

Zum Abmessen des Eisessig-Chloroform-Gemisches dient, um Konzentrationsänderungen durch Verdunsten (Eisessig, Kp. 118°, Chloroform Kp. 61°) zu vermeiden sowie das lästige Abpipettieren (gesundheitliche Bedenken, vor allem bei Reihenversuchen) zu umgehen, die in Bild 2 skizzierte Vorrichtung.

In einer großen Vorratsflasche von 5 l Inhalt befindet sich das Vorratsgemisch. Die Flasche ist mit Hilfe eines Saughebers, der durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen (nicht Gummi!) bis fast auf den Boden der Vorratsflasche reicht, mit einer Bürette fest verbunden. Damit sich das Mischungsverhältnis von Eisessig-Chloroform (2:1) während der Aufbewahrung nicht verändert und der Druck in der Flasche konstant bleibt, wird durch das zweite Loch des Korkstopfens ein Kugelrohr eingeführt, das ebenfalls mit Eisessig-Chloroform gefüllt ist.

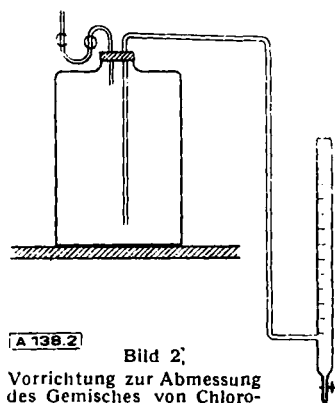


Bild 2
Vorrichtung zur Abmessung
des Gemisches von Eisessig
und Chloroform.

Zur Kritik der Arbeitsweise nach C. H. Lea – die Einwendungen gelten auch für das oben beschriebene modifizierte Verfahren – sind die nachgenannten Bedenken von W. Treibs⁵⁰⁾ als stichhaltig anzuerkennen. Infolge des verschiedenartigen Charakters der gebildeten Peroxyde ist zu gewärtigen, daß sie nicht vollständig wirksam werden und damit die Jodabscheidung nur partiell verläuft. Des weiteren ist nach C. H. Lea damit zu rechnen, daß je nach der Art des vorliegenden olefinischen Fettes jod-verbrauchende Nebenreaktionen – Jod-Anlagerung an Doppelbindungen – eintreten können. Weiter ist zu bedenken, daß nach R. S. Mortell⁵¹⁾ sowie nach W. Franke und D. Jerchel⁵¹⁾ auch mit einer Jod-Abscheidung durch Ketole, Diketone und Oxyde zu rechnen ist. Schließlich sind bei Verwendung stark polarer Reagenzien nach W. Treibs nicht kontrollierbare Umlagerungen der sehr labilen Primäroxide zu gewärtigen.

⁵⁰⁾ Chem. Zbl. 1939, II, 2988, 4394.

⁵¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 533, 46 [1938]; diese Ztschr. 51, 20 [1938].

Die ermittelten „Lea-Zahlen“ sind deshalb als Relativwerte zu betrachten; die nachgewiesene gute Reproduzierbarkeit aber spricht dafür, dieses analytische Verfahren, solange ein besseres nicht entwickelt ist, mit der gebotenen Kritik heranzuziehen.

c) Verfahren nach J. Gangl⁵²⁾ und W. Rumpel: Es besteht darin, durch Differenzbestimmung die Menge des umgesetzten Kaliumjodides – dabei ist es gleichgültig, ob ein Teil des durch Peroxyde freigemachten Jodes durch jodverbrauchende Nebenreaktionen wieder verschwindet – zu ermitteln. Zweifelsohne ist dieser Gedanke richtig und aussichtsreich. Leider aber sind die analytischen Zusammenhänge und die methodologische Arbeitsweise nicht überschaubar, wodurch ein zuverlässiges und sicheres Analysieren noch nicht gewährleistet erscheint.

Vl. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde das spezielle Problem der Autoxydation olefinischer Fette und der damit verknüpften Folgereaktionen zusammenfassend besprochen. Es kam darauf an, die Mannigfaltigkeit der beobachteten Tatsachen unter einheitlichen Gesichtspunkten zu erörtern, um einen klaren Weg durch die verwirrende Vielheit der Erscheinungen zu finden und damit zu einer zielbestimmten Fragestellung für die weitere Forschung vorzudringen. Das Ziel der Beherrschung dieser Umsetzungen kann bewußt angestrebt werden. Neben die Erweiterung der wissenschaftlichen Erkenntnis treten überaus wichtige Aufgaben der angewandten Chemie. Fettabbau und Fettabbau in der belebten Natur, Vorratsschutz der Fette und fetthaltigen Lebensmittel sowie der technischen Fette und Fettzubereitungen (Schmieröle, Salben, Seifen, Fett-Emulsionen usw.), Herstellung von Lacken, Firnissen, Linoloxyn, Linoleum sind daran grundlegend interessiert. Daß auch die anderen Gebiete der Autoxydation mittelbar oder unmittelbar gefördert werden können, steigert die Bedeutung der Forschung auf dem Teilgebiet der Autoxydation der olefinischen Fette.

Eingeg. am 30. April 1948.

[A 138]

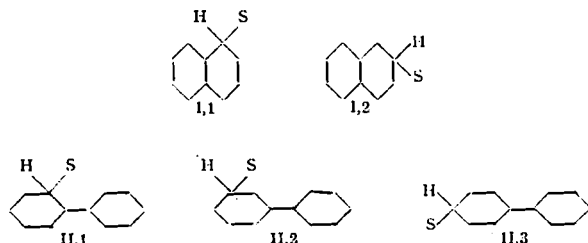
⁵²⁾ Z. Unters. Lebensmittel 68, 533 [1934].

Zur Theorie der Substitution des Naphthalins und Diphenyls

Von Doz. Dr.-Ing. F. SEEL, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Die entwickelten Anschauungen¹⁾, welche eine erfolgreiche Deutung der bei der Zweitsubstitution des Benzols auftretenden Gesetzmäßigkeiten ermöglicht haben, sollen nunmehr auf die mehrkernigen aromatischen Systeme des Naphthalins und Diphenyls übertragen werden. Wie früher betrachten wir die Reaktionsgeschwindigkeit²⁾ als maßgebend für den Verlauf der Reaktion und suchen die energetische Lage der denkbaren isomeren Vorstufen (= Aktivierungsstufen) einer Substitution aus der Zahl und Art ihrer Valenzzustände mit maximaler Doppelbindungszahl abzuschätzen, d. h. das reaktive Verhalten der untersuchten Verbindungen wird nicht aus einer einzigen Valenzformel, sondern einer Gesamtheit von solchen erschlossen.

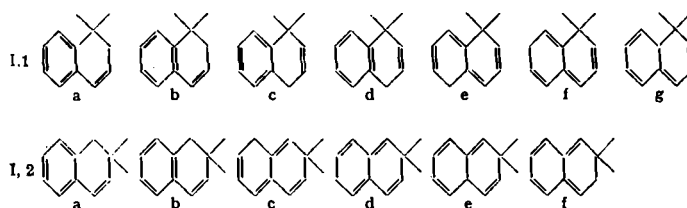
Bekanntlich ergeben sich für das Naphthalin zwei, für Diphenyl drei Möglichkeiten der Erstsabstitution und es sind diesen die folgenden Vorstufen zuzuordnen:



¹⁾ Vgl. F. Seel, diese Ztschr. 60, 300 [1949]. Anm. b. d. Korrr.: Erst nach Drucklegung dieser Arbeit ist dem Verf. bekannt geworden, daß während des Krieges in den USA von G. W. Wheland ebenfalls eine moderne Theorie der Benzolsubstitution auf der Betrachtung der Aktivierungskonfigurationen begründet worden ist. (Vgl. Amer. Chem. Soc. 64, 900 [1942] und Buch „The Theorie of Resonance“, New York, John Wiley and Sons, Inc.) Die Ableitungen und Folgerungen Whelands stimmen mit den hier vorgebrachten im Wesentlichen überein. Vom Verf. wurde diese Schlußweise erstmalig zur Deutung der Reaktivität der Chinontetraphenyl-dimethide und der Acene herangezogen und darüber in einem Vortrag im Chemischen Colloquium der Universität Frankfurt a. M. am 21. I. 1944 berichtet. Vgl. Z. Elektrochem. 52, 182 [1948].

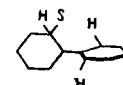
²⁾ Es muß hierbei vorausgesetzt werden, daß die Aktivierungsenergie genügend hoch ist.

Bei den Konfigurationen des Naphthalins 1, 1–2 sind 7 bzw. 6 Valenzformeln mit maximaler Doppelbindungszahl zu berücksichtigen:



und in ähnlicher Weise findet man für die Vorstufen der o- und p-Substitution des Diphenyls 9, der m-Substitution 6 Valenzformeln.

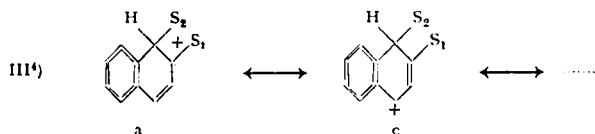
Hiermit ist schon anschaulich der Grund dafür zu erkennen, daß die Substitution des Naphthalins bevorzugt in der α -Stellung eintritt und die weitere, von der β -Stellung ausgehende Ringangliederung die gewinkelte Konfiguration anstrebt³⁾; denn die Vorstufe für die α -Substitution besitzt ja die größere Bildungswahrscheinlichkeit infolge der höheren „Mesomerie-Energie“. Beim Diphenyl ergibt sich sofort die m-Substitution als weniger wahrscheinlich, während die o- und p-Substitution zunächst gleichermaßen begünstigt erscheinen. Allerdings ist hierbei daran zu denken, daß die o-Substitution unter Umständen durch die Wasserstoffatome in o' räumlich behindert sein kann und dann der zweite Benzolring durch eine Drehung um die Längsachse des Diphenyl-Systems ausweichen muß:



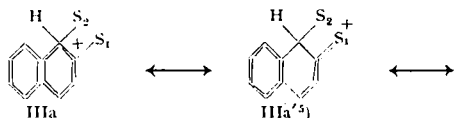
³⁾ Die Ringangliederung kann als Sonderfall der Zweitsubstitution betrachtet werden. Dieses Problem ist neuerdings in einer Arbeit von R. Huisgen (Liebigs Ann. Chem. 559, 101 [1948]) eingehend behandelt worden. Es sei besonders auf das eindrucksvolle experimentelle Material hingewiesen, welches dort gegeben ist. Die theoretischen Erläuterungen sind allerdings andere als hier und weniger einfach.

Durch eine solche Änderung der Konfiguration wird aber die mesomere Wechselwirkung zwischen den beiden Benzolringen verkleinert, so daß die Verhältnisse denen bei der m-Substitution angenähert werden. (In der Formel II, 2 kann man ja keine Doppelbindung zwischen die beiden Ringe einzeichnen, ohne die Zahl der maximal möglichen Doppelbindungen zu verringern).

Ist das Naphthalin oder Diphenyl bereits einfach substituiert, so lassen sich entsprechende Valenzformeln für die möglichen Vorstufen der Zweitsubstitution anschreiben, z. B.:



Die „Energie“ aller zugehörigen Valenzzustände und ihre Kopplung ist dann gegenüber den ursprünglichen Systemen bei der Erstsitution geändert. Vernachlässigt man jedoch wie früher in erster Näherung die Änderungen der Bindungsenergien und der Kopplung der Valenzzustände und berücksichtigt allein die Änderungen von Ionisierungsenergien, so treten die energetischen Abweichungen im System der Doppelbindungen nur bei polaren Chemismen ein und betreffen nur diejenigen Carbenium- bzw. Carbeniat-Zustände, welche am ladungstragenden Kohlenstoffatom substituiert sind, z. B. bei der 2-1-Substitution des Naphthalins die Valenzzustände IIIa und b, nicht aber c einschließlich g. Eine stärkere Änderung der energetischen Lage der Vorstufe der Zweitsubstitution tritt gegenüber derjenigen, der entsprechenden Erstsitution insbesondere auch dann wieder ein, wenn der 1. Substituent Veranlassung zu der Ausbildung neuer Valenzzustände (z. B. III, a') gibt („mesomerer Substituenteneffekt“), wie das bei elektrophilen (kationoiden) Substitutionen durch die Gegenwart der Gruppen NH₂, OH, O⁻, bei der nucleophilen (anionoiden) Substitution* durch die Gruppen NO₂, CN, COOH, usw. bewirkt wird:



Die Einführung der neuen Valenzformeln (von der Art IIIa'), welche eine Doppelbindung mehr enthalten und in welchen sich die Ladung des 1. Substituenten geändert hat, kann aber auch dadurch umgangen werden, daß man denjenigen Carbenium- oder Carbeniat-Valenzzuständen eine größere Bildungsenergie zuerteilt, aus welchen sie durch die Neubildung einer Doppelbindung entstehen (IIIa → IIIa'), d. h. mit einer stärkeren Substituentenwirkung rechnet. Bei allen weiteren Substitutionen ist dann immer die gleiche Anzahl von Valenzformeln zu berücksichtigen wie bei der Erstsitution.

Aus den Änderungen der Energien der Valenzzustände ergibt sich endlich wieder die Beeinflussung der Energie des mesomeren Überlagerungszustandes durch Berücksichtigung ihrer Beteiligung an demselben. Nimmt man in weiterer Vereinfachung an, daß in den Vorstufen der Erstsitution (I, 1-2, II, 1-2-3) das „Gewicht“ aller Valenzzustände gleicher Zahl von Doppelbindungen gleich ist, so folgen die energetischen Änderungen an den Doppelbindungssystemen bei den entsprechenden Zweitsubstitutionen einfach aus dem Verhältnis der Zahl der am ladungstragenden Kohlenstoffatom substituierten Valenzformeln zu deren Gesamtzahl.

Substituiert man in den Valenzformeln der Systeme I, 1-2 und II, 1-2-3 einzeln und der Reihe nach alle der verbliebenen Wasserstoffatome (vgl. die Formeln IIIa, c), so läßt sich für sämtliche denkbaren Zweitsubstitutionen die Zahl der energetisch geänderten Valenzzustände leicht ablesen. Die Ergebnisse dieser Zählung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

⁴⁾ Die positiven oder negativen Ladungen ergeben sich bei elektrophilem bzw. nucleophilem Reaktionsmechanismus.

⁵⁾ (±) bedeutet Zu- bzw. Abnahme von Ladung.


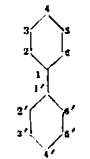
System	Stellung des 1. Substituenten	1 (α)		2 (β)				
	Typ der Valenzformel	$\overset{+}{C}$	$\overset{+}{C}-S$ $C=\overset{+}{S}$	$\overset{+}{C}$	$\overset{+}{C}-S$ $C=\overset{+}{S}$	$\overset{+}{C}$	$\overset{+}{C}-S$ $C=\overset{+}{S}$	
	Eintr. d. 2. Substituenten							
	isonuclear	1	7	—	5	2		
		2	4	2	6	—		
		3	6	—	5	1		
		4	5	2	7	—		
	heteronuclear	5	6	1	7	—		
		6	6	—	5	1		
		7	5	1	6	—		
		8	7	—	6	1		
	Stellung des 1. Substituenten	2 (o)		3 (m)		4 (p)		
	Eintr. d. 2. Substituenten							
	isonuclear	2	9	—	7	2	9	—
		3	4	2	6	—	4	2
		4	9	—	7	2	9	—
		5	4	2	6	—		
	heteronuclear	6	9	—	7	2		
		2'	8	1	9	—	8	1
		3'	6	—	6	—	6	—
		4'	8	1	9	—	8	1

Tabelle 1

Zahl und Art der Valenzzustände der Vorstufen der Zweitsubstitution von monosubstituierten Naphthalinen und Diphenylen

Wie beim Benzol erniedrigen auch bei den nunmehr betrachteten Systemen die positivierenden Substituenten 1. Ordnung, wie CH₃, NH₂, OH usw. den Energieaufwand für die weitere elektrophile (kationoide) Substitution und zwar um so mehr, je mehr Valenzzustände am ladungstragenden Kohlenstoffatom substituiert sind, während die negativierenden Substituenten 2. Ordnung, wie NO₂, COOH, NR₃⁺ denselben Energieaufwand erhöhen. Im ersten Fall wird also durch eine möglichst große Anzahl von am ladungstragenden Kohlenstoffatom substituierten Valenzzuständen die Wahrscheinlichkeit der Bildung der Vorstufe der Substitution am größten, im zweiten Fall dagegen durch eine möglichst kleine Zahl von solchen Valenzformeln. Bei schwacher Substituentenwirkung ist nach wie vor in erster Linie die Gesamtzahl der Valenzzustände für die energetische Lage des mesomeren Überlagerungszustandes maßgebend, bei stärkerer Wirkung jedoch unter Umständen die Zahl der energetisch geänderten (bzw. neu hinzukommenden) Valenzzustände.

Nach diesen Festlegungen ergibt sich aus Tab. 1 für die elektrophile Zweitsubstitution des Naphthalins und Diphenyls die in Tab. 2 angegebene Reihenfolge der Ortswahrscheinlichkeit der

System	Art des 1. Subst.	Stellung des 1. Subst.	Reihenfolge des Eintritts der Substitution schwache Subst.-Wirkung	Reihenfolge des Eintritts der Substitution starke Subst.-Wirkung
	I.	1	4 > 5 > (8)	(2) ~ 4 > 5 ~ 7
		2	1 > 8 > 4 ~ 5	1 > 8 ~ (3) ~ 6
	II.	1	(8) > 5 > 4	
		2	5 > 8 ~ 4	
	I.	2	4 ~ 6 > 2' ~ 4'	(3) ~ 5 > 2' ~ 4'
		3	(2) ~ (4) ~ 6	(2) ~ (4) ~ 6
		4	2 > 2' ~ 4'	3 > 4' ~ 2'
	II.	2	4 ~ 6 > 2' ~ 4'	
		3	2' ~ 4' > 2 ~ 4 ~ 6	
		4	2 ~ 2' ~ 4'	

Tabelle 2

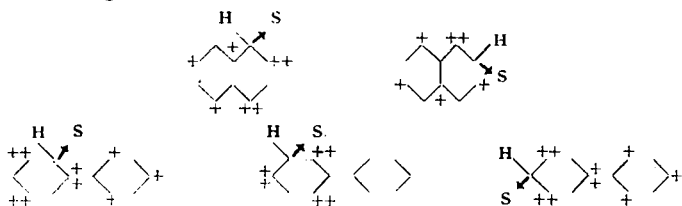
Theoretisch abgeleitete Reihenfolge des Eintritts eines zweiten Substituenten in das Naphthalin und Diphenyl

() = vicinale Substitution, unter Umständen sterisch behindert.

Substitution. (Ähnliche Ableitungen ließen sich natürlich auch für den – weniger häufigen – nucleophilen Substituentenaustausch machen.) Bei vicinaler Substitution ist außer den auf dem Mesomerie-Effekt begründeten Wirkungen der Raumbedarf der Substituenten zu berücksichtigen, insbesondere auch unter Umständen die sterische Behinderung der mesomeren Wechselwirkung bereits vorhandener Substituenten mit den Ringsystemen.

Unabhängig von den Einzelheiten der Tab. 2 läßt sich bereits aus den Valenzformeln zu I, 1-2, und II, 1-2-3 erkennen – besonders deutlich, wenn man sämtliche ladungstragenden Kohlen-

stoffatome in einer Formel markiert –, daß in den Vorstufen der polaren Substitution von Naphthalin und Diphenyl eine stärkere Aufladung der substituierten Molekelhälfte auftritt:








Stellg. u. Art d. 1. Substit.		Ort d. Eintritts d. weiteren Substituenten			
	S ₁	Halo- genierung	Sulfonierung	Nitrierung	Nitrosi- erg. Azokupplg.
	-CH ₃	4	?	4	—
	-Hlg	4; 5 (2; 7)	4 (5; 7; 6) 4,7 2,4,7	4; 5 (8?) 4,5; 4,8 2,4,5,7; 2,4,5,8	—
	-OH ⇌ O ⁻	2; 4 2,4	2; 4; 7 2,4; 2,7 2,4,7	2 2,4 2,4,5; 2,4,7	2; 4
	-O-Alkyl	4	4	4 (2) 2,4; 4,5 2,4,5	—
	-NH ₂ ⇌ NH ₃ ⁺	?	4 (5; 6) 2,5; 4,7; 4,6; 5,7 2,4,7; 2,4,6; 2,5,7	(4) 5; 8	2; 4
	-NH · COCH ₃	4 2,4	5 5; 7	2; 4 2,4	—
	-COOH	5; 8 5,8	?	5; 8 4,5?	—
	-SO ₃ H	5	5; 6 3,6	5; 8 (4)	—
	-NO ₂	5; 8	5 (6; 7)	5; 8 2,6; 3,6; 4,5; 3,8 3,6,8	—
	S ₂	Halo- genierung	Sulfonierung	Nitrierung	Nitrosi- erg. Azokupplg.
	-CH ₃	1	?	1 1,8	—
	-Hlg	8	8 6,8 (4,6)	8 (1?) 1,8 (1,6?) 1,6,8	—
	-OH ⇌ O ⁻	1	1; 6; 8 3,6; 6,8 3,6,8	1 1,6	1
	-O-Alkyl	1; 6 1,6	1; 6; 8	1 (6; 8) 1,6; 1,8 1,6,8?	—
	-NH ₂ ⇌ NH ₃ ⁺	Br: 1; 1,6 Cl: 6,8 1,3,6	5; 8 (6; 7) 6,7; 1,5; 6,8 1,5,7; 3,6,8	5; 8	1
	-NH · COCH ₃	1 1,6	?	1 (6; 8) 1,5; 1,8	—
	-COOH	?	?	5?	—
	-SO ₃ H	5; 8 5,8	5; 6; 7 5,7; 4,6 4,6,8	5; 8 (4?)	—
	-NO ₂	5	5; 8	5; 8 4,5	—
	S ₁	Halo- genierung	Sulfonierung	Nitrierung	Nitrosi- erg. Azokupplg.
	-CH ₃	2 oder 3? 2 (3?) 4'	4'	?	—
	-Hlg	4'	?	2'; 4'	—
	-N(CH ₃) ₂	?	?	3	3
	-N(CH ₃)	?	?	4'	—
	-NO ₂	?	4'	2'; 4'	—
	-COOH	?	?	2,4'	—
	S ₂	Halo- genierung	Sulfonierung	Nitrierung	Nitrosi- erg. Azokupplg.
	-SO ₃ H	?	4'	?	—
	-OH	?	?	3,5	?
	S ₃	Halo- genierung	Sulfonierung	Nitrierung	Nitrosi- erg. Azokupplg.
	-OCH ₃	?	?	5 5,4' 3,5,4'	?

Tabelle 3

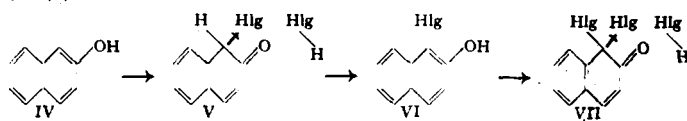
Experimentell beobachtete Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution von monosubstituierten Naphthalinen und Diphenylen. Kursiv gedruckte Zahlen bedeuten, daß der 1. Substituent als solcher 2. Ordnung wirksam ist.

Auf diese Weise wird sofort sehr anschaulich begründet, daß die positivierenden Substituenten 1. Ordnung die isonucleare (elektrophile) Substitution begünstigen, die negativierenden 2. Ordnung die heteronucleare⁹⁾ Substitution. Die Unsymmetrie, welche sich im reaktiven Verhalten des Naphthalins offenbart, ergibt sich also erst in der Aktivierungskonfiguration und ist nicht bereits beim Grundzustand der Molekel vorhanden, wie man gelegentlich geglaubt hat⁷⁾.

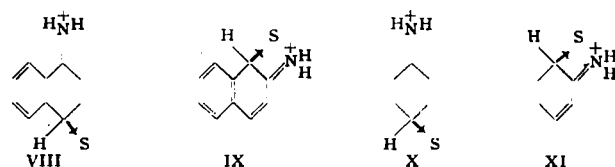
Die Angaben der Tab. 2 beziehen sich zunächst nur auf den Eintritt des zweiten Substituenten. Sie gelten aber auch für die Reihenfolge des Eintritts weiterer Substituenten, wenn diese in den Vorstufen keine stärkeren energetischen Änderungen hervorrufen als der erste Substituent. Das trifft z. B. bei der mehrfachen Halogenierung, Nitrierung und Sulfonierung von Phenolen und Aminen zu.

Die theoretisch zu machenden Voraussagen werden durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt: Die entsprechenden Zahlenfolgen der Tabellen 2 und 3⁸⁾ stimmen bei richtiger Zuordnung in ausgezeichnete Weise überein, wie man aus ihrer Wiederholung erkennen kann. Im einzelnen soll noch folgendes hinzugefügt werden (ohne auf allzu viele experimentelle Einzelheiten einzugehen):

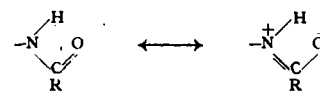
Für unseren hypothetischen Reaktionsverlauf spricht überzeugend die Halogenierung von β -Naphthol zu Ketodichloriden und -dibromiden (VII)⁹⁾:



Die Amino-Gruppe kann infolge der Möglichkeit des Überganges $-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons -NH_3^+$ als Substituent 1. Ordnung wie auch als solcher 2. Ordnung wirken, wobei die letztere Funktion bei den Naphthylaminen ausgeprägter erscheint als beim Anilin. Dies bedeutet, daß die Basizität (im Sinne von Protonenaffinität) der Konfigurationen¹⁰⁾ VIII, IX größer ist als die von X und XI.

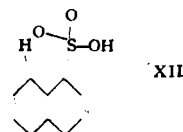


Anschaulich ergibt sich dies daraus, daß das Verhältnis der Anzahlen von Ammonium- zu Carbenium-Valenzformeln bei VIII und IX 2:7 = 0,29, dagegen bei X und XI 1:3 = 0,33 ist^{11, 12)}. Bei der weniger basischen Acetyl-amino-Gruppe ist die Ammoniumsalzbildung (mit Wasserstoffionen) soweit erschwert, daß hier die Funktion des Substituenten als solcher 1. Ordnung wesentlich mehr hervortritt als bei den Aminen. (Die innermolekulare Mesomerie der Carbonamid-Gruppe,



ergibt zwar eine Zurückdrängung der Ammoniumvalenzzustände, welche die Gruppe zum Substituenten 1. Ordnung machen, bedeutet aber nicht deren vollständige Ausschaltung). Bei den Halogen-naphthalinen macht sich — zu Ungunsten des

mesomeren Effektes ($\rightarrow = Hlg$) — der besonders große Feldeffekt der Halogene stärker bemerkbar als bei den Benzolen, so daß im ersteren Falle die Substitution wie bei Substituenten 2. Ordnung häufig heteronuclear erfolgt. Ebenso wie schon beim Kohlenwasserstoff selbst ist auch bei der Mehrfachsubstituierung die Sulfonierung häufig von einer $\alpha \rightarrow \beta$ -Umlagerung begleitet, wahrscheinlich weil die Bindung des $-SO_3H$ -Restes in 1-Stellung durch das 8-ständige Wasserstoffatom räumlich behindert wird¹³⁾:



⁹⁾ Die Bezeichnungen „isonuclear“ und „heteronuclear“ bedeuten Bisubstitution an gleichen bzw. verschiedenen Ringen.

⁷⁾ Vgl. die Naphthalin-Formel von Wreden und Claus, Ber. dtsch. Chem. Ges. 9, 570 [1876].

⁸⁾ Soweit die Angaben der Tabelle 3 das Naphthalin betreffen, sind sie aus einer Zusammenstellung von V. Vesely u. M. Jakes (Bull. Soc. Chim. France 33, 958/959 [1923]) entnommen.

⁹⁾ Th. Zincke u. Kegel, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 3348, 3540 [1893]; K. Fries u. K. Schimmelschmidt, Liebigs Ann. Chem. 484, 245 [1930].

¹⁰⁾ Es sind nur Ammonium-Valenzformeln angegeben.

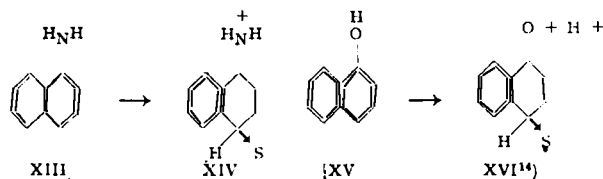
¹¹⁾ Bei der weiteren Proton-Anlagerung werden innermolekulare Ammonium-Formeln unmöglich, so daß die Reaktion umso schwerer vor sich gehen muß, je mehr solche Valenzzustände ursprünglich vorhanden sind.

¹²⁾ Die Deutung des Unterschiedes in der Basizität von VIII und IX — β -Naphthylamin substituiert vorwiegend heteronuclear — würde eine genaue Kenntnis der Beteiligung der Carbenium-Valenzzustände der Vorstufe der α -Substitution des Naphthalins verlangen, welche bereits außerhalb des Rahmens unserer Näherung liegt.

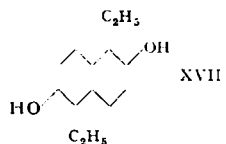
¹³⁾ Bei der Anthracen-9-sulfonsäure ist diese Behinderung bereits so stark, daß sie durch direkte Sulfonierung nicht mehr dargestellt werden kann.

Die Zweitsubstitution des Diphenyls ist nicht ebenso systematisch untersucht wie beim Naphthalin, jedoch läßt das vorliegende experimentelle Material die Richtigkeit der theoretischen Überlegungen bereits in den wesentlichen Zügen erkennen. Die o-p- bzw. m-dirigierende Wirkung des ersten Substituenten greift hier nicht auf den zweiten Ring über, so daß nach dem reaktiven Verhalten zu schließen scheinbar keine Wechselwirkung zwischen den ungesättigten Systemen der beiden Benzol-Ringe des Diphenyls besteht. Es rührt dies daher, daß beim heteronuclearen Eintritt des zweiten Substituenten der erste höchstens einen Valenzzustand der Vorstufe beeinflusst (vgl. Tab. 1), so daß in erster Linie die Gesamtzahl der Valenzformeln maßgebend bleibt. (Dies bedeutet beim Diphenyl ja immer bevorzugte 2, 4, oder 6-Substitution).

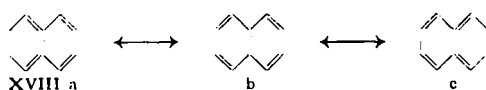
Ebenso wie bei den substituierten Benzolen erfordert die Azokupplung und Nitrosierung eine besonders starke Erniedrigung der energetischen Lage der Vorstufe der Zweitsubstitution, wie sie nur dann eintritt, wenn an dieser (energetisch günstige) Valenzzustände beteiligt sind, welche die gleiche Anzahl von Doppelbindungen wie das Ausgangssystem besitzen. Das ist bei den Substituenten $-O^-$ ($\leftarrow -OH$) und $-NR_2$ der Fall:



Ferner muß die Anzahl dieser Valenzformeln einen bestimmten Anteil der Gesamtzahl der möglichen Formeln ausmachen (empirisch etwa 20 bis 25%), denn für die Bildungsenergie des Überlagerungszustandes ist ja nicht nur die Energie der einzelnen Typen von Valenzzuständen maßgebend, sondern auch deren Beteiligung. α -Naphthole und α -Naphthylamine kuppeln deshalb nur in 2- und 4-Stellung, die β -Derivate nur in 1-Stellung (weil dann in der Zwischenstufe zwei Valenzformeln mit fünf Doppelbindungen möglich sind) und nicht etwa auch in der benachbarten 3-Stellung. Sind die erstgenannten Stellungen blockiert, wie bei der Verbindung XVII, so findet keine Azokupplung statt¹⁵).

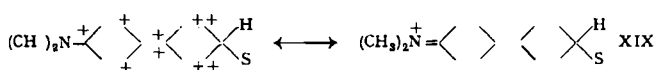


Ausgehend von der Vorstellung, daß die Azokupplung nur an einer „substituierten“ lokalisierten Doppelbindung vor sich gehen könne, suchte man diesen Untersuchungsbefund zu einer Entscheidung über die „Richtigkeit“ einer der drei elektromeren Naphthalin-Valenzformeln XVIII, a-b-c heranzuziehen¹⁶).



Vom Standpunkt der modernen Valenztheorie der aromatischen Verbindungen betrifft diese Fragestellung ein Scheinproblem, denn alle drei Valenzzustände sind am Grundzustand der Naphthalinmolekel in ziemlich gleicher Weise beteiligt. Gerade die Mesomerielehre ergibt ja in der dargelegten Form eine überzeugende Begründung für das Ausbleiben der β,β -Substitution und der fehlenden linearen Ringangliederung.

Weil in der entsprechenden Vorstufe (XIX) der Substitution nur eine Ammonium-Valenzformel auf neun Carbenium-Formeln trifft, ist die Reaktivität des p-ständigen Wasserstoffatoms in 4-Dimethylaminodiphenyl gegenüber Dimethylanilin bedeutend herabgesetzt. (Es findet in der 4'-Stellung keine Nitrosierung und Azokupplung statt¹⁶)).



Dagegen bestehen für die isonucleare 3-Substitution die gleichen Bedingungen wie beim Anilin¹⁷).

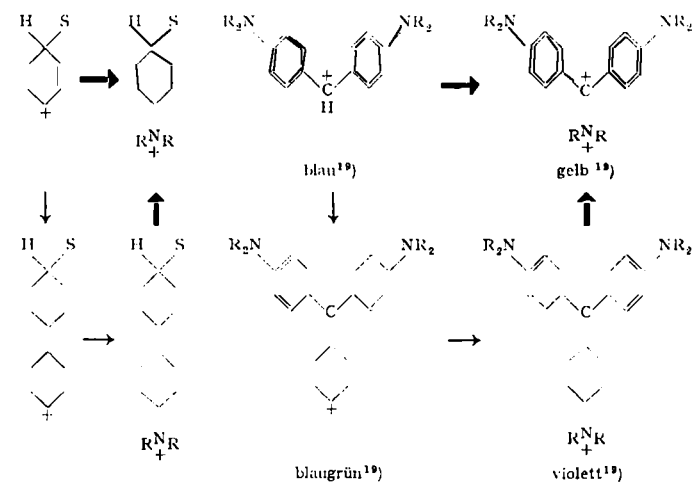
¹⁴) Man beachte, daß sämtliche Valenzformeln die gleiche Anzahl, nämlich 5 Doppelbindungen besitzen!

¹⁵) L. F. Fieser u. W. C. Lothrop, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1459 [1935].

¹⁶) D. Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1893 [1925].

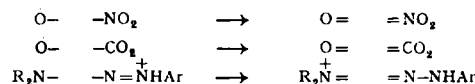
¹⁷) Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das Verhältnis von Ammonium- zu Carbenium-Valenzformeln in den Vorstufen der elektrophilen Substitution in beiden Fällen 1:3 ist.

Die Abstufung der Reaktivität des p-ständigen Wasserstoffatoms des Dimethylanilins einerseits und des Dimethyl-p-xenylamins andererseits findet wiederum in den Farbbeziehungen der den Vorstufen der elektrophilen Substitution zuzuordnenden Farbstoff-Kationen ihre interessante Parallele¹⁸):

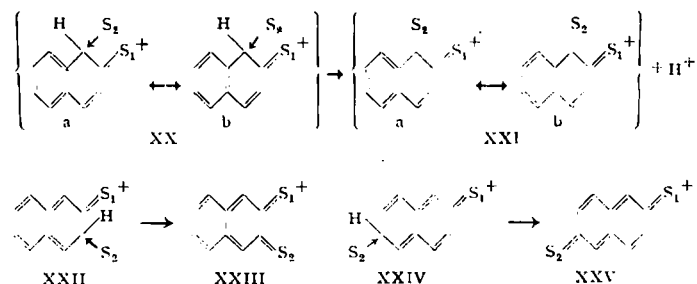


→ starke Änderung der para-Reaktivität entsprechend starker Verschiebung der Lichtabsorption, → schwache Änderungen. Der Zunahme der Reaktivität entspricht eine Verschiebung der langwelligsten Absorption nach Violett (d. h. Farbumschlag nach gelb → farblos).

Ergeben sich für mehrere denkbare Wege der Zweitsubstitution sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. niedrige Aktivierungsenergien – was insbesondere eintreten kann, wenn der erste Substituent in der Aktivierungsstufe seine Bindungsbetätigung zu erhöhen vermag (mesomerer Substituenteneffekt) – so sind die Verhältnisse solcher Reaktionen angenähert, welche ohne Aktivierung verlaufen, und es gewinnt auch die Abstufung der Bildungsenergie der Endprodukte an maßgebendem Einfluß. Das gleiche gilt bei der nivellierenden Wirkung höherer Temperaturen und langer Reaktionsdauer. Vielfach sind allerdings die Bildungsenergien einander entsprechender Vor- und Endstufen der Substitution in gleicher Weise abgestuft, so daß die Betrachtung beider Reaktionsphasen dasselbe Ergebnis liefert. Das ist unter anderem der Fall, wenn durch den Übergang einer Ladung zwischen dem 1. und 2. Substituenten eine Erhöhung der Bindungsbetätigung beider möglich ist, z. B. bei den Substituentenpaaren:



Die energetische Lage der interessierenden Konfigurationen läßt sich hier wiederum leicht aus der Zahl der Valenzformeln maximaler Doppelbindungszahl abschätzen – die Systeme XX und XXI sind „stabiler“ als XXII und XXIII, XXIV und XXV:

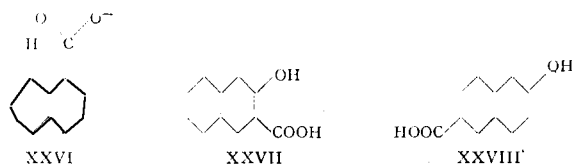


Die Sulfonierung des Naphthalins war jedoch bereits ein Beispiel dafür, daß die Aktivierungsenergien von Substitutionen und die Bildungsenergien der Substitutionsprodukte nicht unbedingt einander parallel gehen müssen. Ebenso ist dies bei der Carboxylierung von β -Naphthol(-Anion) zu beobachten. Die Valenzformeln XXI, a-b sind hier durch sterische Behinderung der

¹⁸) Man vergleiche hierzu insbesondere den Abschnitt 5 der vorangegangenen¹⁾ Arbeit.

¹⁹) Es handelt sich hier um die Kationen der farbigen Stoffe Michlers-Hydrol Blau, Auramin, Malachitgrün und Krystallviolett. Von den vielen zu berücksichtigenden Valenzzuständen ist nur derjenige angegeben, welcher eine zur Symmetrieachse der Molekel symmetrische Ladungsverteilung besitzt (und deshalb am ersten angeregten Zustand nicht beteiligt ist).

Mesomerie (vgl. XXVI) energetisch ungünstiger geworden, so daß offensichtlich auch die Wege XXII–XXIII und XXIV–XXV



beschritten werden können, welche zu 2,3- und 2,6-Oxynaphthoesäure^{20, 21}) führen (XXVII, XXVIII).

Die Ergebnisse, welche für das Naphthalin erhalten worden sind, lassen sich schließlich ohne weiteres auf das Chinolin und Isochinolin übertragen, da sich 6-gliedrige Heteroringe bei der Substitution genau so verhalten müssen wie negativierend substituierte Benzole.

Eingeg. am 2. Juli 1948.

[A 126]

²⁰) R. Lesser, E. Krahnepuhl u. G. Gai, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2109 [1925]; J. Obermiller, J. prakt. Chem. 126, 272 [1936].

²¹) Grass, Dyestuffs Corp. N. Y., A. P. 1593816.

Zur Theorie der Härbarkeit von Polykondensationsharzen

Von Dr. K. HULTZSCH, Chemische Werke Albert, [Wiesbaden-Biebrich*]

Die chemischen Vorgänge bei der Harzbildung und besonders der Härtung von Polykondensationsharzen wurden in neuerer Zeit vor allem am Beispiel der Phenolharze untersucht^{1, 2)}. Die Ursachen derartiger Reaktionen erfuhren dabei eine gewisse Klärung³⁾, so daß es nun möglich ist, die Vorgänge zu verstehen, von denen einige anfangs doch etwas überraschend und eigenartig erscheinen mochten. Darüber hinaus wurde erkannt, daß auch der Chemismus der anderen mit Formaldehyd aufgebauten Polykondensationsharze, z. B. der Harnstoff-, Melamin- oder Anilinharze, auf Grundreaktionen beruht, die denen der Phenolharze sehr nahe stehen. Insofern können also die ursprünglich nur für die Aufklärung der Phenolharze unternommenen Arbeiten auch unsere Kenntnisse von der Bildung und der Struktur anderer Formaldehyd-Polykondensationsharze vertiefen und zu weiteren Versuchen ihrer Strukturermittlung anregen.

Ferner war es möglich, anhand einer vergleichenden Betrachtung aller bisher bekannten, für die Bildung von solchen Polykondensationsverbindungen in Betracht zu ziehenden Reaktionen gewisse Gesetzmäßigkeiten zu erkennen, wie sie beispielsweise der Härbarkeit einiger dieser Produkte zugrunde liegen. Als „härbar“ bezeichnet man bekanntlich Verbindungen bzw. Harze, die an sich weitgehend stabil sind, jedoch unter bestimmten Bedingungen leicht weiterkondensieren und dadurch zu höhermolekularen, u. U. sogar unlöslichen und unschmelzbaren Produkten „gehärtet“ werden können. Man gelangt zu härtbaren Stoffen, indem man gewisse Polykondensationsvorgänge in einem früheren oder späteren Stadium unterbricht und erst bei der endgültigen Verwendung der so gebildeten Produkte wieder weiterführt und beendet. Dabei ergeben sich mehrere Fragen: weshalb und wodurch kann die Kondensation im Gegensatz zu anderen ähnlichen Vorgängen abgefangen werden, und worauf beruht der zweite Teil eines in dieser Weise unterteilten Harzbildungsprozesses, die Härtung? Diese wird nämlich im allgemeinen lediglich durch Einwirkung von Hitze, in einigen Fällen auch schon bei Raumtemperatur durch Zugabe von starken Säuren ausgelöst. Unlängst wurde bereits dargelegt²⁾, daß man dabei zwischen „eigenhärtenden“ und „indirekt härtenden“ Produkten zu unterscheiden hat, je nachdem, ob die Elemente für die künftigen Brückenbindungen, die den Harzaufbau bzw. eine stärkere Vernetzung herbeiführen, im Harz bereits chemisch gebunden vorliegen oder nur in Form von „Härtungsmitteln“ beigemischt sind.

Voraussetzungen für die Bildung von Formaldehyd-Polykondensationsharzen

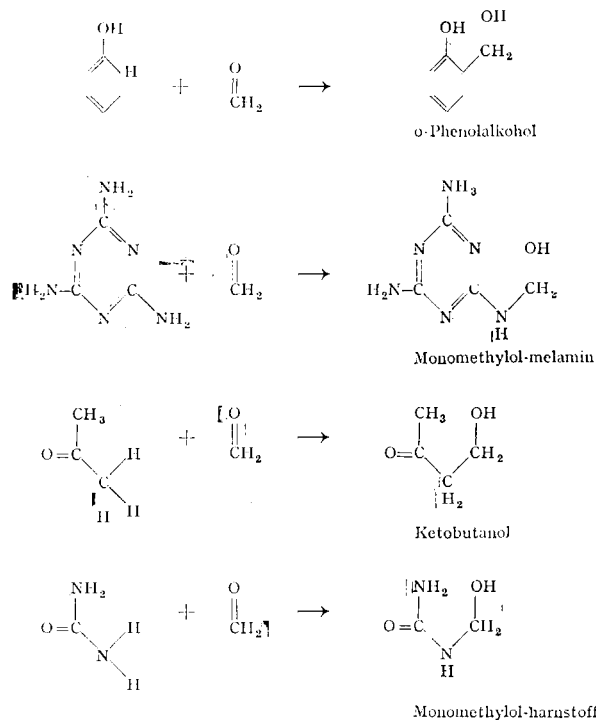
Die hohe Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds gestattet seine Kondensation mit zahlreichen organischen Verbindungen. Dabei hängt es von deren konstitutioneller Eigenart ab, wie die genannte Umsetzung erfolgt, ob sie z. B. wie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen erst beim Erhitzen mit starken Säuren zustandekommt, oder ob sie, wie bei den hier erörterten Reaktionen lediglich eines geringen, katalytisch wirkenden Säure- oder Basen-Zusatzes bedarf, um dann so gut wie freiwillig zu verlaufen.

Dieser letzte Fall tritt jedoch nur dann ein, wenn die mit Formaldehyd zu kondensierenden Substanzen ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom in besonderer Molekelanordnung enthalten, wodurch ein oder sogar mehrere Wasserstoffatome der betreffenden Molekel „acidifiziert“, d. h. besonders beweglich gemacht werden. Außerdem drängen diese Sauerstoff- oder Stickstoffatome – in erster Linie natürlich auch das Sauerstoffatom des Formaldehyds – infolge ihrer einsamen Elektronenpaare zu Additionsreaktionen. Sie sind also der eigentliche Anlaß für solche leicht ablaufenden Kondensationen. Sobald die Reaktionsteilnehmer überdies noch polyfunktionell sind, ergibt sich eine rasche Molekelvergrößerung, u. U. die Bildung stark vernetzter Makromolekeln.

Schematische Gliederung der Kondensationsvorgänge

Betrachtet man die der Harzbildung zugrunde liegenden Kondensationsvorgänge, d. h. die Entstehung von Brückenbindungen, etwas eingehender, so kann man dabei – allerdings rein schematisch – drei Phasen unterscheiden:

Zuerst tritt gegenseitige Addition zwischen dem Formaldehyd und der betreffenden sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Verbindung ein. Sie vollzieht sich nach dem Prinzip der Aldolbildung und führt primär zur Entstehung von Methylol-Gruppen, wie dies in (I) an einigen der wichtigsten Vorgänge dieser Art aufgezeichnet ist.



I. Bildung von Methylol-Verbindungen

In zweiter Stufe können die Methylol-Verbindungen intramolekular Wasser abspalten, wobei sich ungemein reaktionsfähige, meist sogar in n.c.n.c.m.c.m.c. Form überhaupt nicht beständige

* Nach einem Vortrag in Wiesbaden am 21. 5. 1948 auf einer Vortragsveranstaltung der GDCh. Vgl. diese Ztschr. 60, 253 [1948].

¹) Arbeiten von H. v. Euler, A. Zinke, K. Hultzsch u. Mitarbb.; Literaturzusammenstellung s. diese Ztschr. A 60, 180, Anm. 8–10 [1948]. Ferner K. Hultzsch, Kunststoffe 37, 205 [1947].

²) K. Hultzsch, Kunststoffe 38, 65 [1948].

³) K. Hultzsch, diese Ztschr. A 60, 179 [1948].