

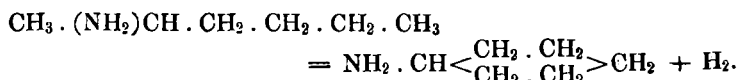
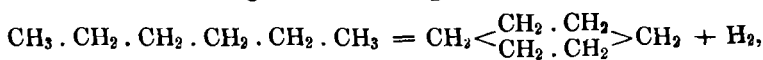
## 238. N. Menschutkin: Zur Kenntniss des Benzolrings.

(Eingegangen am 3. Juni.)

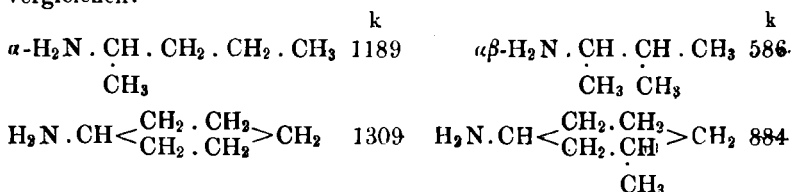
In meiner letzten Abhandlung »über den Einfluss der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring«<sup>1)</sup> habe ich das Studium dieses Ringes angefangen. Zur weiteren Erforschung dieses Ringes werden wir in dieser Abhandlung das Entstehen desselben aus der offenen Kette, sowie den Einfluss des Benzolrings auf die Seitenketten in den aromatischen Verbindungen besprechen.

1. Das Entstehen des Benzolrings aus der offenen Kette umfasst zwei Fragen: 1. das Entstehen des sechsgliedrigen Ringes aus der offenen Kette, und 2. den Einfluss der Kohlenstoffbindung im Benzolringe auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Aniline.

Um das Entstehen eines sechsgliedrigen Ringes aus einer offenen Kette zu erforschen, sollten wir die Umsetzungsgeschwindigkeit irgend einer Reaction des Anilins vergleichen mit der des Hexamethylenamins und des  $\alpha$ -Hexylamins. Wir wählen das Amin des secundären Hexylalkohols, weil das Hexamethylenamin auch ein Amin eines secundären Alkohols ist, und weil wir nur in diesem Falle eine Analogie zwischen der Bildung des Hexamethylens mit derjenigen des Hexamethylenamins haben, wie es die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

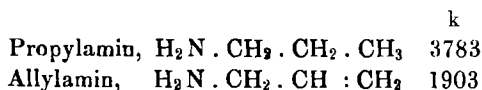


Mit den Hexylaminen habe ich keine Versuche anstellen können, sodass wir zur Lösung der aufgestellten Fragen uns der Pentylamine bedienen mussten, was wegen bewiesener<sup>2)</sup> Gleichheit der Constanten in den Reihen der Amine von gleicher Structur ohne nennenswerthen Fehler geschehen kann. In der folgenden Zusammenstellung wollen wir die Geschwindigkeitsconstanten der Einwirkung des Bromallyls auf  $\alpha$ -Pentylamin und Hexamethylenamin einerseits und  $\alpha\beta$ -Pentylamin und  $\beta$ -Methylhexamethylenamin andererseits vergleichen:

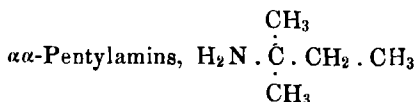
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2966.<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2775.

Ohne auf eine allseitige Besprechung der Geschwindigkeitsconstanten der Hexamethylenamine einzugehen, was in einer besonderen Abhandlung geschehen wird, wollen wir hier nur die Aufmerksamkeit auf den Punkt lenken, dass in den beiden angeführten Fällen die Bildung des sechsgliedrigen Ringes aus der offenen Kette mit derselben einfachen Bindung der Kohlenstoffatome ohne Geschwindigkeitsverlust erfolgt, obgleich zur Bewerkstelligung der Ringbildung eine neue einfache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen zu Stande kommen muss. Bei der Bildung der offenen Ketten kommt dergleichen niemals vor. Es wäre vielleicht richtiger anzunehmen, dass zwischen offenen und geschlossenen Ketten mit derselben Kohlenstoffatomenzahl und gleicher Bindung, eine nahe Beziehung, wie man beim Vergleich der Strukturformeln anzunehmen gewohnt ist, nicht besteht, was den nicht leichten Uebergang einer offenen in eine geschlossene Kette erklärt. Diese Frage, als nicht spruchreif, möchte ich einstweilen nicht näher erörtern.

Wir gehen jetzt zur Untersuchung des Einflusses der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolring auf die Geschwindigkeitsconstanten der Aniline über und müssen vorläufig die Annahme machen, dass gleiche Bindungen einen gleichen Einfluss in offenen wie in geschlossenen Ketten ausüben, um einen Einblick in die bei den Anilinen zu erwartenden Geschwindigkeitsänderungen zu ermöglichen. Nimmt man die Kekulé'sche Benzolformel mit drei doppelten Bindungen an, so sieht man bei dem Vergleich des Propylamins mit dem Allylamin, wie stark die doppelte Bindung die Geschwindigkeitsconstante herabdrücken muss:



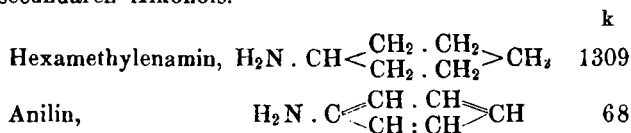
Nimmt man mit Claus an, dass im Benzol jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen durch einfache Bindungen verbunden ist, so muss auch in diesem Falle, nach den Erfahrungen über Geschwindigkeitsconstanten aliphatischer Amine zu schliessen, die Geschwindigkeit der Aniline sehr klein sein, da die Constante des



nur 270 beträgt.

Aus dem oben Gesagten folgt, dass doppelte Bindungen, wie auch Diagonalbindungen, die Umsetzungsgeschwindigkeit der Aniline sehr herabdrücken müssen. Dazu kommt noch ein Factor, der in derselben Richtung seinen Einfluss ausübt, nämlich die tertiäre Natur

des Anilins, verglichen mit der des Hexamethylenamins, des Amins eines secundären Alkohols.



Wir sehen, wie stark der Benzolring von einer offenen aliphatischen Kette sich unterscheidet. Diese Unterschiede erklären auch den verschiedenen Einfluss, welchen die Seitenketten in den aliphatischen Ketten einerseits, im Benzolring andererseits ausüben. In der offenen Kette normaler Structur drückt der Eintritt der Seitenkette die Umsetzungsgeschwindigkeit herunter, wohingegen in der geschlossenen Kette des Benzolrings der Einfluss der Seitenketten verschiedenartig — in den in meiner letzten Abhandlung ermittelten zwei Typen der Geschwindigkeitsvertheilung — sich äussert. Auch durch folgendes Merkmal unterscheiden sich die Aniline (die Amidogruppe am Kohlenstoffatom des Benzolrings enthaltend) scharf von Aminen (die Amidogruppe an offener Kette enthaltend). Bei den aliphatischen Aminen ist, wie bereits in früheren Abhandlungen berichtet war<sup>1)</sup>, die bei der Einwirkung von Methylbromid ermittelte Constante mehrmals grösser als diejenige, welche bei der Einwirkung von Allylbromid auf dasselbe Amin erhalten war. Bei den Anilinen finden wir eine Umkehrung dieser Verhältnisse, wie es die folgende Zusammenstellung zeigt.

	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Br}$
Anilin . . . . .	68	24
Methylanilin . . . . .	504	179
Orthotoluidin . . . . .	54	13
Metatoluidin . . . . .	445	86
Paratoluidin . . . . .	96	52
<i>o</i> -Orthoxylidin . . . . .	400	51
<i>as</i> -Metaxylidin . . . . .	235	30
Pseudocumidin . . . . .	174	46

Bei allen untersuchten Anilinen ohne Ausnahme ist die bei der Einwirkung von Methylbromid ermittelte Constante einige Mal kleiner, als diejenige bei der Einwirkung von Allylbromid. Dieses Verhalten ist ein charakteristisches Merkmal des Benzolrings in den Anilinen. Die combinirte Einwirkung des Methyl- und Allyl-Bromids stellt eine Methode zur Unterscheidung der Aniline von den Aminen dar.

Die Eigenschaften der aromatischen Verbindungen setzen sich zusammen aus denen, die dem Benzolkern und denen, die den Seiten-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1400 und 30, 2779.

ketten entsprechen. Wir haben unsere Methode zum Studium des Benzolkerns, sowie des Einflusses der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit in demselben schon angewendet; es erübrigt uns noch, den Einfluss des Benzolkerns auf die Seitenkette aufzuklären.

2. Geschwindigkeitsconstanten der aromatischen Amine<sup>1)</sup> bei der Einwirkung des Allylbromids waren für folgende Fälle ermittelt:

		k
Benzylamin,	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	997
$\alpha$ -Phenyläthylamin,	$\text{H}_2\text{N} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	750
$\omega$ -Mesitylamin,	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	1718

Diese Constanten müssen einzeln besprochen werden.

Benzylamin. Zunächst wollen wir die Constante dieses Amins der Grösse nach mit den Constanten der Toluidine vergleichen, um zu sehen, ob die absolute Grösse der Constanten der aromatischen Amine zur Charakteristik der Stellung der Amidogruppe in der Seitenkette verwendet werden kann.

	k
Orthotoluidin . . . . .	54
Metatoluidin . . . . .	445
Paratoluidin . . . . .	96
Benzylamin . . . . .	997

Wir sehen, dass das Benzylamin eine viel grössere Geschwindigkeitsconstante aufweist, als die Toluidine; die Grösse der Constante kann somit auch als ein Unterscheidungsmerkmal der aromatischen Amine von den Anilinen dienen. Wenn wir andererseits den Einfluss des Benzolkerns auf die Grösse der Constante der Amine mit der Amidogruppe in der offenen Kette vergleichen, so kommt dem Benzylamin die Stelle unter den Pentylaminen zu, neben dem  $\beta\beta$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , dem Amin des primären Alkohols mit dem tertiären Butyl.

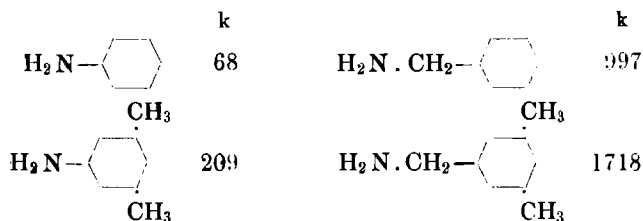
	k
Benzylamin . . . . .	997
$\beta\beta$ -Pentylamin . . . . .	791

$\alpha$ -Phenyläthylamin. Die Geschwindigkeitsconstante dieses Amins ist 750. Im Vergleich mit der Constante des Benzylamins, sehen wir, dass der Eintritt der Seitenkette in die offene Kette des  $\alpha$ -Phenyläthylamins,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , eine Erniedrigung der Ge-

<sup>1)</sup> Als »aromatische Amine« werden hier und im Folgenden diejenigen Basen der aromatischen Reihe bezeichnet, welche, im Gegensatz zu den »Anilinen«, die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten.

schwindigkeitsconstante bewirkt hat. Aliphatische Seitenketten am Benzolring haben, wie zu erwarten war, die nämlichen Eigenschaften wie die offenen aliphatischen Ketten.

$\omega$ -Mesitylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , zeigt uns die höchste Constante 1718 bei den untersuchten Aminen. Eine solche Vergrösserung der Constante, im Vergleich mit dem Benzylamin, ist auf die Einführung der beiden Methylgruppen in den Benzolring zurückzuführen. Wie wir in der vorhergehenden Abhandlung gesehen haben, üben die Seitenketten am Benzolring einen grossen Einfluss auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit in demselben aus. Im  $\omega$ -Mesitylamin sind zwei Methylgruppen in der Meta-Stellung zur Seitenkette  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot$  und bewirken, wie in dem ebenso gebauten Xylidin, eine Zunahme der Geschwindigkeit, verglichen mit der des Benzylamins einerseits und mit der des Anilins andererseits:



Leider fehlte es mir an solchen aromatischen Aminen, bei welchen ich im Stande wäre zu prüfen, ob bei der entsprechenden Aenderung der Lage der Seitenketten im Benzolring, auch die Geschwindigkeitsconstanten der aromatischen Amine sich in die beiden Typen der Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit einreihen liessen.

Die für die aromatischen Amine ermittelten Constanten zeigen, dass in ihnen die offene aliphatische Seitenkette, sowie der Benzolring, ihre Eigenschaften nicht einbüssen. Welcher von diesen beiden Factoren in den Eigenschaften der aromatischen Amine mehr in den Vordergrund zu stehen kommt, sieht man aus dem folgenden Versuch.

Weiter oben haben wir gesehen, dass der Benzolring in den Anilinen und die offene Kette in den aliphatischen Aminen sich dadurch unterscheiden, dass bei der Einwirkung von Methylbromid im ersten Falle (bei den Anilinen) kleinere Constanten, im zweiten Falle grössere Constanten, im Vergleich mit denen mit Allylbromid gemessenen, erhalten werden. Diese Methode der combinirten Wirkung des Methyl- und Allyl-Bromids gab bei den aromatischen Aminen folgendes Resultat:

	k Einw. von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$	k Einw. von $\text{CH}_3\text{Br}$
Benzylamin . . .	997	2722
$\omega$ -Mesitylamin . .	1718	4565

Der Versuch entscheidet, dass die aromatischen Amine sich von den Anilinen unterscheiden und sich den aliphatischen Aminen an die Seite stellen. In diesen Verbindungen treten nicht die Eigenschaften des Benzolrings, sondern die der offenen Kette in den Vordergrund. Und wirklich unterscheiden sich die aromatischen Amine von den Anilinen durch starke alkalische Reaction gegenüber Indicatoren, ferner dadurch, dass ihre Salze mit Säuren durch Wasser nicht hydrolytisch zersetzt werden, wie die der Aniline; es muss daher die Einwirkung der Alkylbromide, nach der bei den aliphatischen Aminen befolgten Methode, durch Titration mit Silberlösung, verfolgt werden. Die Verschiedenheit im Verhalten der Aniline und aromatischen Amine kann somit durch die Grösse der entsprechenden Constante gemessen werden.

Ähnliche Beziehungen wie die, welche zwischen den Anilinen und aromatischen Aminen vorwalten, habe ich schon längst bei der Esterification der Phenole, verglichen mit der der aromatischen Alkohole, sowie bei der Esterification und Amidirung der aromatischen Säuren, mit der Carboxylgruppe am Kohlenstoff des Kerns, verglichen mit der Esterification derjenigen aromatischen Säuren, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, angetroffen. Bei allen diesen Verbindungen unterscheidet sich stark der Benzolring von der offenen Seitenkette. Vergleichen wir die Esterificationsdaten der Phenole und der aromatischen Alkohole (essigsäure Systeme bei 154°), so sehen wir nicht nur den oben angeführten Unterschied zwischen dem Kern und der Seitenkette, sondern in der letzteren können wir auch die Stellung der Hydroxylgruppe, wie es bei den primären und secundären Alkoholen der Fall ist, sehr gut unterscheiden. Zur Präcisirung dieser Verhältnisse geben wir auch die Esterificationsdaten des Aethyl- und Isopropyl-Alkohols.

	Geschwindigkeit d. ersten Side.	Grenze
Phenol . . . . .	1.45 pCt.	8.64 pCt.
Thymol . . . . .	0.52 "	9.46 "
Benzylalkohol . . . .	38.64 "	60.75 "
Diphenylcarbinol . . .	21.99 "	— "
Aethylalkohol . . . .	46.95 "	66.57 "
Dimethylcarbinol . . .	26.53 "	60.52 "

Das Verhalten der oben erwähnten aromatischen Säuren ist vollkommen analog. Die Säuren mit dem Carboxyl am Kohlenstoffatom des Ringes esterificiren sich höchst langsam in Isobutylsystemen bei 154° und geben minimale Mengen der Amide, beim Erwärmen ihrer Ammoniumsalze auf 155°. Ist die Carboxylgruppe der aromatischen Säure in der Seitenkette, so esterificiren sich solche Säuren recht rasch und geben Amide bei 155°, gerade so, wie es die aliphatischen Säuren thun.

	Esterification (Isobutylsysteme bei 153°)	Amidierung (Ammoniumsalze bei 154°)
	Geschwindigkeit d. ersten Stde.	Geschwindigkeit d. ersten Stde.
Benzoëssäure, $C_6H_5 \cdot COOH$ . . . . .	8.62 pCt.	0.75 pCt.
Anissäure, $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot COOH$ . . . .	5.31	3.8 "
Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . .	48.82	36.4 »
Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	40.26 »	— .
Essigsäure, $CH_3 \cdot COOH$ . . . . .	44.36 »	50.90 »

Der Unterschied des Benzolkerns und der offenen Seitenkette giebt sich in scharfer Weise kund. Ich habe diese älteren Daten in der Absicht angeführt, um einerseits den ganz allgemeinen Charakter des Einflusses des Benzolkerns und der offenen Seitenkette auf die Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zu zeigen, andererseits scheinen mir diese Verhältnisse nicht genug bekannt zu sein: so kam es, dass das grössere Esterificirungsvermögen der Phenyllessigsäure von V. Meyer und seinen Mitarbeitern zwanzig Jahre nach meiner Untersuchung gleichsam noch ein Mal entdeckt wurde. Bei den Besprechungen, zu denen dieses Verhalten der Phenyllessigsäure Anlass gab, fand ich damals aber nicht die oben angeführte Erklärung für diese Eigenschaft, welche in der verschiedenen Structur dieser Säure, verglichen z. B. mit der der Benzoëssäure, und in dem verschiedenen Einfluss des Benzolrings und der offenen Seitenkette begründet ist. Diese Bedingung ist aber eine nothwendige und hinreichende zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

Diese Abhandlung schliesst einstweilen die Untersuchung der aromatischen Benzolverbindungen, und ich gedenke dieselbe experimentelle Methode zur Untersuchung anderer Ringsysteme, carbocyclischer wie heterocyclischer, zu verwenden, in den Richtungen, die durch meine letzten Abhandlungen angedeutet sind.

#### Berichtigung.

Jahrgang 31, Heft 8, S. 1253, Z. 19 v. o. lies: entwickelt sie nicht violett-rothe Dämpfe statt entwickelt sie violettrothe Dämpfe.