

309. B Flürscheim: Ueber den wechselnden Affinitätswerth einfacher Bindungen.

(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Im letzten Hefte der Berichte veröffentlicht A. Werner eine Mittheilung<sup>1)</sup>, in welcher für die einfache Bindung ein wechselnder Affinitätswerth angenommen wird.

Diese Ansicht ist nicht neu, sondern erlebt in diesem Jahre ihr 25-jähriges Bestehen. Sie ist nämlich zuerst von Claus<sup>2)</sup> vertreten worden, der u. A. Folgendes ausführt:

» . . . Wenn nun ein mehrwerthiges Atom . . . mit mehreren einwerthigen Atomen sich chemisch verbunden hat, so können wir uns das allerdings am einfachsten so erklären, dass die Anziehungskraft des Ersteren in einzelnen Theilen . . . wirkt. Diese Functionstheile sind aber nicht etwa a priori gegeben und ihren Grössenbeziehungen nach von vornherein fixirt, sondern sie sind für jeden einzelnen Fall erst gebildet, in verschiedenen Fällen verschieden und durch die Natur der gebundenen Atome in ihren Grössenverhältnissen bestimmt.

In dem Molekül  $\text{CH}_4$  z. B. wird ein jedes Wasserstoffatom mit dem gleichen Theil von der chemischen Anziehungskraft des Kohlenstoffatoms gebunden sein; in diesem Falle hat sich die chemische Energie des Kohlenstoffatoms in 4 gleiche Functionen getheilt, weil sie auf 4 gleichartige Atome zur Vertheilung gekommen ist. In dem Molekül  $\text{CH}_3\text{Cl}$  trifft das Letztere nicht mehr zu. Nicht allein das Chloratom hat einen anderen Theil der Kohlenstoffanziehung gebunden, sondern auch auf die drei Wasserstoffatome, die freilich wieder unter einander gleich gebunden sind, kommen jetzt ganz andere Bruchtheile von Kohlenstoffanziehung, als in dem Molekül  $\text{CH}_4$ . Und wieder anders steht es in dem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  . . . »

Später hat dann Werner<sup>3)</sup> die Claus'schen Anschauungen zur Erklärung der  $\alpha$ -Substitution bei Fettsäuren, der 1:4-Addition bei der Muconsäure und zur Deutung gewisser sterischer Umwandlungen benutzt.

Schliesslich habe ich<sup>4)</sup> diese Betrachtungsweise auf die Affinitätswirkung über Atomketten hinweg ausgedehnt und dadurch namentlich die Substitutionsverhältnisse bei Benzolderivaten zu beleuchten versucht; ich habe damit zuerst die Claus'schen und Werner'schen Anschauungen einer directen experimentellen Prüfung zugänglich gemacht und dieselben auch bereits durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen bestätigt, von denen bisher zwei in den oben erwähnten Abhandlungen beschrieben sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1278 [1906].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 432 [1881].

<sup>3)</sup> Vierteljahrsschr. der Züricher Naturf. Ges. 1891.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 321 [1902]; ibid. 71, 497 [1905].

Werner unterlässt, diese früheren Veröffentlichungen über den wechselnden Affinitätswerth der einfachen Bindung zu erwähnen. Dadurch und durch die ganze Form seiner letzten Abhandlung entsteht der Eindruck, dass die Voraussetzung eines wechselnden Affinitätswerths für einfache Bindungen neu sei. Dies zwingt mich, auf die erwähnten früheren Arbeiten hinzuweisen, die durch Werner's letzte Ausführungen lediglich eine weitere Stütze erhalten.

Werner's Annahme, dass es sich bei der Labilität der Halogene in Triphenylmethanderivaten nur um eine quantitative Schwächung der Bindung des Halogens handle und garnicht um eine qualitative Lockerung durch Negativität, trifft überdies nicht zu. Bereits in meiner ersten Abhandlung über Benzolsubstitution<sup>1)</sup> habe ich Folgendes ausgeführt:

»Ebenso wie für den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten geben natürlich meine Anschauungen auch eine Erklärung für den Austausch eines Substituenten gegen einen anderen; da sich jedoch hier, namentlich bei dem Ersatz mehratomiger Substituenten, die Verhältnisse complicirter gestalten, so soll darauf erst auf Grund weiterer, im Gange befindlicher Untersuchungen eingegangen werden.«

Beim Ersatz von Benzolwasserstoff durch Substituenten hängt der Ort der Substitution nur von quantitativen Ursachen ab (Substitution am Ort der grössten freien Affinität); die Reaction ist hier somit eindeutig<sup>2)</sup>. Nur die Leichtigkeit oder Geschwindigkeit, mit welcher die Substitution eintritt, ist hier neben dem quantitativen Factor auch noch vom qualitativen (Negativität der Substituenten) abhängig. Beim Ersatz von Substituenten durch andere fällt dagegen die erste, rein quantitativ zu lösende Frage, die nach dem Ort der Substitution, naturgemäss fort, es bleibt also nur diejenige nach der Leichtigkeit, mit der die Reaction erfolgt, welche selbstverständlich auch hier mit quantitativen und qualitativen Factoren zu rechnen hat.

Es sei beispielsweise auf die Labilität des Fluors im *m*-Nitrofluorbenzol<sup>3)</sup>, des Broms im 2.4.6-Trichlorbrombenzol<sup>4)</sup>, je einer Nitrogruppe im 1.3.5-Trinitrobenzol<sup>5)</sup> und 1.3.5-Chlordinitrobenzol<sup>6)</sup> verwiesen. In diesen Fällen trennen sich negative Substituenten leicht vom negativ substituirten Kern, obwohl ihnen genügende Affinitätsmengen zur Verfügung stehen, weil die Art der beiderseitigen Affinitäten sich nicht zum Ausgleich eignet (vergl. die zahlreichen Arbeiten Michael's über den positiv-negativen Satz und dessen Anwendungen).

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 331 [1902].

<sup>2)</sup> loc. cit. 71, 500.    <sup>3)</sup> Holleman, Rec. trav. chim. 23, 247 [1904].

<sup>4)</sup> Jackson, Am. chem. Journ. 22, 50 [1899].

<sup>5)</sup> Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 13, 148 [1894]; 9, 208 [1890].

<sup>6)</sup> De Kock, Rec. trav. chim. 20, 111 [1901]

Es entspricht dies ganz dem Verhalten des dreiwertigen negativ-substituirtten Stickstoffs, z. B. im Acetanilid Benzyläthylanilin, Säureamiden, Schiff'schen Basen u. s. w.; der Stickstoff kann in diesen Fällen keine stabilen Säureadditionsproducte (sogenannte Salze) bilden, obwohl er noch dreiwertig ist, das heisst noch Affinität frei hat; denn diese freie Affinität eignet sich ihrer Art nach nicht zur Absättigung eines negativen Säurerestes. Hierher gehört auch die Unfähigkeit mancher negativ substituirtten Aethylenbindungen, sich durch Halogen-Addition abzusättigen.

Ebenso wird die Labilität des Halogens in Triphenylmethanderivaten nicht nur durch die grosse Affinitätsmenge bedingt, welche die Phenylgruppen beanspruchen, sondern, entgegen Werner's Ansicht, auch durch deren Negativität. Wenn im Tribenzoylbrommethan das Halogen relativ stabil ist, so beruht dies eben darauf, dass von den beiden Ursachen der Labilität nur eine (die Negativität) übrig geblieben ist, während die quantitativen Beziehungen durch die Einführung schwach haftender Carbonylgruppen<sup>1)</sup> eine directe Umkehrung erfahren haben. Die Verhältnisse sind hier die gleichen, wie bei Säurechloriden oder beim Phosgen, wo auch in erster Linie die starke Beanspruchung des Carbonylkohlenstoffs durch den zweiwertigen Sauerstoff, daneben aber auch die Negativität der Carbonylgruppe die Labilität des Halogens bedingt. Dass dem so ist, ergibt ein Vergleich von Phenylessigsäure mit Acetessigsäure oder Malonsäure, von Phenylmalonsäure, Diphenyl- und Triphenyl-Essigsäure mit Methantricarbonsäure: in diesen Fällen wird, gerade durch den Ersatz von Phenyl durch Carbonyl, die Labilität der Carboxylgruppen erhöht.

Betrachtungen über die Labilität der Halogene in Triphenylhalogenmethanen müssen auch den Einfluss von Substituenten in den Phenylkernen erklären. Diesem Factor aber werden gerade meine früheren Ausführungen über die Affinitätsverschiebungen durch Kernsubstituenten gerecht. Dieselben lassen erkennen, warum z. B. die Oxymethylgruppe in *o*- und namentlich in *p*- ungleich stärker wirkt als in *m*-; sie geben damit — unter Berücksichtigung der positiv-negativen (qualitativen) Einflüsse — eine ungezwungene Erklärung für v. Baeyer's Potenzengesetz ab, ebenso für die von v. Baeyer beobachtete wechselnde Labilität des Hydroxyls in den kernsubstituirtten Derivaten des Triphenylcarbinols. Es würde jedoch zu weit führen, an dieser Stelle hierauf näher einzugehen; die Labilität von Substituenten soll später an Hand eines umfangreichen Literaturmaterials, sowie einer Reihe eigener Versuche ausführlich besprochen werden.

London, Davy Faraday Lab. d. Royal Institution.

<sup>1)</sup> Werner, Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforschenden Gesellschaft [1891].