

Komplexverbindungen als Katalysatoren in der präparativen organischen Chemie

Von Prof. Dr. G. HESSE, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

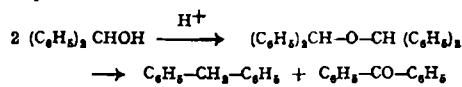
Bereits durch lockere Molekельbindung, die aber stets an bestimmten Stellen eintritt, werden die chemischen Eigenschaften der beteiligten Molekeln wesentlich geändert. Diese Eigenschaftsänderungen können Ursache chemischer Reaktionen sein. Gibt das Reaktionsprodukt den Partner wieder frei oder wird er im Laufe der Umsetzung wieder gebildet, so handelt es sich um eine Katalyse.

Eigenschaftsänderungen durch Komplexbildung

Die Vorstellung, daß bei der Bildung komplexer Verbindungen die chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Teile verändert werden, ist von *Paul Pfeiffer* schon in seinen ersten Arbeiten und immer wieder benutzt worden. Sie hat ihn auch veranlaßt, in Molekельverbindungen vielfach Vorstufen chemischer Umsetzungen zu sehen.

Komplexbildung bedeutet keineswegs immer eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit. Kaliumcyanid, das noch nicht einmal der Kohlensäure widersteht, und Eisen(II)-cyanid, das durch Wasser hydrolysiert und durch Luft oxydiert wird, treten im gelben Blutlaugensalz zu dem wasser-, säure- und luftbeständigen Eisen(II)-cyan-Ion zusammen. Oft lassen sich unbeständige Verbindungen nur in komplexer Bindung fassen, etwa die tertiären Oxoniumsalze in der organischen Chemie.

Andererseits ist eine Unzahl von Fällen bekannt, in denen eine Verbindung an sich ganz beständig ist, aber schon bei Gegenwart von Spuren einer Verunreinigung der Zersetzung verfällt. Z. B. schreibt *Grignard*, Benzhydrol lasse sich nicht nach seiner Reaktion aus Benzaldehyd und Phenylmagnesium-bromid erhalten. In der Tat, wenn man die Äther-Lösung des Rohprodukts nicht mit Soda ausschüttelt, so genügt schon die Spur aus der Aufarbeitung mit geführter Säure, um das Benzhydrol in den Tetraphenyl-dimethyläther zu verwandeln, und dieser zersetzt sich schließlich bei unvorsichtiger Destillation in Diphenylmethan und Benzophenon:



Ähnlich wirken alle Substanzen, die mit Alkoholen lockere Verbindungen eingehen können; Verbindungen, die sich bei geeigneter Konstitution des Alkohols durch Farberscheinungen (Halochromie) verraten und die in großer Zahl isoliert worden sind¹⁾. Wir führen daher diese Veränderungen auf die Komplexbildung zurück und ahnen, daß zwischen Halochromie, Komplexbildung und Katalyse ein ursächlicher Zusammenhang besteht. *Pfeiffer* hat diese Vorstellung zuerst allgemein ausgesprochen und begründet²⁾.

Über organische Molekельverbindungen

Die Zusammensetzung der anorganischen Molekельverbindungen wird durch die Koordinationszahl geregelt.

In der organischen Chemie scheint es zunächst anders zu sein. Eine Molekkel Alkohol addiert stets ein Proton oder ein Borfluorid und zwei Molekeln Alkohol treffen auf ein Zinn-tetrachlorid, einerlei ob dieser Alkohol eine kurze oder lange Kette von Kohlenstoffatomen hat. Nur in wenigen Fällen steigt die Koordinationszahl mit der Anzahl der Methylen-Gruppen, z. B. bei den Choleinsäuren³⁾ oder den neuerdings eingehend untersuchten Verbindungen aus unverzweigten aliphatischen Ketten und Harnstoff⁴⁾. Die Deutung hat *Pfeiffer*⁵⁾ gegeben: nicht der Kohlenstoff ist das Koordinationszentrum in den normalen organischen Molekельverbindungen, sondern die funktionelle Gruppe ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$ u. a.) oder eine Doppelbindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen. Systeme von konjugierten Doppelbindungen, wie im Benzolkern, können als eine Einheit auf-

¹⁾ P. Pfeiffer: Organische Molekельverbindungen, S. 32ff., Stuttgart 1922.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 376, 285 [1910].

³⁾ H. Wieland u. H. Sorge, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 97, 1 [1916]; H. Rheinbold, Liebigs Ann. Chem. 451, 258 [1927]; 473, 253 [1929].

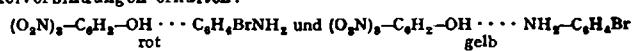
⁴⁾ W. Schlenk Jr., Liebigs Ann. Chem. 665, 204 [1949]; vgl. diese Ztschr. 62, 447 [1949].

⁵⁾ P. Pfeiffer, Naturwiss. 14, 1100 [1926].

treten. Findet sich eine funktionelle Gruppe zweimal in einer Molekkel, so verdoppelt sich auch die Zahl der angelagerten Partner; dies hat er an den Di- und Triketonen für die Anlagerung von Aluminiumbromid belegen können⁶⁾. In den methoxyl-haltigen aromatischen Ketonen⁷⁾ und den Aminoketonen⁸⁾ haben beide Arten von funktionellen Gruppen ihre spezifischen Anlagerungsfähigkeiten behalten und die Höchstzahl der gebundenen Salzmolekeln ist die Summe aus dem Bindungsvermögen der beiden Gruppen.

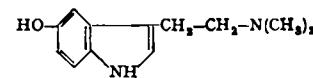
Hieraus folgt aber, daß die Addenden in einer organischen Molekельverbindung lokalisiert sind. Ihr Einfluß auf das chemische Verhalten wird sich im wesentlichen auf eine Bindung beschränken und nur in untergeordnetem Maße darüber hinausstrahlen.

Unter dem Einfluß der *Pfeifferschen* Vorstellungen ist es *E. Hertel*⁹⁾ gelungen, diese Lokalisierung der Addenden durch die Auffindung komplexisomerer Verbindungen zu beweisen. Pikrinsäure gibt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen rote Molekельverbindungen, in denen das ganze aromatische System die Verknüpfung besorgt. Sie gibt andererseits mit Aminen gelbe Ammoniumsalze. Aus 1 Mol o-Bromanilin und 1 Mol Pikrinsäure kann man 2 isomere, ineinander umwandelbare Molekельverbindungen erhalten:



Der Schluß ist überzeugend, daß im ersten Fall das ungesättigte System des Benzolkerns, im zweiten der Amin-Stickstoff die Bindung der Pikrinsäure besorgt.

Später ist von *H. Wieland*, *Hesse* und *Mittasch* die gleiche Erscheinung auch bei einem tierischen Alkaloid, dem Bufotenin, aufgefunden worden¹⁰⁾. Es gibt ein rotes Pikrat am Indol-Ring und ein isomeres gelbes



an der Dimethylamino-Gruppe; beide sind leicht ineinander umwandelbar. Schließlich wurde auch noch die dritte von der Theorie geforderte Komplexverbindung mit 2 Mol Pikrinsäure bekannt, in der beide Koordinationszentren angelagert haben und die nur noch in einer Form auftritt.

Diese isomeren Pikrinsäure-Verbindungen repräsentieren zugleich die beiden Haupttypen organischer Molekельverbindungen. Die roten Formen kommen dadurch zustande, daß die stark polare Pikrinsäure im leicht polarisierbaren aromatischen Kern einen Dipol induziert und die beiden „Stabmagnete“ sich dann einfach zusammenlagern. Solche Verbindungen werden als Assoziationskomplexe oder Deformationskomplexe bezeichnet und zeichnen sich oft durch tiefe Farben aus. Die gelben Formen sind Ammoniumsalze, bei denen das Proton der Pikrinsäure an das „einsame“ Elektronenpaar am Stickstoff angelagert ist.

Die Mehrzahl aller Molekельverbindungen mit fester Zusammensetzung entsteht wie das gelbe *Hertelsche* Addukt durch „Elektronen-Anteiligkeit“. Hierfür ist es ganz unwesentlich, daß das Proton eine elektrische Ladung trägt, denn das Amin ist ja vorerst neutral, also elektrostatisch indifferent; erst durch die Anlagerung wird es zum Kation eines salzartigen Körpers. Die Zusammenlagerung erfolgt vielmehr aus dem Bestreben des Protons heraus, die nächstgelegene Edelgasschale (hier die Helium-Schale) zu erreichen, wozu es zwei Elektronen aufnehmen muß. Ebenso können auch andere, neutrale Partner addiert werden, denen Elektronenpaare zur Symmetrie ihrer Valenzelektronenschale fehlen, z. B. BF_3 , BCl_3 , BeCl_2 , CuCl_2 , CoCl_2 , CrCl_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 und SbCl_5 . Man nennt diese Stoffe „elektrophil“ oder Ansolvosäuren.

⁶⁾ P. Pfeiffer, K. Kallbach u. E. Haack, Liebigs Ann. Chem. 460, 138 [1928].

⁷⁾ P. Pfeiffer u. E. Haack, ebenda 460, 156 [1928].

⁸⁾ P. Pfeiffer, F. Goebel u. O. Angern, Liebigs Ann. Chem. 460, 265 [1925].

⁹⁾ E. Hertel, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1559 [1924]; E. Hertel u. Mittasch, Liebigs Ann. Chem. 451, 179 [1927].

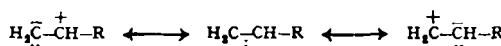
¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2099 [1931].

Andererseits sind unverbundene Elektronenpaare (:) kein Privileg des Ammoniaks oder der Amine; ihnen schließen sich das Wasser und seine Derivate, die Halogenwasserstoffsäuren und Halogenide, ferner das Hydroxyl-Ion und andere an: $:NH_3$, $:NH_2R$, $:NHR_2$, $:NR_3$, $:OH_2$, $:ORH$, $:OR_2$, $:FH$, $:CIH$, $:BrH$, $:CIR$, $:OH^-$.

Auch die Äthylen-Bindung hat nach moderner Auffassung ein überzähliges Elektronenpaar, das leicht „anteilig werden“ kann. Man weiß lange, daß Äthylen an Stelle von Ammoniak in Komplexe eintritt, z. B. in dem einfach gebauten Dichloro-diaminplatin

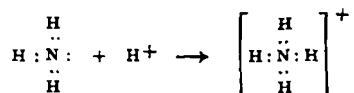


Weitere Überlegungen zwingen zu der Annahme, daß dieses überzählige (π)-Elektronenpaar erst dann für Anlagerungen zur Verfügung steht, wenn es ganz auf eines der beiden Kohlenstoffatome übergegangen ist. Zur normalen („Ruhe“)-Form der Doppelbindung kommen dann noch 2 mesomere Grenzformen, die anlagerungs-, und wie wir sehen werden, reaktionsfähig sind:



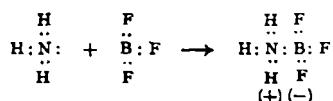
Semipolare Bindungen

Bei der Anlagerung einer Ansolvosäure an eine Stelle mit unverbundem Elektronenpaar bleibt dieses meist im Anziehungsbereich des Atomkerns, dem es vorher angehört hat. Es entsteht eine neue, homöopolare Bindung. Im Ammonium-Ion



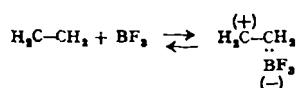
unterscheidet sich das später gekommene Wasserstoffatom in nichts mehr von den 3 anderen. Seine positive Ladung ist dem ganzen Komplex eigen.

Analog lagert Ammoniak das neutrale Borfluorid zu einem sehr festen, wasserbeständigen Komplex an:



in dem auch das Bor die erstrebte Neon-Schale hat. Solche Molekельverbindungen aus neutralen Partnern sind aber stark polar gebaut. Das anteilige Elektronenpaar gehört beiden Kernen an; es ist also gewissermaßen ein Elektron vom Stickstoff auf das Bor übergegangen und dieser dadurch positiv, jenes negativ geworden. Der neuen homöopolaren Bindung überlagert sich eine zweite, die polar ist. Das Streben nach symmetrischer Elektronenverteilung erweist sich stärker als das nach vollständigem Ladungsausgleich.

Bei der doppelten Bindung wird das π -Elektronenpaar durch die Anlagerung des elektrophilen Partners in einer extremen Stellung festgehalten und auch in diesem Fall ein Dipol erzwungen,



der sich über 2 Atombindungen hinweg erstreckt.

Über den Mechanismus chemischer Reaktionen

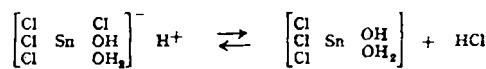
Unter diesem Titel hat P. Pfeiffer¹¹⁾ selbst seine Vorstellungen und Versuche zusammengefaßt.

Er ging von der Deutung der Hydrolyse des Zinn(IV)-chlorids und Zinn(IV)-bromids aus¹²⁾. Da es ihm gelang, Anlagerungsverbindungen wie $[Cl_4Sn(\cdots OH_3)] + 3 H_2O$ zu isolieren, so nahm er an, daß diese Anlagerung von Wasser an das Zinn-Atom der erste Schritt zur Abspaltung von Cl^- ist. Da das Wasser durch die Anlagerung stark polarisiert wird, müssen solche Anlagerungsverbindungen Säuren sein. A. Werner hat dies bereits erkannt, und von H. Meerwein wurde es auch für andere wasserstoff-haltige Lösungsmittel festgestellt; er führte

¹¹⁾ Organische Molekülverbindungen, S. 263ff., aaO. [1922].

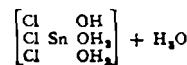
¹²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 87, 235 [1914].

daher für die anlagerungsfähigen Verbindungen die Bezeichnung „Ansolvosäuren“ ein. Das Hydrat des Zinn(IV)-chlorids geht also über in eine Tetra-chloro-aquo-hydroxo-zinnsäure:



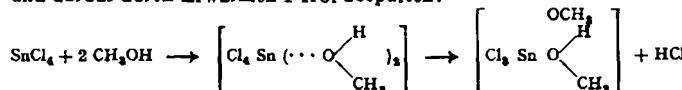
Diese kann man, nach obiger Formulierung, ebensogut als Anlagerungsverbindung aus HCl und einem wasserhaltigen basischen Zinnchlorid auffassen. Tatsächlich zerfällt sie beim Erhitzen in diesem Sinne. Damit ist die erste der Sn-Cl-Bindungen hydrolysiert.

Das Umsetzungsprodukt ist aber koordinativ nicht mehr gesättigt und nimmt daher wieder eine Moleköl Wasser auf. Auch



konnte von Pfeiffer isoliert werden. Über sie nimmt die Hydrolyse in gleicher Weise ihren Fortgang.

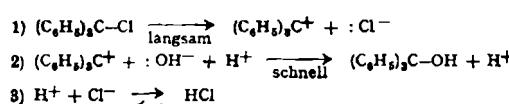
Ganz entsprechend verläuft die Alkoholyse. Hier kann man bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung mit 2 Molekülen Alkohol fassen und daraus durch Erwärmen 1 HCl abspalten:



Pfeiffer ist nun geneigt, diesen Verlauf der Solvolyse auch bei anderen homöopolaren Halogenverbindungen anzunehmen. $SiCl_4$ und $GeCl_4$ werden noch leicht hydrolysiert, CCl_4 aber nicht mehr. Tetrachlorkohlenstoff hat eben an seinem Zentralatom bereits die Edelgasschale und damit die maximale Koordinationszahl. Da der erste Schritt nicht möglich ist, unterbleibt die ganze Hydrolyse.

Auch die Stabilisierung der Eisen-Cyan-Bindung im Blutlaugensalz erklärt sich überzeugend durch Blockierung der Koordinationsstellen am Eisen durch die weiteren Cyan-Ionen. Hierdurch wird die Wasseranlagerung, die der Hydrolyse vorausgehen müßte, unmöglich gemacht.

Es gibt aber Kohlenstoff-Chlor-Bindungen am koordinativ gesättigten Kohlenstoff-Atom, die leicht hydrolysiert; es sind die in den tertiären Chloralkylen, bes. gut bekannt im Triphenyl-chlormethan. Der Mechanismus ist hier vollkommen anders. Triphenyl-chlormethan gibt in geeigneten Lösungsmitteln nachweislich Chlor-Ionen ab¹³⁾. Die Hydrolyse besteht einfach in der Vereinigung des Triphenyl-methyl-Ions mit dem Hydroxyl-Ion des Wassers:



Der gleiche Mechanismus dürfte für alle tertiären Halogenalkyle gelten. Zwar sind bei den aliphatischen Gliedern Ionen nicht direkt nachgewiesen, aber sie reagieren in der Wärme ziemlich rasch mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung. Ferner ist ihre Verseifung, wie die des Triphenyl-chlormethans, eine Reaktion erster Ordnung¹⁴⁾. Die Ionisation des Halogenids als die langsamste Teilreaktion ist für die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufs maßgebend.

Die Vorstellung, daß auch Umsetzungen von homöopolaren organischen Verbindungen über Ionen verlaufen können und daß dann die Herausbildung dieser Ionen das eigentliche Problem ist, hat sich in der Folge als überaus fruchtbar gezeigt.

Ausnutzung der Komplexbildung zur Reaktionsbeschleunigung

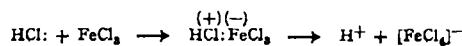
Primäre und viele sekundäre Halogenverbindungen werden außerordentlich schwierig verseift; selbst das aromatisch substituierte Benzylchlorid wird durch Wasser bei 100° kaum angegriffen. Die Geschwindigkeit muß sich aber steigern lassen, wenn es gelingt, den Dissoziationsgrad zu erhöhen. Nun ist Dissoziation ein Grenzfall der Polarisation, die sich durch die Anlagerung von Komplexbildnern vergrößern läßt. Tatsächlich konnte H. Meerwein¹⁵⁾ zeigen, daß Salzsäure, die in Äther keine

¹³⁾ W. Schlenk u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 372, 10 [1910].

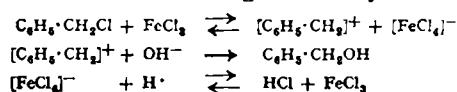
¹⁴⁾ Ch. K. Ingold, E. Hughes u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1935, 255; 1936, 225; 1937, 1177, 1183, 1192.

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 453, 33 [1927].

sehr starke Säure ist, durch die Anwesenheit von komplexbildenden Metallhalogeniden eine sehr viel stärkere Säure wird:



Tatsächlich gelingt in Gegenwart von FeCl_3 die Verseifung des Benzylchlorids mit Wasser von 100° so glatt, daß dies ein technisches Verfahren zur Herstellung von Benzylalkohol wurde¹⁶⁾:

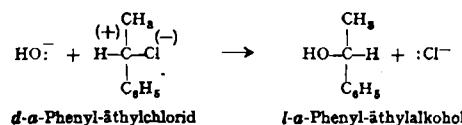


Auf dem gleichen Prinzip beruhen die meisten Kondensationsreaktionen, die sich unter dem Einfluß eines „Kondensationsmittels“ wie Zinkchlorid, Borfluorid, Aluminiumchlorid, Zinn(IV)-chlorid, Antimon(V)-chlorid oder Säuren abspielen. Alle diese Stoffe und noch viele andere lagern sich an die funktionelle Gruppe organischer Moleküle an, polarisieren sie dadurch und bereiten sie zur Reaktion vor. Zwischen ihnen gibt es aber doch gewisse Unterschiede. So lagert sich BF_3 besonders gern an Sauerstoff, ZnCl_2 oder H^+ lieber am Stickstoff an und AlCl_3 an Halogenen. Das kleine Borfluorid polarisiert stark, das voluminöse SnCl_4 nur mäßig. H^+ oder FeCl_3 oder HgCl_2 sind in wäßrigem Medium brauchbar, BF_3 z. B. nicht. Dadurch hat man es in der Hand, Angriffsart und Angriffsstärke durch Auswahl der geeigneten Komplexbildner in weiten Grenzen zu verändern.

Waldensche Umkehrung

Organische Halogenverbindungen lassen sich auch mit Lauge verseifen. Die Reaktion verläuft aber bimolekular¹⁴⁾. Vor allem tritt das Hydroxyl dabei nicht an den Platz, den das Halogen verlassen hat, sondern an den im Kohlenstofftetraeder entgegengesetzten. Dies wird feststellbar, wenn man an einem asymmetrischen Kohlenstoff substituiert: man gelangt von der d- in die l-Reihe, es tritt Waldensche Umkehrung ein. Nimmt man nicht Natronlauge, also OH^- , sondern Silberhydroxyd, so bleibt die Umkehrung aus.

P. Pfeiffer forderte, daß der Substituent (OH^-) von der Richtung an das Kohlenstoffatom herantreten müsse, die der Bindungsrichtung des Halogens genau entgegengesetzt ist¹¹⁾. Durch die Ionen-Vorstellung ist dies verständlich geworden:



Die Theorie von Ingold¹⁸⁾ geht davon aus, daß die C-Cl-Bindung polar ist. Dies beruht darauf, daß das Chlor-Atom infolge seiner höheren Kernladung einen stärkeren Zug auf das Bindungselektronenpaar ausübt als der Kohlenstoff, und man kann es durch Dipolmoment-Messung nachweisen. Ein negativ geladener Reaktionspartner kann sich also nur vom positiven Ende dem Dipol nähern. Infolge seiner negativen Ladung drängt er während der Annäherung das Halogen mitsamt seinem Elektronenpaar vom Kohlenstoff ab und tritt schließlich mit ihm in Bindung; gleichzeitig geht das Chlor-Ion ganz fort. Lösung der alten Bindung und Bildung der neuen erfolgen also zu gleicher Zeit. Die 3 anderen Substituenten ordnen sich dann wieder symmetrisch in Tetraederecken an. An räumlichen Modellen leuchtet der Vorgang ohne weiteres ein; auf dem Papier läßt er sich leider nur sehr unvollkommen darstellen.

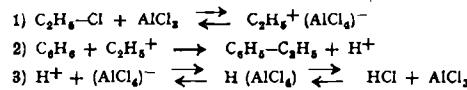
Katalyse durch Komplexbildung

Wenn nach einer durch Komplexbildung möglich gewordenen Reaktion der Komplexbildner nicht am Endprodukt gebunden bleibt, sondern wieder auf das Ausgangsmaterial übergehen kann, dann wird sie zu einer katalytischen. Dies war schon bei der Verseifung des Benzylchlorids mit FeCl_3 der Fall. Oft findet man stöchiometrische und katalytische Umsetzungen nebeneinander in der gleichen Gruppe von Reaktionen. Dies gilt vor allem für die Synthesen nach Friedel und Crafts, deren Untersuchung mehr als jede andere zur Entwicklung der hier vorgebrachten Gedankengänge beigetragen hat¹⁹⁾.

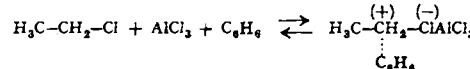
Die Synthese der Kohlenwasserstoffe aus Halogenalkylen und Aromaten ist eine katalytische Reaktion. Als Vermittler

¹⁶⁾ Schultze, D.R.P. 82927 u. 85493; Friedlander 4, 143, 145.
¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 383, 124 [1911]; Z. anorg. allg. Chem. 87, 240 [1914].
¹⁸⁾ Ch. K. Ingold u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1937, 1256.
¹⁹⁾ G. Hesse in Schwabs Handbuch der Katalyse, Bd. 7, Teil I, S. 100. J. Springer, Wien 1943.

sind alle jene elektrophilen Reagenzien brauchbar, die wir bereits als Kondensationsmittel und Förderer der Verseifung kennen gelernt haben, vor allem AlCl_3 , AlBr_3 und H^+ . Es liegt nahe, ihren Einfluß auf die Halogenverbindung wieder in der Anlagerung und damit verbundenen Polarisation zu sehen und die eigentliche Umsetzung zwischen (Krypto-)Ionen erfolgen zu lassen, etwa:



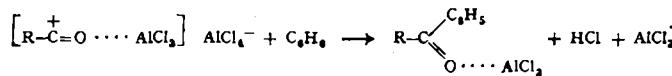
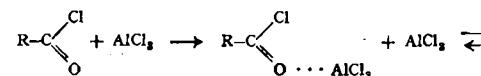
Danach wird einfach ein Proton aus dem Benzol durch das Äthyl-Ion des Chloräthan-Adduktes verdrängt. Da Benzol in D_2SO_4 auch H gegen D austauscht, trifft diese Deutung wohl im wesentlichen das Richtige. Allerdings braucht man nicht anzunehmen, daß wirklich freies Äthyl-Ion auftritt. Vieles spricht dafür, daß im Sinne alter Pfeifferscher Vorstellungen der dem Chlor benachbarte Kohlenstoff durch die Addition „ungesättigt“ wird und das aromatische System zu einem Assoziationskomplex anlagert,



worauf sich die weitere Umsetzung erst im „ternären“ Komplex vollzieht. Derartige ternäre Komplexe sind durch Überführungsmessungen nachgewiesen und sogar isoliert worden. Wesentlich erscheint uns nur, daß das $(\text{AlCl}_4)^-$ mit beiden Bindungselektronen austritt und der Wasserstoff beide zurückläßt, daß also nicht Radikale und Atome, sondern geladene Teilchen ausgetauscht werden. Nur dadurch kommt man zum Verständnis der Substitutionsregelmäßigkeiten am Benzolkern (o, p- bzw. m-Substitution) wie auch der Waldenschen Umkehrung.

Auf jeden Fall wird schließlich HAlCl_4 abgespalten, das nach Gleichung (3) den Komplexbildner AlCl_3 zurückbildet.

Zum Unterschied von der Synthese der Kohlenwasserstoffe ist die Ketonsynthese nach Friedel und Crafts keine katalytische Reaktion, denn sie braucht mehr als 1 Mol AlCl_3 (Olivier). Die Deutung gab Dilthey²⁰⁾ unter Berücksichtigung der Pfeifferschen Erkenntnisse über die Lokalisation der Addenden in den organischen Molekülen verbindungen. Er wies darauf hin, daß ein AlCl_3 sehr fest am Sauerstoff des Säurechlorids gebunden wird und daher für die Aktivierung der C-Cl-Bindung nicht zur Verfügung steht. Es wird auch nicht frei, wenn aus dem Säurechlorid ein Keton geworden ist, denn auch Ketone geben sehr feste Molekerverbindungen mit Aluminiumchlorid. Erst ein Überschuß über die molare Menge hinaus lagert sich am Halogen an und bringt die Umsetzung katalytisch in Gang:

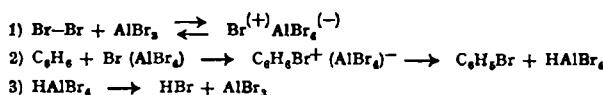


Durch Wasser, als dem noch stärkeren Komplexbildner, wird das Keton bei der Aufarbeitung in Freiheit gesetzt. Ganz entsprechend verläuft die Bildung des Triphenyl-chlormethans aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Bei der Ketonsynthese mit organischen Säureanhydriden sind sogar 2 Mol Aluminiumhalogenid für einen vollständigen Umsatz erforderlich²¹⁾: eines wird am Endprodukt festgelegt, ein zweites durch die entstehende Carbonsäure zerstört.

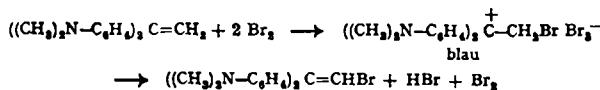
Nahe verwandt mit der Friedel-Craftsschen Reaktion ist die Halogensubstitution am Benzolkern. Man findet auch heute noch fast allgemein die Ansicht, daß die Bromierung mit der Addition von zwei Bromatomen an einer Kerndoppelbindung beginnt, genau wie beim Äthylen, nur daß dann „zur Rückbildung des aromatischen Systems“ alsbald Bromwasserstoff-Abspaltung folgt. Nun kennt man aber seit langem eine Reaktion, die zweifellos so einsetzt: nämlich die Bromierung im Licht. Das Ergebnis ist aber keineswegs eine Abspaltung von HBr , sondern der unbeständige Zwischenzustand stabilisiert sich in anderer Richtung, indem in rascher Dunkelreaktion die beiden restlichen Doppelbindungen auch noch Brom anlagern und Derivate des Cyclohexans entstehen. Wir haben eine reine Addition. Die unter Mitwirkung eines Katalysators erfolgende Substitution muß von

²⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1350 [1938].
²¹⁾ Heller, diese Ztschr. 19, 669 [1906].

Anfang an anders angelegt sein. Die Gleichheit der Katalysatoren mit denen der Friedel-Craftschen Reaktion macht einen ähnlichen Verlauf wahrscheinlich:



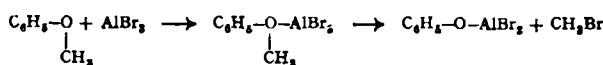
Einen derartigen Mechanismus haben Pfeiffer und Wizinger²²⁾ für die Substitution des p-Dimethylamino-Derivats vom 1,1-Diphenyläthylen durch Isolierung eines salzartigen Perbromids sichergestellt:



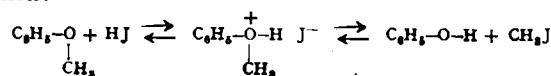
Das blaue, salzartige Addukt zerfällt nach kurzer Zeit in das Substitutionsprodukt, HBr und freies Brom. Dem Einwand, daß diese Reaktion wegen der Gegenwart basischer Gruppen mit der Substitution eines Kohlenwasserstoffs nicht vergleichbar ist, begegnen Pfeiffer und Schneider²³⁾ durch den Nachweis ganz entsprechender Zwischenstufen bei der Bromierung des Di-biphenyl-äthylen. Meerwein²⁴⁾ sowie Pfeiffer und Wizinger²⁵⁾ haben diese Vorstellungen auf die Substitutionsreaktion der Benzol-Doppelbindung übertragen.

Bei sauerstoff-haltigen organischen Verbindungen tritt die katalytische Wirkung der homöopolaren Halogenide (AlCl_3 , SbCl_3) meist zurück gegenüber der des einfachsten elektrophilen Addenden: des Wasserstoff-Ions. In vielen Fällen, wo solche Reaktionen etwa mit Aluminiumchlorid durchgeführt werden, gelingen sie besser in Gegenwart einer Spur von Feuchtigkeit. Wirksam ist dann in erster Linie die starke Säure $\text{H}(\text{AlCl}_3\text{OH})$, die aus AlCl_3 und Wasser entsteht.

Eine Reaktion, bei der H^+ und Aluminiumhalogenide etwa gleich gut zum Ziel führen, ist die Verseifung der Phenoläther. Alle Phenoläther addieren auf jede Alkoxy-Gruppe ein AlBr_3 : Anisol oder Nerolin also eines, Hydrochinon-dimethyläther zwei²⁶⁾. Beim Erwärmen in Benzol-Lösung zerfallen diese Additionsverbindungen in Alkylbromid und Phenol-Aluminiumbromid, das sich mit Wasser spalten läßt:

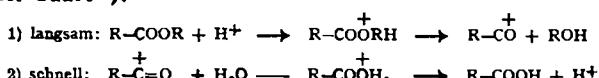


Ganz analog reagiert Jodwasserstoff bei der Zeiselschen Reaktion:

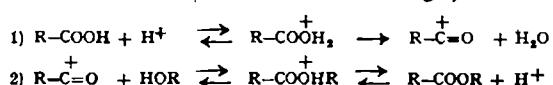


Der Zerfall des Oxoniumsalzes, das hier als Zwischenprodukt auftritt, entspricht der Zersetzung quartärer Ammoniumverbindungen beim Hofmannschen Abbau der tertiären Amine.

Diese Zwischenbildung von Oxoniumsalzen scheint der Schlüssel zum Verständnis der meisten H^+ -Katalysen zu sein. Hierauf hat P. Pfeiffer schon 1910 hingewiesen²⁷⁾ und auch die Verwandtschaft mit den Katalysen durch Metallverbindungen erkannt. Am besten kennt man heute den Verlauf der Esterverseifung. Kinetische Messungen und Versuche mit H_2^{18}O haben erwiesen, daß das Oxoniumsalz zunächst langsam unter Abgabe von ROH zerfällt, worauf das Ion $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ sehr rasch Wasser anlagert; aller isotope Sauerstoff befindet sich nachher in der Säure²⁸⁾:



Entsprechend vollzieht sich die Veresterung²⁹⁾:



Der weitere Ausbau der Oxonium-Theorie, die die meisten Reaktionsabläufe sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen auf die Zwischenbildung von Oxoniumsalzen zurückführt, stammt hauptsächlich von H. Meerwein. Es können hier nur einige Beispiele gegeben werden.

²²⁾ P. Pfeiffer u. R. Wizinger, Liebigs Ann. Chem. 461, 132 [1928].

²³⁾ P. Pfeiffer u. P. Schneider, J. prakt. Chem. (2) 129, 129 [1931].

²⁴⁾ Diese Ztschr. 38, 815 [1925].

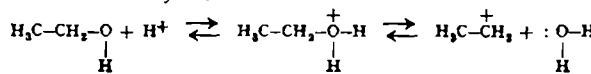
²⁵⁾ P. Pfeiffer u. E. Haack, Liebigs Ann. Chem. 460, 156 [1928].

²⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 376, 285 [1910].

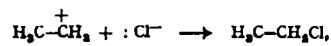
²⁷⁾ Polanyi u. Szabo, Trans. Faraday Soc. 30, 508 [1934]; Datta, Day u. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1939, 838.

²⁸⁾ Vgl. M. Schacht, diese Ztschr. 61, 467 [1949].

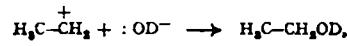
Bei der Einwirkung starker Mineralsäuren auf Alkohole entstehen, je nach den Reaktionsbedingungen, anorg. Ester, Äther oder Olefine. Stets bildet sich zunächst das Oxoniumsalz – und zwar umso leichter, je basischer der Sauerstoff ist; dies zerfällt in Wasser und Alkyl-Kation:



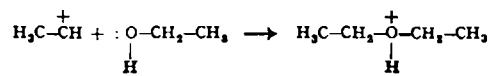
Bei Säureüberschluß reagiert es hauptsächlich mit dem Anion der Säure zum Ester:



In stark verdünnter Lösung mit dem Anion des Wassers (Austausch):

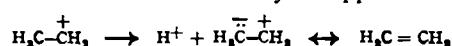


bei Alkohol-Überschluß mit einer Alkohol-Molekel:



Es bildet sich das Oxoniumsalz eines Äthers, das in Äther und die Säure zerfällt; ein besonders leicht verlaufender Fall dieser Reaktion ist die erwähnte Bildung von Tetraphenyl-dimethyläther aus Benzhydrol.

Bei hoher Temperatur zersetzt sich das Kation unter Abstoßung eines Protons aus der Methyl-Gruppe zum Olefin:



Alle diese Reaktionen sind katalytisch, denn sie lassen entweder das Proton des addierten Anions übrig oder sie liefern ein Proton zurück; es ist aber nie individuell das gleiche Proton, das im Anfang eingesetzt wurde.

Hier schließt sich auch die heterogene Katalyse, z. B. am Aluminiumoxyd-Kontakt, an. Es ist bekannt, daß Alkohole von Aluminiumoxyd unter erheblicher Wärmetönung stark adsorbiert werden. Diese Adsorption ist nichts anderes als die Bildung von Anlagerungsverbindungen des Sauerstoffs an geeigneten Stellen der Oxydoberfläche. Mit Hilfe der „isomorphen Aufwachung“ konnte vor allem Willems³⁰⁾ in den letzten Jahren zeigen, daß für die Beziehungen organischer Stoffe zu anorganischen Trägern die gleichen funktionellen Gruppen maßgebend sind wie für die Bildung organisch-anorganischer Molekельverbindungen. Diese „topochemische“ Molekельverbindung des Alkohols reagiert dann genau so weiter wie die echte in Lösung: sie gibt entweder Olefin (360°) oder Äther (240°).

Zur Aktivierung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung in den primären und sekundären Aminen werden die bisher behandelten Komplexbildner wohl schon zu fest gebunden; hierfür eignen sich ZnCl_2 , SbCl_3 und Borsäure besser. Untersucht wurde besonders die Reaktion der primären Amine mit Ketonen (ZnCl_2 , CdJ_2), die beim Anilin zu Anilen führt. Hier besteht freilich auch die Möglichkeit, daß das Keton den Katalysator addiert und dadurch aktiviert wird. Da aber nur solche Amine unter Zinkchlorid-Katalyse leicht reagieren, die mit ZnCl_2 nachweisbare Molekельverbindungen geben, nimmt Reddelien³¹⁾ an, daß in der Hauptsache das Amin aktiviert wird. Antimonpentachlorid findet in der Farbstoffsynthese Anwendung, z. B. bei der Herstellung von Flavanthren aus β -Amino-anthrachinon; Borsäure wurde von R. Kuhn bei der künstlichen Herstellung von Lactoflavin aus einem Aminoxylidin und Alloxan benutzt. Sie wirkt sicher nicht einfach als Säure, sondern wohl entsprechend wie BF_3 in wasserfreiem Medium.

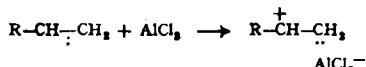
Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ist durch Komplexbildung aktivierbar, wenn benachbarte Doppelbindungen oder funktionelle Gruppen einen Angriffspunkt dazu bieten. Dies ist beim Benzol und den Olefinen der Fall, die mit Aluminiumchlorid bei tiefer Temperatur lockere Additionsverbindungen geben und in der Hitze in vielfältiger Weise isomerisiert oder dehydriert werden (Schollsche Reaktion).

Aber auch die Paraffinkohlenwasserstoffe werden durch Aluminiumchlorid reaktionsfähig gemacht. Wahrscheinlich bilden sich Wasserstoff-Bindungen aus, doch konnten bisher noch keine Addukte isoliert werden.

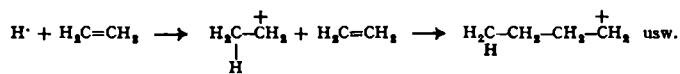
²⁹⁾ J. Willems, Naturwiss. 32, 324 [1944].

³⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 388, 165 [1912].

Die Kohlenstoff-Doppelbindung wird nach unseren heutigen Vorstellungen durch die Anlagerung von BF_3 , AlCl_3 oder auch schon von Säure (H^+) in ihre semipolare Grenzform gezwungen und darin festgehalten:



Diese Addukte haben wie das Äthyl-Ion ein Elektronensextett an einem positiv geladenen Kohlenstoffatom und sind daher sehr reaktionsfähig; sie lagern Wasser, Halogenwasserstoffsäuren, Carbonsäuren, ja sogar Benzolkohlenwasserstoffe (Balsohn³¹) an. In Abwesenheit eines geeigneten Addenden erfolgt Polymerisation nach dem Schema



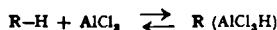
durch eine „Ionen“kette, wobei der Katalysator als eine Endgruppe in der Kettenmolekel eingebaut wird.

Auch die Umsetzung von Leichtmetallverbindungen mit organischen Molekülen erfolgt oft unter katalytischem Einfluß. So hat es sich gezeigt, daß bei Reduktionen mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$, z. B.



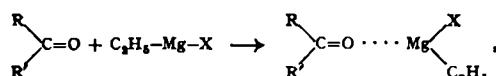
das Lithiumaluminiumhydrid mitunter zum größten Teil, aber nicht ganz, durch LiH ersetzt werden kann³²). Offenbar wirkt das für sich allein gar nicht darstellbare AlH_3 katalytisch, indem es sich an immer neues LiH anlagert und dieses in gleicher Weise reaktionsfähig macht wie AlCl_3 die Halogenverbindungen.

Vielleicht läßt sich die wasserstoffaktivierende Wirkung des Aluminiumchlorids bei der Schollschen Reaktion durch einen sehr lockeren Komplex

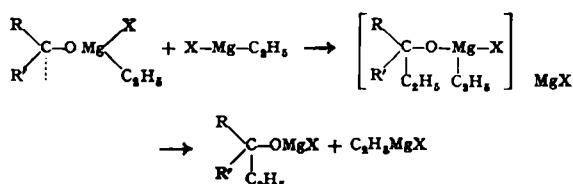


deuten.

Bei der Grignard-Reaktion fand P. Pfeiffer, daß die eigentliche Umsetzung durch einen Überschuß der Grignard-Verbindung katalysiert wird³³); vermeidet man ihn, so erhält man in vielen Fällen nur lockere Anlagerungsprodukte von Alkylmagnesiumhalogenid an die Carbonyl-Gruppe (Meisenheimer):

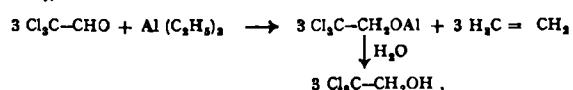


die bei der Hydrolyse mit Wasser das Keton zurückgeben. Offenbar wird ein Mol Grignard-Verbindung am Sauerstoff derart festgelegt, daß es nicht zur Reaktion mit dem Kohlenstoff kommt; gleichzeitig wird aber die C=O-Doppelbindung aktiviert. Da nach der Addition einer Grignard-Verbindung an C und O die Festlegung der ersten aufhört, genügt ein geringer Überschuß über die molare Menge, um alles umzusetzen:



Die gestrichelte Linie bedeutet einen ungesättigten Zustand am Carbonyl-kohlenstoff; es bleibt dabei vorläufig offen, ob es sich um den Austausch von Radikalen oder Ionen handelt.

Zinkdiäthyl und Aluminiumtriäthyl wirken neben der entsprechenden Additionsreaktion auch einfach reduzierend auf Carbonyl-Verbindungen³⁴), z. B.



bei Boralkylen überwiegt stets diese Reaktionsweise. Die Reaktion von Meerwein³⁵) und Ponndorf ist mit diesen nahe verwandt.

³¹ Bull. Soc. chim. France (2) 31, 539 [1879].

³² J. E. Johnson, R. H. Blizzard u. H. W. Carhart, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3664 [1948].

³³ J. prakt. Chem. (2) 163, 242 [1939].

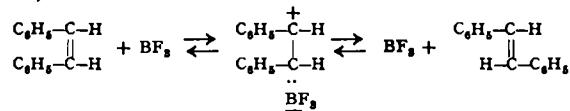
³⁴ H. Meerwein, G. Hinz, H. Majeri u. H. Sönke, J. prakt. Chem. (2) 147, 226 [1936].

³⁵ Ebenda (2) 147, 211 [1936].

Umlagerungen

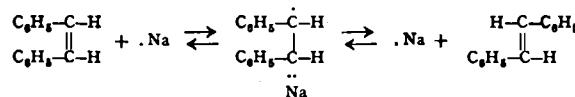
Trifft eine reaktionsfähige Substanz mit einem Katalysator zusammen, ohne daß ein Reaktionspartner anwesend ist, so kann sich die Einwirkung auf eine oft kaum nachweisbare Komplexbildung beschränken. Vielfach kommt es aber zu einer Reaktion, die 1) Polymerisation, 2) Umlagerung, 3) Gruppenaustausch zwischen 2 Molekülen sein kann.

Eine Umlagerung mit durchsichtigem Mechanismus ist die Isomerisierung des cis-Stilbens zum trans-Stilben mit Borfluorid³⁶):

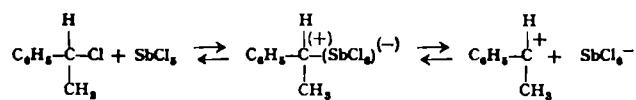


Sie erfolgt über ein labiles Addukt, in dem die Doppelbindung zwischen den Äthylen-C-Atomen aufgehoben ist und daher freie Drehbarkeit besteht.

Die gleiche Umlagerung erreicht man mit Stoffen, die nicht ein Elektronenpaar, sondern nur ein einzelnes Elektron aufnehmen können (Alkalimetalle, Radikale, NO_2). Man deutet sie sinngemäß über eine Additionsverbindung, der die Biradikalform der Doppelbindung mit entkoppeltem π -Elektronenpaar zugrunde liegt (R. Kuhn³⁷):

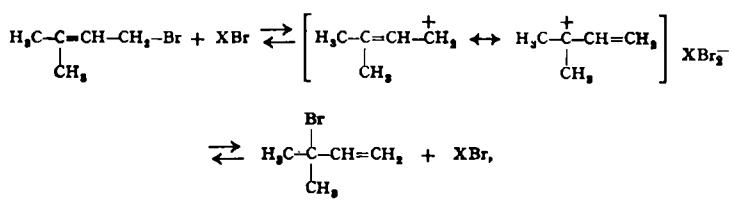


Verwandt mit der zuerst genannten Umlagerung ist die Razemisierung des optisch aktiven α -Phenyl-äthyl-chlorids³⁸) durch solche Metallchloride, die Halogenosäuren bilden können (HgCl_2 , ZnCl_2 , BCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , nicht aber SiCl_4 und AsCl_3):



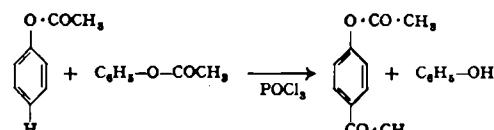
Im Phenyl-methyl-carbenium-Ion ist das vierte Valenzelektronenpaar am Kohlenstoff nicht vorhanden, es ist mit dem SbCl_5^- zusammen ausgetreten. Seine Wiedereinführung gibt beide Konfigurationen mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

Auch Strukturumlagerungen treten in einem Ion besonders leicht ein, z. B. bei der Isomerisierung des Isopentenylbromids³⁹):



die als Typ der Allyl-, Pinakolin- und Retropinakolin-Umlagerungen gelten kann (H. Meerwein).

Als Austauschreaktion zwischen 2 aktivierten Molekülen betrachtet man heute die Friessche Verschiebung⁴⁰):



Der (aktivierte) Phenolester tritt dabei an die Stelle des Säureanhydrids einer Friedel-Craftschen Reaktion. Durch „Umesterung“ kann das entstandene Phenol acyliert und dadurch das freie p-Oxy-keton erhalten werden.

Eingeg. am 21. Februar 1950

[A 250]

³⁶ Price u. Meister, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1595 [1939].

³⁷ S. Freudenberg: Stereochemie, S. 917 [1933].

³⁸ Bodendorf u. Böhme, Liebigs Ann. Chem. 516, 1 [1935].

³⁹ Vgl. Prevost u. Kirrmann, Bull. Soc. chim. France (4) 49, 194 [1931].

⁴⁰ Rosenmund u. Mitarb., Arch. Pharmazie 271, 344 [1933]; Liebigs Ann. Chem. 460, 58 [1928].