sich von vornherein nicht vorhersehen, da es für den sterischen Verlauf einer innermolekularen verlaufenden Substitution vom Typus  $\text{S}_{\text{N}}1$ , die hier vorliegt, keine allgemeine Theorie gibt, wie beim Typus  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Wohl läßt sich aber ein Analogieschluß aus einer anderen Reaktion ziehen, bei der das Menthylion als Zwischenstufe auftritt: Die Umsetzung des l-Methylamins mit salpetriger Säure gibt l-Menthol. Das Methylion nimmt also den neuen Substituenten dort auf, wo die Lücke gerissen worden ist, da es auf dieser Seite keinen hindernden Substituenten enthält, während sich auf der anderen Seite die abschirmende Isopropylgruppe befindet.

Die hier skizzierte Reaktionsweise des  $[\text{PCl}_4]^+$ -Ions — der analog auch eine Reaktion des  $\text{PCl}_5$ -Moleküls formuliert werden kann:  $\text{H}^+ : \text{PCl}_5 \rightarrow \text{HCl} + \text{RO} \text{---} \text{PCl}_4 \rightarrow \text{RCI} + \text{OPCl}_3$  — entspricht einer Vorstellung, die *Pfeiffer*<sup>5)</sup> für den Verlauf der Hydrolyse entwickelt und experimentell gestützt hat. Sie ist überall dort am Platze, wo das Zentralatom eine auffüllbare Elektronenschale besitzt und deshalb additionsfähig ist. Da die Hydrolyse eines Chlorids im Endeffekt auf eine Substitution von Chlor durch Hydroxyl hinausläuft, kommen wir hier auf den Zusammenhang zwischen Addition und Substitution, u. zw. in diesem Falle nicht am Kohlenstoff, sondern am Phosphor.

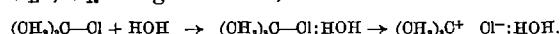
Früher neigte man, die Vorstellung einer unmittelbaren Substitution als unbefriedigend empfindend, vielfach dazu, eine valenzmäßig formulierbare **Addition** als Vorstufe der Substitution anzunehmen. Heute überblickt man, wo eine solche Addition möglich ist, nämlich dort, wo das Atom, an dem letzten Endes die Substitution stattfinden soll, auf Grund der Gestaltung seiner Elektronenschale additionsfähig ist. Die Additionsfähigkeit eines Atoms kann nun auf verschiedene Ursachen beruhen; diese sind:

1. Unvollständige Elektronenschale.
2. Einsame Elektronenpaare.
3. Mehrfache oder aromatische Bindung.

Beim gesättigten vierwertigen Kohlenstoffatom ist das Oktett vollständig, alle vier Elektronenpaare sind durch Bindungen in Anspruch genommen, eine Anlagerung an das

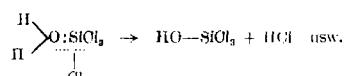
<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4086 [1907].

Kohlenstoffatom ist daher nicht möglich. Aus diesem Grunde erfolgen an ihm Substitutionen so schwierig, entweder als wahre Substitutionen vom Typus  $S_N2$ ,  $S_E2$ ,  $S_R2$  unter Beiseitdrängen der Substituenten, oder durch einen Angriff von außen gegen einen das Kohlenstoffatom einhüllenden Substituenten, der unter Herausbildung des Substitutionstypus  $S_N1$ ,  $S_E1$ ,  $S_R1$  losgelöst wird, z. B.



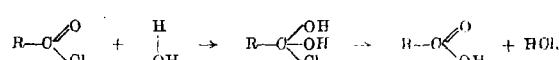
Das durch die Spaltung gewissermaßen freigelegte Kohlenstoffatom ist nun zu Anlagerungen befähigt, die zum Substitutionsprodukt führen, denn es enthält entweder eine unvollständige Elektronenschale (Kation bei  $S_N1$ , Radikal bei  $S_R1$ ) oder ein einsames Elektronenpaar (Anion bei  $S_E1$ ). Besonders schwierig hydrolysierbar ist der Tetrachlorkohlenstoff, weil der Typus  $S_N2$  hier wegen der abstoßenden Wirkung aller vier das Kohlenstoffatom umhüllenden Chloratome unmöglich erscheint, und der Typus  $S_N1$  wegen der vier symmetrisch angeordneten und fest gebundenen Chloratome einen erheblichen Aufwand an Ionisierungsarbeit erfordert.

Das im Gegensatz zu  $CCl_4$  außerordentlich leicht hydrolysierbare Siliciumtetrachlorid verdankt seine Hydrolysierbarkeit der Fähigkeit des zentralen Siliciumatoms, mehr als 8 Elektronen um sich zu versammeln, eine Eigenschaft, die auch die anderen Elemente der 2. Periode besitzen, z. B. in den Verbindungen bzw. Ionen  $PCl_5$ ,  $SP_6$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ . Es kann infolgedessen Wasser anlagern, und das Anlagerungsprodukt zersetzt sich:



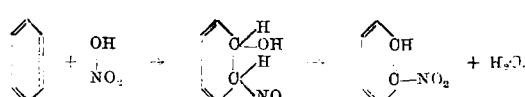
Den Beweis für einen solchen Verlauf der Hydrolyse hat schon vor vielen Jahren Pfeiffer<sup>6)</sup> beim Zinn-tetrachlorid und Zinn-tetrabromid geliefert. Der gleiche Vorgang spielt sich bei der Hydrolyse von  $PCl_5$ ,  $PCl_3$ ,  $BCl_3$ ,  $SOCl_2$  und wahrscheinlich auch von  $SO_2Cl_2$  ab. Bei den schwierig hydrolysierbaren Sulfonsäurechloriden wird sich dagegen die Hydrolyse wohl nach dem Substitutionstypus  $S_N1$  vollziehen.

Eine Sonderstellung nehmen die Carbonsäurechloride ein. Hier beginnt die Hydrolyse auch mit einer Addition, diesmal aber an der Kohlenstoffdoppelbindung:



Für die Chloride ist dieser Verlauf zwar nicht direkt bewiesen. Die Studien über den Verlauf der Esterverseifung, auch unter dem katalytischen Einfluß von  $OH^-$  und  $H^+$ , lassen aber keinen Zweifel darüber, daß die Hydrolyse mit einem Anlagerungsvorgang an die  $C=O$ -Doppelbindung beginnt. Deshalb dürfte auch die Hydrolyse der Carbonsäurechloride keine direkte Substitution von Cl durch OH, sondern ein auf dem entsprechenden Wege wie bei den Estern verlaufender Vorgang sein.

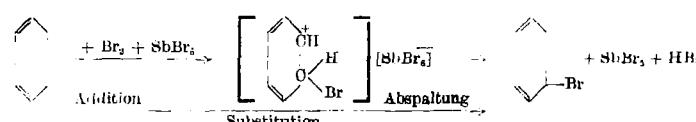
Die Auffassung, daß beim Vorhandensein einer Doppelbindung im Molekül Substitutionsvorgänge durch Additionen eingeleitet werden, ist weit verbreitet und lange Zeit herrschend gewesen. Heute gilt es, sie auf Grund der neuen Erkenntnisse auf das richtige Maß zurückzuführen. Besonders beliebt war die ursprünglich von J. Thiele aufgestellte Hypothese, daß die Substitutionsvorgänge am Benzolkern durch Additionen an die latenten Kekulé-Doppelbindungen eingeleitet werden, die dabei wie eine Doppelbindung an beiden Enden addieren sollten, z. B.:



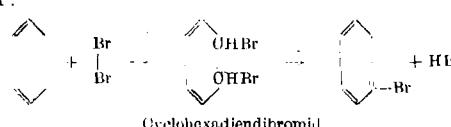
Die Analogien, welche sich bei der Nitrierung und Sulfurierung mit ungesättigten Verbindungen zeigten, und um deren Erforschung sich insbes. H. Wieland bemühte, können nach den neuesten Forschungen von A. Michael<sup>7)</sup> nicht mehr als stichhaltig gelten. Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure wirken danach auf ungesättigte Verbindungen grund-

sätzlich anders ein als auf aromatische Verbindungen. Nach den heutigen Erfahrungen, insbes. der englischen Schule, müssen Nitrierung und Sulfurierung am aromatischen Kern als direkte Substitutionen gelten, die wahrscheinlich nach dem Typus  $S_E2$  verlaufen. Im einzelnen auf das Problem der direkten Substitution am aromatischen Kern sowie auf die Orientierungsregeln einzugehen, liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Anders als bei der Nitrierung und Sulfurierung liegen dagegen die Verhältnisse bei der Reaktion von Friedel-Crafts und bei der Halogenierung ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Hier bleiben die Analogien zwischen ungesättigten und aromatischen Verbindungen bestehen. Jedoch muß die ältere Meinung, die als erste Stufe eine Anlagerung an beide Enden der Doppelbindung unter Bildung einer gesättigten Verbindung vorsah, dahin abgeändert werden, daß nur das eine Ende der Doppelbindung addiert, und aus einem solchen Additionsprodukt durch Abspaltung das schließlich beobachtete Substitutionsprodukt entsteht. Denn nur auf diese Weise läßt sich, wie H. Meerwein, P. Pfeiffer u. R. Wizinger gezeigt haben, die Wirkungsweise des für die Durchführung dieser Reaktionen erforderlichen Überträgers verstehen. Also z. B.



aber nicht:

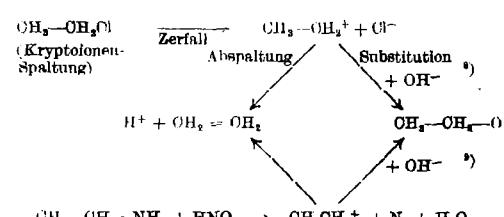


Cyclohexadien dibromid

Vollzieht sich die Reaktion zwischen einer ungesättigten Verbindung und Halogen, so kann sich der Reaktionsweg nach der an einer Seite der Doppelbindung erfolgten Anlagerung gabeln: Entweder addiert sich das zweite Halogenatom an die andere Seite der Doppelbindung, oder es findet die oben für den aromatischen Kern formulierte Abspaltungsreaktion statt, die zum Substitutionsprodukt führt. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten auf beiden Wegen hängt von der Art der an den doppelten Kohlenstoffatomen befindlichen Substituenten ab.

An diesem Beispiel erkennt man deutlich die Art des Zusammenhangs zwischen einer Substitutions-, Additions- und Abspaltungsreaktion. Hier beginnt das Spiel mit einer Addition. Es kann aber auch umgekehrt mit einer Zerfallsreaktion beginnen. Das ist bei den oben bereits kurz gestreiften Abspaltungsreaktionen der Fall, die häufig die Substitutionsvorgänge am gesättigten vierwertigen Kohlenstoffatom begleiten. Der Wunsch, die zunächst im Hinblick auf die Waldensche Umkehrung studierten Reaktionen der Amine mit salpeteriger Säure sowie der Toluolsulfonsäureester in alkoholischer Lösung in ihrer Gesamtheit zu erfassen, führte mich zur Beschäftigung mit diesen Abspaltungsreaktionen.

Diese Abspaltungsreaktionen sind, wie bereits angedeutet, auf eine Veränderung der Kationen mit positiver Ladung am Kohlenstoff zurückzuführen, die als Zwischenstufe bei den Substitutionen vom Typus  $S_N1$  in Erscheinung treten. Bei ihnen kann sich der Reaktionsweg gabeln; entweder lagert sich der neue Substituent an, oder ein Proton spaltet sich ab; z. B.:

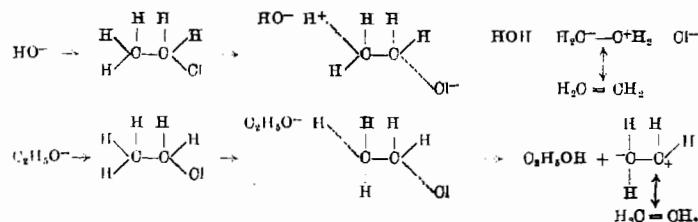


Substitution und Abspaltung erscheinen hier durch die gemeinsame Zwischenstufe des Kations aneinandergekoppelt.

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 87, 285 [1914].

<sup>7)</sup> A. Michael u. G. H. Carlson, J. Amer. chem. Soc. 57, 1288 [1935]; A. Michael u. V. Weiner, ebenda 58, 294 [1936].

Es gibt aber noch andere Abspaltungsreaktionen, die nicht durch einen primären Zerfall eingeleitet werden und nicht mit einem Substitutionsvorgang gekoppelt sind. Genau so wie eine Substitution vom Typus  $S_N2$  und  $S_E2$  kann auch eine Abspaltungsreaktion ein kontinuierlicher Vorgang sein. Die Loslösung eines Protons und eines Anions von benachbarten Kohlenstoffatomen erfolgt gleichzeitig in dem Maße, wie sich das als Protonenfänger wirkende Reagens, z. B. Hydroxyl und Alkohol, dem abzuspaltenden Wasserstoffatom nähert und es vom Kohlenstoffatom abzieht.



Diese Hypothese des Ablaufs einer Abspaltungsreaktion ist zur Erklärung der Bildung ungesättigten Kohlenwasserstoffs bei der thermischen Zersetzung quartärer Ammoniumhydroxyde von Hanhart u. Ingold<sup>10)</sup> aufgestellt worden. Sie kann jedoch auch, wie gleich gezeigt werden soll, auf andere Abspaltungs-vorgänge Anwendung finden.

Wenn es zwei verschiedene Abspaltungschemismen gibt, so muß es u. U. möglich sein, durch Änderung der Versuchsbedingungen die Abspaltung einmal auf dem einen, das andere Mal auf dem anderen Wege sich vollziehen zu lassen. Wenn die Abspaltung aus unsymmetrisch gebauten Verbindungen vorgenommen wird, ist weiter mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Richtung, in der die Abspaltung erfolgt, sich mit der Änderung des Reaktionsweges auch ändert. So werden Erfahrungen verständlich, die man schon lange gemacht hat. Erwähnt sei die Bildung von Bornylen aus Bornylchlorid, die sich, wie H. Meerwein<sup>11)</sup> gezeigt hat, unter Bedingungen vollzieht, unter denen eine Ionisierung, welche stets unter Umlagerung zum Camphen führt, ausgeschlossen ist. Sehr deutlich zeigte sich neuerdings der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Richtung der Abspaltung bei der Darstellung von Menthens.

10%ige Natriumäthylatlösung läßt aus 1-Menthyl-toluolsulfonat wie aus 1-Menthylchlorid praktisch reines trans- $\Delta_2$ -Menthens,  $\alpha_D = +107^\circ$ , entstehen. Hier liegt unter dem Einfluß des Alkoholations zweifellos die im kontinuierlichen Chemismus verlaufende Abspaltung vor; es ist bemerkenswert, daß auch die thermische Zersetzung des 1-Menthyl-trimethylammonium-hydroxyds ebenfalls praktisch reines trans- $\Delta_2$ -Menthens liefert<sup>12)</sup>. Kocht man dagegen den 1-Menthyl-toluolsulfonsäureester mit Alkohol und Calciumcarbonat, so besteht das Menthens aus einem Gemisch von 70% teilweise racemisiertem  $\Delta_3$ -Menthens und 30% aktivem trans- $\Delta_2$ -Menthens. (Die Analyse der Menthengemische läßt sich einmal durch Kochen mit alkoholischer Toluolsulfonsäurelösung, die das  $\Delta_3$ -Menthens racemisiert,  $\Delta_2$ -Menthens dagegen fast unverändert läßt, sowie durch Titration mit Benzopersäure durchführen, die das  $\Delta_3$ - viel rascher oxydiert als das  $\Delta_2$ -Menthens.) Bei dieser Reaktion muß das Menthens — wenigstens zum größten Teil — über das Menthylion hinweg entstanden sein, das durch Ionisierung des Esters in Alkohol gebildet worden ist; diese Entstehungsweise erklärt übrigens auch, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, die teilweise Racemisierung des  $\Delta_3$ -Menthens. Es würde auch zu weit führen, des näheren auf die Ursachen einzugehen, die für die praktisch ausschließliche Bildung des  $\Delta_2$ -Menthens bei der Einwirkung von Alkoholat verantwortlich zu machen sind.

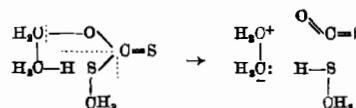
Der Vergleich der Ergebnisse verschiedener Abspaltungsreaktionen hat weiter zu neuen Erkenntnissen über den sterischen Verlauf der einzelnen Vorgänge geführt.

Bei allen Abspaltungsreaktionen, die über ein Kohlenstoffkation als Zwischenstufe verlaufen, entstehen, wenn die Möglichkeit zur Bildung von zwei Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Lage der Doppelbindung gegeben ist, beide möglichen Kohlenwasserstoffe nebeneinander. Beispiele dafür liefern die Zersetzung von Toluolsulfonsäureestern und Halogeniden in Alkohol bei Gegenwart von  $CaCO_3$ , sowie die Umsetzungen der Amine mit salpetriger Säure, falls sich bei diesen ungesättigter Kohlenwasserstoff bildet. Gesetzmäßigkeiten sind hierbei kaum festzustellen. Doch gilt, daß die-

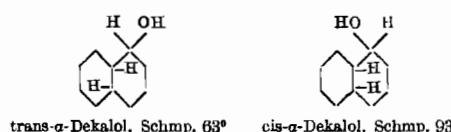
jenigen Ester und die ihnen konfigurativ entsprechenden Amine besonders leicht ungesättigten Kohlenwasserstoff liefern, die ein Alkyl in cis-Stellung zur Estergruppe am Nachbar-kohlenstoffatom enthalten, wie z. B. die Ester des Neomenthols und das Neomenthylamin.

Dagegen verläuft die Abspaltung mit Alkoholat stets praktisch einheitlich, u. zw. soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sowohl strukturell wie sterisch. Die räumlichen Verhältnisse des Moleküls spielen hier eine ausschlaggebende Rolle; die Abspaltung findet aus der trans-Stellung heraus statt. So gibt der Toluolsulfonsäureester des cis- $\alpha$ -Dekalols 93 (Formel s. u.) mit Alkoholat praktisch nur  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin, indem sich der in trans-Stellung zur Estergruppe befindliche Wasserstoff abspaltet. Umgekehrt gibt der Toluolsulfonsäureester des 1-Menthols mit Alkoholat kein  $\Delta_3$ -Menthens, weil sich am Kohlenstoffatom 4 in trans-Stellung kein Wasserstoff, sondern Alkyl befindet. Die trans-Abspaltung ist verständlich, wenn man bedenkt, daß das Alkoholat, welches die Abspaltung bewirkt, durch den negativen Säurerest eine elektrostatische Abstoßung erfährt, infolge derer die Annäherung von der gleichen Seite des Ringes erschwert ist. Dementsprechend ist oben bei der Formulierung der Abspaltung nach dem Schema E 2 auch der Angriff des Alkoholations auf der dem Chlor entgegengesetzten Seite gezeichnet worden.

In bemerkenswertem Gegensatz zu dem sterischen Verlauf der Abspaltung mit Alkoholat steht der sterische Verlauf der Abspaltung nach Tschugaeff bei der thermischen Zersetzung der Xanthogensäureester. Da die Xanthogensäure eine schwache Säure ist, kommt eine über ein Ion als Zwischenstufe verlaufende Abspaltung hier sicher nur ausnahmsweise in Frage. Dagegen wird ein nach Schema E 2 verlaufender Vorgang anzunehmen sein, in dem die Gruppe  $SCH_3$  die Rolle des Alkoholations übernimmt, sich als Ion  $-SCH_3$  ablöst und ein Proton an sich reißt:



Um so auffallender erscheint es auf den ersten Blick, daß der sterische Verlauf gerade entgegengesetzt dem sterischen Verlauf der Abspaltung mit Alkoholat ist, indem sich überwiegend cis-ständiger Wasserstoff abspaltet: Der Xanthogenester des cis- $\alpha$ -Dekalols 93, das H in 9- und OH in 1 in trans-Stellung hat, gibt überwiegend cis- $\Delta_{1,2}$ -Oktalin, der des trans- $\alpha$ -Dekalols 63, das H in 9 und OH in 1 in cis-Stellung hat, gibt überwiegend  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin:



Der Xanthogenester des 1-Menthols gibt 72%  $\Delta_3$ - und 28%  $\Delta_2$ -Menthens, der des d-Neomenthols dagegen 80%  $\Delta_2$ - und nur 20%  $\Delta_3$ -Menthens. trans-Abspaltung findet zwar bei den Estern statt, sie tritt aber gegenüber der cis-Abspaltung sehr zurück.

Verständlich wird das gegensätzliche Verhalten im sterischen Verlauf der Abspaltung bei der Einwirkung von Alkoholat und der thermischen Zersetzung der Xanthogensäureester, wenn man bedenkt, daß die erstere eine zwischenmolekulare, die letztere dagegen eine innermolekulare Reaktion ist. Die elektrostatische Abstoßung, welche dem Alkoholat-ion einen Angriff in cis-Stellung praktisch unmöglich macht, ist bei der Gruppe  $SCH_3$  im Xanthogenatrest nicht vorhanden. Da dieser nun im Molekül selbst verankert ist, wird er leichter mit cis-ständigem als mit trans-ständigem Wasserstoffatom in Berührung kommen; eine Berührung mit trans-ständigem Wasserstoffatom ist deswegen nicht ganz ausgeschlossen, weil infolge der Beweglichkeit des Sechsringes auch trans-ständige Gruppen gelegentlich einander ziemlich nahe kommen können. Aus diesem Grunde gilt das Prinzip der innermolekularen Reaktion räumlich benachbarter Gruppen bei den Xanthogenestern, weil hier wirklich die Abspaltung innerhalb des Moleküls sich vollzieht. Früher hatte man geglaubt, dieses Prinzip allgemein bei Abspaltungsreaktionen anwenden zu dürfen und darauf Konfigurationsbestimmungen gegründet, wobei man einfach die räumliche Stellung des al-

<sup>10)</sup> Hanhart u. Ingold, J. chem. Soc. London 1927, 997.

<sup>11)</sup> H. Meerwein u. J. Jousseen, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2529 [1922].

<sup>12)</sup> J. Read u. J. A. Hundry, ebenda 71, 2549 [1938].

kololischen Hydroxyls zu einem Wasserstoffatom betrachtete. Aber weder Hydroxyl noch Halogen tritt bei den Abspaltungsreaktionen unmittelbar mit einem Wasserstoffatom des gleichen Moleküls in Reaktion. Der Grund für die leichte Abspaltung von Wasser aus einigen Alkoholen, wie z. B. Neomenthol, liegt nicht an der räumlichen Nachbarschaft von Hydroxyl und Wasserstoff und deren innermolekularen Wechselwirkungen, sondern in der verhältnismäßig leichten Ionisierbarkeit, die gerade durch Nachbarstellung eines Alkyls bedingt ist.

Im Lichte der gewonnenen neuen Erkenntnis über den Verlauf von Abspaltungsreaktionen wird es eine lohnende Aufgabe sein, die katalytische Dehydratation von Alkoholen zu untersuchen.

Ein dankbares Stoffgebiet für die Untersuchungen über Substitution, Addition und Abspaltung bietet die Stoffklasse

der Terpene. Die Aufgabe der klassischen Forschung war es hier einst, die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären und Übergänge zwischen den natürlich vorkommenden Terpenen im Laboratorium zu verwirklichen. Die Reaktionen, die die Forscher damals zur Erreichung dieser Ziele als ein Handwerkszeug benutzten, dessen feine Maschinerie ihnen noch verborgen war, werden heute selbst analysiert, so wie man früher mit ihnen Stoffe zu analysieren pflegte. Man schöpft daraus neue Erkenntnisse über das eigentliche chemische Geschehen und wird durch diese neuen Erkenntnisse wieder instand gesetzt, das alte, manchem Fernerstehenden schon etwas abgeschliffen und veraltet erscheinende Handwerkszeug des organischen Chemikers für die Lösung neuer Fragen zielbewußt zu verfeinern.

Eingeg. 16. Oktober 1939. [A. 91.]

## Über den Leuchtmechanismus von Kristallphosphoren

Von Dr. FRIEDRICH MÖGLICH, Universität Berlin

Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lumineszenz fester Stoffe<sup>1)</sup> wurde in dieser Zeitschrift berichtet. Die nachfolgenden Zeilen sollen eine Fortsetzung und Ergänzung sein. Nahegelegt wird eine solche Ergänzung durch die Weiterentwicklung unserer Erkenntnisse über die Natur des Lumineszenzvorganges.

Der experimentelle Tatbestand hat sich nicht wesentlich verändert. Wohl sind einige Detailkenntnisse neu hinzugekommen, die interessant und hochwichtig sind und das Gebiet wesentlich abrunden. Wesentlicher aber ist ein konsequenter Versuch, auf Grund der modernen Quantenmechanik theoretisch einen Mechanismus für die physikalischen Erscheinungen herzuleiten, der geeignet erscheint, in die große Zahl zunächst unzusammenhängender Erfahrungstatsachen Ordnung zu bringen und, was noch wichtiger ist, durch eine Reihe definierter Fragestellungen die Experimentatoren zu weiteren systematischen Untersuchungen zu veranlassen. Über diesen Versuch einer theoretischen Klärung der Lumineszenzvorgänge soll im folgenden berichtet werden.

Die Aufgabe, auf dem fraglichen Gebiet mit theoretischen Erkenntnissen Ordnung zu schaffen, ist mit besonderer Zuspritzung auf die Fragen der Lumineszenz der Kristallphosphore von N. Riehl u. M. Schön<sup>2)</sup> in Angriff genommen worden. In dieser Arbeit stützen sich die beiden Verfasser auf sehr allgemeine theoretische Erwägungen von F. Möglich u. R. Rompe über Energieumwandlungen in Kristallen, die demnächst an der gleichen Stelle erscheinen. Über die Gedankengänge dieser vier Autoren soll im folgenden ausschließlich berichtet werden.

### Abgrenzung der Gültigkeit des Modells.

Lumineszenzvorgänge sind in der Natur außerordentlich häufig, wahrscheinlich sogar wesentlich häufiger, als wir im allgemeinen anzunehmen geneigt sind, weil die Wahrnehmung dieses Vorganges an äußere Bedingungen geknüpft ist, die nicht immer vorliegen. Genau genommen ist es sogar so, daß man weniger die Existenz von Fluorescenzerscheinungen zu begründen hätte, wie deren Ausbleiben, da schon das einfache Bohrsche Atommodell den Fluoreszenzprozeß verlangt.

Wenn ein solcher Prozeß ausbleibt, so ist dies immer darauf zurückzuführen, daß die Energie, die ein Atom durch Strahlung aufgenommen hat, nicht wieder durch Strahlung abgegeben wird, sondern in einem anderen Prozeß, z. B. durch einen Stoß von dem angeregten Atom wieder entfernt wird. Prozesse dieser Art sind besonders häufig, wenn die Wechselwirkung der Atome untereinander sehr groß ist, so daß also das Fehlen der Fluoreszenz insbesondere bei festen Körpern zu erwarten ist. Wenn eine solche aber doch an festen Körpern beobachtet wird, so wird man geneigt sein, anzunehmen, daß die Natur ein besonderes Arrangement getroffen hat, um dies beim festen Körper nicht mehr erwartete Phänomen hervorzubringen.

Daß die Natur dabei immer nach demselben Prinzip arbeiten sollte, ist eine Annahme, die zwar etwas Bestechendes

hat, aber sehr unbegründet ist. Im Gegenteil, die große Zahl einander oft widersprechender Tatsachen mag schon als ein Hinweis darauf gedeutet werden, daß hier auf mehreren voneinander verschiedenen Wegen äußerlich gleiche Effekte resultieren.

Das Modell von Riehl u. Schön sucht eine der Arbeitsweisen der Natur zu erklären und mit den Vorstellungen der modernen Quantenmechanik in Verbindung zu bringen. Dieses Modell macht sich anheischig, alle Vorgänge zu erklären, die an Zinksulfidphosphoren, an Cadmiumsulfidphosphoren sowie an den Mischkristallen beider auftreten, soweit diese Substanzen mit Silber oder mit Kupfer aktiviert sind. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß es nicht noch andere Phosphore gibt, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten. Es wird im Gegenteil sogar angenommen, daß es deren viele gibt, aber ein mit Kupfer oder Silber aktiverter Zinksulfidkristall wird als die typische Verwirklichung dieses theoretischen Modells angesehen. Es mag dabei noch erwähnt sein, daß ein mit Mangan aktiverter Zinksulfidkristall nicht zu der betrachteten Gruppe von Leuchttöpfen gehört. Hiermit wird klar, daß die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Phosphortyp nicht allein von der Grundsubstanz, sondern auch von dem zugefügten Aktivator abhängt. Man sollte erwarten, daß alle die Kristallphosphore der hier betrachteten Gruppe angehören, die durch Metalle eines einfachen Spektraltyps aktiviert werden. Auszunehmen sind allerdings grundsätzlich die Alkalihalogenidkristalle, die mit Sicherheit eine andere Struktur zeigen, als die von Riehl und Schön ins Auge gefaßte.

### Grundlegende Vorstellungen über die Struktur des festen Körpers.

Die Vorstellungen, die der Theorie fester Körper zugrunde liegen, sind verhältnismäßig alt und gehen auf die Physiker Drude und Riecke zurück. Zur Erklärung der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit bei Metallen nahmen diese Forscher an, daß die äußeren Elektronen des betreffenden Metallatoms im festen Zustand nicht an ein einzelnes Metallatom gebunden sind, sondern frei im Innern des Metallkörpers herumfliegen können, während der Ionenrumpf der Metalle dieselbe Rolle spielt, wie eine feste Hülle, in die ein ideales Gas eingeschlossen ist. Diese Vorstellung erlaubt ein unmittelbares Verständnis der Transportvorgänge von Elektrizität und Wärme sowie die Ableitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. Sie mußte aber auf Metalle beschränkt bleiben, da nicht einzusehen ist, wie ein Nichtleiter erklärt werden kann, wenn die Elektronen auch dort als frei angenommen werden.

Diese Situation änderte sich grundlegend durch Arbeiten von Sommerfeld, der die Prinzipien der modernen Quantentheorie auf das „Elektronengas“ anwandte. Es ergab sich hierbei bemerkenswerterweise, daß ein Elektronengas nicht unter allen Umständen elektrische Leitfähigkeit zeigen muß, sondern daß deren Auftreten an gewisse Bedingungen geknüpft ist, die für Metalle charakteristisch sind. Durch diese Arbeiten von Sommerfeld wurde die Theorie der Metalle und die der Isolatoren auf die gleiche Grundlage gestellt.

<sup>1)</sup> Riehl, diese Zeitschr. 51, 300 [1938].

<sup>2)</sup> Z. Physik 114, 652 [1939]. Vgl. auch M. Schön, Z. Techn. Physik 19, 361 [1938].