

Mitteilungen.

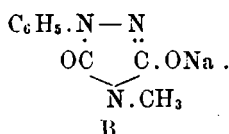
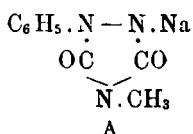
95. Arthur Michael: Über die »Additionstheorie«;

Hrn. S. J. Acree zur Antwort.

(Eingegangen am 13. Dezember 1909.)

Die Derivate des Phenyl-urazols sind in den letzten Jahren eingehend von Acree untersucht worden, der in betreff der tautomeren Verhältnisse bei diesen Verbindungen zu folgenden Vorstellungen kam:

I. Die Metallderivate des 4- und 2-Methyl-phenyl-urazols existieren in Lösung neben einander in zwei tautomeren Formen¹⁾, z. B.:



»Im allgemeinen nimmt der Prozentgehalt an O-Salz (B) mit dem negativen Charakter des Metalls zu; hieraus ergibt sich dann die prozentual größere Menge von O-Äther aus den Salzen der Schwermetalle«²⁾.

Der Gleichgewichtszustand besteht zwischen »den molekularen Formen der Salze und nicht zwischen den Anionen«³⁾; bei der Umsetzung der Salze setzen sich die Enol- (aus B), wie auch die Keto-Anionen (aus A) mit den molekularen Alkylhaloiden um⁴⁾.

Unter Annahme der Richtigkeit dieser Vorstellungen bespricht Acree die Anwendung der »Additionstheorie von Michael« auf die betreffenden Urazol-Reaktionen. Diese Theorie, die zwar die gleichzeitige Entstehung von O- und N-Alkylderivaten erklärt, fordert jedoch, »daß unter gleichen Bedingungen die in gelöster Form vorhandenen Salze sämtlich das gleiche Anion liefern⁵⁾, und demnach müßten alle Salze ein Gemisch von Äthern ergeben, in welchem das Verhältnis N-Äther:O-Äther nahezu konstant sein sollte«⁶⁾. Da nun nach Acree bei den Urazolderivaten ganz erhebliche Schwankungen in diesem Verhältnis auftreten, »so kann Michaels Theorie keine allgemein gültige Erklärung solcher Reaktionen darstellen«⁷⁾.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3200 [1908]. ²⁾ loc. cit. 3216.

³⁾ loc. cit. 3215.

⁴⁾ loc. cit. 3201.

⁵⁾ Diese Angabe Acrees ist unbegründet, da die »Additionstheorie« in keiner Beziehung zu dieser Tatsache steht.

⁶⁾ loc. cit. 3207.

⁷⁾ loc. cit. 3207.

Der Tatsache, daß die in Lösung vorhandenen Urazolsalze das gleiche Anion liefern, ist als Einwendung gegen die »Additionstheorie« nur dann eine Bedeutung zuzumessen, wenn die Ansicht Acree's wirklich begründet ist, daß es die Anionen sind, die sich mit dem Haloid umsetzen, und es sollen deshalb die Gründe besprochen werden, worauf Acree diese Ansicht stützen will:

I. Saure tautomere Verbindungen, wie die Säureamide, der Acetessigester und die Urazole, reagieren nur sehr langsam mit Alkylhaloiden, da sie in Lösung nur wenige Anionen der tautomeren Formen bilden. Die entsprechenden tautomeren Salze sind in erheblich größerem Betrag ionisiert, und deshalb wird die Geschwindigkeit der Alkylierung erhöht¹⁾.

Weder die Säureamide, noch der Acetessigester reagieren unter den angegebenen Bedingungen, oder überhaupt im Sinne Acree's, mit Alkylhaloiden, und daß die betreffende Erscheinung nicht durch den Ionisationsgrad bedingt wird, ergibt sich schon daraus, daß weder die am stärksten, noch die am schwächsten sauren Enole oder Säuren direkt der Alkylierung fähig sind. Daß die freien Urazole alkyliert werden können, beruht darauf, daß sie amphotere Verbindungen sind²⁾.

II. Als Ionenreaktionen müssen die verschiedenen Salze eines Urazols in Lösung Reaktionsgeschwindigkeiten nachweisen, die mit dem Grad der Ionisierung in einem Verhältnis stehen³⁾. Zur experimentellen Begründung findet man in den Arbeiten Acree's die folgenden Angaben: Die K_1 -Werte bei der Umsetzung des Natrium-, Barium- und Magnesium-thiophenylurazols mit Äthyljodid (0.2-n bei 25°) sind 0.361, 0.320 und 0.425⁴⁾; die des Natrium-, Kalium-, Barium- und Zink-4-methyl-phenyl-urazols (0.3-n in 40-prozentigem Alkohol bei 60°) sind 0.42, 0.36, 0.28 und 0.05⁵⁾. Der Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Dissoziationswerten anorganischer Salze dieser Metalle gibt aber keine Stütze für die Ansicht, daß es sich bei den Versuchen Acree's um Ionen-Umsetzungen handelt. Übrigens liegen schon seit vielen Jahren Tatsachen vor, die einen solchen Zusammenhang zwischen der elektrolytischen Dissoziation von Metallsalzen organischer Säuren und der Geschwindigkeit der Alkylierung sehr unwahrscheinlich machen, z. B. geht die Alkylierung der stark dissoziierten Alkalisalze langsam und nur unvollkommen vor sich, während die der entsprechenden Silbersalze, die etwas weniger dissoziiert sind, relativ sehr rasch und fast quantitativ verläuft.

¹⁾ loc. cit. 3199; Amer. Chem. Journ. **39**, 234 [1908].

²⁾ Acree, diese Berichte **41**, 3225 [1908]; Amer. Chem. Journ. **38**, 346.

³⁾ Acree und Shadinger, Amer. Chem. Journ. **39**, 232 [1908].

⁴⁾ loc. cit. 263.

⁵⁾ Acree, diese Berichte **41**, 3215 [1908].

III. Vom Standpunkt der Ionentheorie sollte der Zusatz von KJ und NaJ zu einem Gemisch von K- resp. Na-Methylphenylurazol die Ionisation und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit verringern: Mit KJ trifft dies in der Tat zu, NaJ dagegen zeigt gerade die entgegengesetzte Wirkung¹⁾. Abgesehen von der großen Ungewißheit über den Grund des Einflusses von neutralen Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit²⁾, hat diese Methode bei organischen Untersuchungen zu derart einander widersprechenden Resultaten geführt, daß sie zur Beurteilung des Reaktionsmechanismus solcher Vorgänge nicht angewandt werden sollte. So zeigten z. B. Schwab³⁾ und Senter⁴⁾, daß Zusatz von neutralen Salzen die Geschwindigkeit der Umsetzung von chloressigsaurem Natrium und Natriumhydroxyd bedeutend beschleunigt, und Steger⁵⁾, daß NaJ keinen Einfluß auf die von *o*-Dinitrobenzol und Natriumäthylat ausübt. Vorbedingung bei solchen Untersuchungen ist es jedenfalls, daß der zugesetzte Elektrolyt sich mit keinem der andern Komponenten zu einer Doppelverbindung vereinigt, denn in diesem Falle würde sich der Energiegehalt des Systems und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit ändern.

Nicht nur entbehrt die Behauptung Acree's, daß sich die Anionen der Urazolsalze mit dem Haloide umsetzen, jeder experimentellen Begründung, sondern auch die weitere Einwendung Acree's gegen die »Additionstheorie«, nämlich, daß die verschiedenen Salze des 4-Methylphenyl-urazols in Lösung beim Umsetzen mit Äthyljodid »ganz erhebliche Schwankungen« im Verhältnis von *N*- zu *O*-Alkylderivat liefern⁶⁾. In den Mitteilungen Acree's findet man Angaben über die Umsetzungen der K-, Na-, Zn- und Ag-Derivate unter vergleichbaren Bedingungen, woraus hervorgeht, daß bei den drei ersteren ca. 93—95 % an *N*-Derivat gebildet werden⁷⁾. Beim praktisch unlöslichen Silberderivat ist das Verhältnis (ca. 40 %) allerdings ein anderes. Die Tatsache aber, daß die Alkylierung gewisser Silber- im Vergleich zu den Alkalisalzen Isomere oder Gemische der beiden möglichen Produkte liefert, ist eine der ältesten Erkenntnisse im Tautomeriegebiet, die anstatt die »Additionstheorie« zu widerlegen, im Gegenteil durch dieselbe erklärt wird⁸⁾.

¹⁾ Acree, diese Berichte **41**, 3219 [1908].

²⁾ Vergl. Arrhenius, Text-Book of Elektrochemie, S. 109; Caldwell, Proc. Royal Soc. **78**, 272; Geffcken, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 257 [1904].

³⁾ van't Hoff, Études, S. 26 u. 113. ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 474 [1907].

⁵⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 333 [1904].

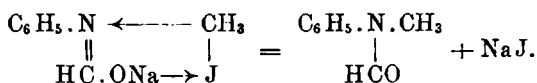
⁶⁾ Diese Berichte **41**, 3207 [1908]. ⁷⁾ loc. cit. 3226—3230.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **37** 508—522 [1888]; **60**, 322 [1899].

Bei Verbindungen wie dem Enol-Natriumsalz des 4-Methyl-phenylurazols (B) erklärt die »Additionstheorie« die Entstehung eines tautomeren *N*-Alkylderivats durch Annahme einer Anlagerung des Alkylhaloids an den ungesättigten Stickstoff und Zerfall des metallhaltigen Ammoniumderivats¹⁾. Acree²⁾ schreibt der »Additionstheorie« in unrichtiger Weise die sehr unwahrscheinliche Ansicht zu, daß die Anlagerung auch durch Addition der Teile des Alkylhaloids »an die doppelte Bindung zwischen N und C« stattfinden könne; auch hat er übersehen, daß diese Theorie auf Grund zahlreicher Untersuchungen³⁾ wesentliche Änderungen erfahren hat.

In ihrer jetzigen Form nimmt die »Additionstheorie« an, daß die erste Phase eines chemischen Vorgangs in der Bildung des lockeren »Polymoleküls«⁴⁾ besteht, bei dessen Zerfall die chemischen Kräfte nach derjenigen Anordnung der Atome streben, wodurch die maximale Entropie des Systems erreicht wird. Es wird aber die Entstehung eines durch Verschmelzen der Teile des »Polymoleküls« zu einem einzelnen Molekül sich bildenden intermediären Additionsprodukts nur dann angenommen, wenn theoretische oder experimentelle Gründe vorliegen, die zu einer solchen Annahme zwingen⁵⁾.

Die Lösung der Frage, warum dieses Endziel der chemischen Kräfte nicht bei jeder Umsetzung erreicht wird, findet die »Additionstheorie« in den Energie- und Affinitäts-Verhältnissen derjenigen Atome, die sich beim Zerfall des »Polymoleküls« direkt verbinden können, und sie stellt sich die Aufgabe, die Beziehungen zwischen diesen Verhältnissen und den Strukturen der Verbindungen zu ermitteln. Z. B. erfolgt die Bildung des *N*-Methylderivats aus Natriumformanilid und Methyljodid durch den direkten Zerfall des »Polymoleküls«:



Da das *O*-Methylformanilid energiereicher als das *N*-Derivat ist, so stellt dieser Verlauf der Reaktion die maximale Entropie des Systems dar. Er wird durch folgende Energie- und Affinitätsgründe

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 508—522 [1888].

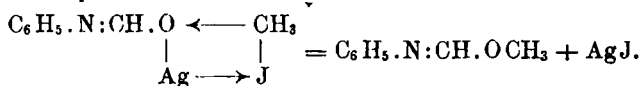
²⁾ Diese Berichte **41**, 3207 [1908].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**, 316; **72**, 537; diese Berichte **33**, 3731 [1900]; **34**, 4029 [1901]; **38**, 22, 1922, 2083 [1905]; Ann. d. Chem. **363**, 64.

⁴⁾ Kekulé, Ann. d. Chem. **106**, 141; Michael, diese Berichte **34**, 4028 [1901]; **39**, 2139 [1906]. Solche »Polymoleküle« bei Alkylierungsreaktionen sind von Hantzsch und Caldwell (diese Berichte **39**, 2472 [1906]), sowie Scholl und Steinkopf (ibid. 4393) isoliert worden.

⁵⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**, 324 [1899].

bewirkt: Der die Affinität zwischen Stickstoff und Methyl verringernde Einfluß der Formylgruppe des Formanilids wird durch Einführung des stark positiven Natriums aufgehoben; gleichzeitig nimmt die freie chemische Kraft im Stickstoff zu, während beim Sauerstoff diese der Vereinigung mit Methyl günstigen Bedingungen umgekehrt werden. Ersetzt man im Natriumformanilid das Natrium durch Silber, so findet eine Änderung in den Affinitätsverhältnissen zugunsten des Sauerstoffs statt, denn das schwach positive Silber ($\text{AgOH} : 1 \times 10^{-4}$) vermag weit weniger als Natrium den die Affinität zwischen N und CH_3 verringernden Einfluß der Formylgruppe aufzuheben, und der Sauerstoff des Silber-Derivats ist energiereicher als der im Natrium-Formanilid; aus diesen Gründen vermag das System nicht den maximalen Entropiezustand zu erreichen:



Die experimentellen Ergebnisse der Alkylierung der Alkalisalze des 4- und 2-Methyl-phenyl-urazols entsprechen der Theorie; es entsteht in allen Fällen mehr als 90 % des *N*-Derivats¹⁾. Bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf Silberformanilid bilden sich anscheinend nur *O*-Derivate; ändert man aber die Struktur des Salzes derart, daß dadurch die Affinität zwischen dem ungesättigten Stickstoff und der Alkylgruppe zunimmt, so muß, der »Additionstheorie« gemäß, eine Verschiebung der Verhältnisse zugunsten der Entstehung von *N*-Produkten stattfinden. Das Formanilid zeigt keine Additionsfähigkeit für Alkylhaloide, wohl aber zeigen diese die Urazole als amphotere Substanzen, und so entspricht es der Theorie, daß mit den Silberurazolen neben *O*- auch *N*-Alkylderivate gebildet werden.

Ebenso wenig wie die vorhergehenden, sind die folgenden, von Acree gegen die »Additionstheorie« vorgebrachten Gründe stichhaltig. Diese Theorie soll deshalb nicht haltbar sein²⁾, weil nach den Versuchen Acrees bei einer Änderung der Konzentration keine wesentliche Verschiebung im Verhältnis des *N*- zum *O*-Alkylderivat eintritt³⁾. Diese Tatsache soll aber andererseits im Einklang mit den Ansichten Acrees stehen, da nach seiner Meinung für *N*- und *O*-Natrium-4-methyl-phenyl-urazole⁴⁾ ähnliche Dissoziationskonstanten anzunehmen sind. Zieht man indessen in Betracht, daß das *N*-Salz nach Analogieschluß in 40-proz. Weingeist weitgehend, das *O*-Salz dagegen nur wenig hydrolysiert sein muß, so ist offenbar die Annahme »ähnlicher«

¹⁾ Acree, diese Berichte **41**, 3225 [1908].

²⁾ Acree, diese Berichte **41**, 3218 [1908]. ³⁾ l. c. 3217.

Dissoziationskonstanten für solche Verbindungen nicht stichhaltig. Nach der »Additionstheorie« findet die Umsetzung zwischen den molekularen Formen des *O*-Natriumurazolsalzes und des Alkylhaloids statt, und es liegt kein Grund dafür vor, anzunehmen, daß durch Konzentrationswechsel eine merkliche Verschiebung im angeführten Verhältnis eintreten soll.

Beim Umsetzen des Silber-4-methyl-phenyl-urazols mit Äthyljodid zeigte sich, daß das Verhältnis vom *N*- zum *O*-Derivat im geringen Grade vom Lösungsmittel abhängig ist. Diese Schwankungen beruhen nach Acree »entweder auf einer Änderung der relativen Reaktionsfähigkeiten der beiden Anionen gegenüber dem Äthyljodid, oder aber darauf, daß der Wert für K_3 je nach der Art des Lösungsmittels ein anderer wird«. Diese Angaben geben keine Erklärung der Erscheinung, sondern sind Umschreibungen der Tatsache. Da Menschutkin¹⁾ gezeigt hat, daß die Leichtigkeit der Addition von Alkyljodid an Triäthylamin vom Lösungsmittel abhängig ist, so ist es vom Standpunkt der »Additionstheorie« leicht verständlich, daß die Erscheinung auch bei einer gegen geringe Änderungen so empfindlichen Verbindung, wie es das betreffende Silberurazol ist, auftritt.

Ein weiterer Beweis²⁾ gegen die »Additionstheorie« soll darin bestehen, daß Zufügen von KJ zu Kalium-4-methyl-phenyl-urazol keine merkliche Verschiebung in dem Verhältnis des *N*- zum *O*-Derivat veranlaßt. Diese Erscheinung wird von Acree so erklärt, daß durch den Katalysator »die Ionisation der beiden tautomeren Salze praktisch in gleichem Maße«²⁾ unterdrückt werden muß.

Abgesehen davon, daß man über den Grund und die Art der Wirkung des Kaliumjodids ganz im unklaren ist, liegt kein Beweis dafür vor, daß Zusatz von Kaliumjodid zu Salzen mit so verschiedenen Eigenschaften, wie sie *N*- und *O*-Urazolsalze haben müssen, die Ionisation derselben in gleichem Maße unterdrückt. In der »Additionstheorie« wird angenommen, daß das betreffende Produkt so gut wie vollständig aus *O*-Kaliumsalz besteht, und es liegt kein Grund dafür vor, anzunehmen, daß das Verhältnis des *N*- zum *O*-Alkylderivat durch Zusatz von Kaliumjodid geändert werden sollte.

Ob sich beim Neutralisieren der Ketoform des 4-Methyl-phenyl-urazols mit wäßrigem Natron neben *O*- auch *N*-Natriumsalz bildet, hängt völlig davon ab, ob die Bildung eines solchen *N*-Salzes unter Entropiezunahme vor sich geht. Selbst wenn man diese, bis jetzt nicht festgestellte Beziehung annehmen will, so muß in einer solchen

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 41.

²⁾ Acree, diese Berichte **41**, 3219 [1908].

Lösung der prozentuale Gehalt an *N*-Salz verschwindend klein sein, denn Acree¹⁾ hat nachgewiesen, daß das 4-Methyl-phenyl-urazol in wäßriger Lösung, wenn nicht gänzlich, so doch jedenfalls zum größten Teil als Enolderivat existiert, und durch Neutralisieren eines Gemisches der Keto- und Enol-Formen muß eine weitgehende Verschiebung im Verhältnis von *N*- zum *O*-Derivat zugunsten der Entstehung des letzteren vor sich gehen.

Die Annahme Acrees, daß eine direkte Beziehung zwischen dem Verhältnis von *N*- zum *O*-Alkylderivat und dem Prozentgehalt der in Lösung vorhandenen *N*- und *O*-Urazolsalze existiert, ist jedenfalls unhaltbar. Da das Natrium-4-methyl-phenyl-urazol mit Methyljodid fast nur *N*-Methylderivat liefert, so müßte man nach der Vorstellung Acrees z. B. annehmen, daß ein Gemisch einer starken und einer schwachen Säure, in wäßriger Lösung mit einer zur völligen Neutralisation ungenügenden Menge einer Base versetzt, mehr von dem Salze der schwachen, als von dem der starken Säure enthielte.

In ähnlicher, unrichtiger Weise nimmt Acree an, daß der Prozentgehalt an *O*-Salz mit dem negativen Charakter des Metalls zunimmt. Demnach müßte z. B. ein Gemisch von äquivalenten Mengen einer sehr schwachen und einer sehr starken Base, mit einer zur völligen Neutralisation ungenügenden Menge wäßriger Essigsäure versetzt, mehr Acetat von der schwachen, als von der starken Base geben.

Die Acreeschen Untersuchungen beweisen nur, daß das Massenwirkungsgesetz bei der Umsetzung der Urazolsalze mit Alkylhaloiden gültig ist. Dagegen sind seine Ansichten über den Mechanismus tautomerer Vorgänge sämtlich experimentell unbegründet und unhaltbar. Anstatt mit der »Additionstheorie« im Widerspruch zu stehen, liefern seine Untersuchungen neue Beweise dafür, wie unentbehrlich diese Theorie zur Erklärung solcher tautomerer Vorgänge ist.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 38, 1; 39, 124.