

Werk

Titel: Ueber eine Reihe von Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Verbind...

Autor: Meyer, V.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0674

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

herausgegeben von

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 19. September 1896.

Nr. 38.

Ueber eine Reihe von Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Verbindungen.

Von Prof. Dr. Victor Meyer in Heidelberg.

(Original-Mittheilung.)

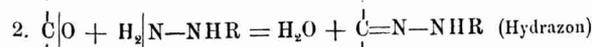
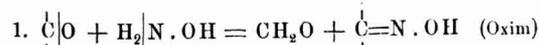
In einem früheren Aufsatz¹⁾ ist über die merkwürdige Erscheinung berichtet worden, dass solche aromatische Säuren, deren Carboxyl von zwei benachbarten Substituenten umgeben ist, durch Alkohol und Salzsäure nicht oder nur äusserst schwierig esterificirt werden. Vor kurzem ist dann weiter ausführlich nachgewiesen, dass zwei höchst allgemeine Reactionen, die Bildung der Oxime und Hydrazone, bei aromatischen Ketonen ebenfalls ausbleiben, wenn die Ketongruppe von zwei benachbarten Alkylen umgeben ist.

Um letztere Erscheinung, über welche in diesen Blättern noch nicht berichtet worden ist, zu erläutern, mögen die folgenden Auseinandersetzungen dienen:

Bringt man ein Keton — d. i. einen Körper, welcher die Gruppe CO in Verbindung mit zwei Kohlenstoffatomen enthält — also allgemein eine Substanz von der Formel:



in Berührung mit Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, oder einem Hydrazin, $\text{NH}_2 \cdot \text{NHR}$, so finden Reactionen statt, welche in den folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



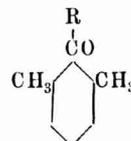
Diese beiden Reactionen sind so allgemeiner Natur, dass sie für die Ketone typisch und charakteristisch sind. Die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone entstehenden Ketoxime und Hydrazone sind meist gut krystallisirende Substanzen und zum Nachweis sowie zur Reinigung der Ketone durchaus geeignet.

¹⁾ Rundschau 1896, XI, 2.

Um einen Fall aus der aromatischen Reihe zu wählen, werden z. B. das Keton $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ bzw.:



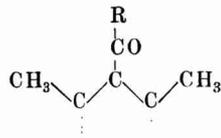
und seine Homologen durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin glatt in Oxime und Hydrazone übergeführt. Es ist daher sehr überraschend, dass die Reaction vollständig ausbleibt bei allen Ketonen der Formel



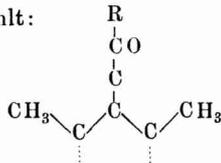
in welcher R irgend ein Alkoholradical bedeutet. Diese Regel ist in letzter Zeit an einer grossen Zahl von aromatischen Ketonen, welche die Methylgruppen in der angegebenen Stellung enthalten, constatirt worden und darf jetzt als eine ganz allgemein gültige angesehen werden.

Wenn man versucht, eine Ursache für diese eigenthümliche Erscheinung zu finden, so wird man sich zunächst an die ganz analogen Erfahrungen erinnern, welche beim Esterificiren der aromatischen Säuren beobachtet worden sind. Dort sind dieselben auf sterische Ursachen zurückgeführt worden. Es ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Raumerfüllung der benachbarten Radicale einen hindernden Einfluss ausübe, insofern diese Radicale den hinzutretenden Alkylgruppen gewissermaassen den Platz versperren und dadurch das Eintreten derselben erschweren. Eine analoge Ursache wird auch bei der Einführung der Oxim- und Hydrazongruppe walten können. Die Gruppe $=\text{N} \cdot \text{OH}$ z. B. und in noch höherem Maasse diejenige $=\text{N} \cdot \text{NHR}$ wird einen grösseren Platz für sich beanspruchen als das Sauerstoffatom der Ketone, und so erscheint es erklärlich, dass diese Gruppen schwierig oder gar nicht einführbar sind, wenn benachbarte Gruppen sich in den Weg stellen. Ob diese Auffassung die richtige ist, muss freilich erst durch weitere Untersuchungen geprüft werden, wie sie beim Estergesetz bereits vorliegen. Dort ist der Einfluss der verschiedenen Radicale, zumal der

Grösse derselben, eingehend erforscht. Bei den Oximen und Hydrazonen ist dies noch nicht geschehen und hier auch mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Es muss aber jedenfalls geprüft werden, ob nicht nur die Alkyle, sondern auch andere Gruppen und Radicale, wie Cl, Br, J, NO₂ u. s. w. einen ähnlich hindernden Einfluss ausüben. — Es ist ferner zu versuchen, ob die Erscheinung, wie bei dem Estergesetz, aufgehoben werden kann, wenn man die CO-Gruppe der Einwirkung der benachbarten Radicale entzückt. Sollte die Raumerfüllung dieser letzteren wirklich die Ursache der Erscheinung sein, dann müssten Oxim- und Hydrazonbildung wieder ungehindert eintreten, sobald man, statt der Gruppe:

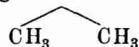


die folgende wählt:



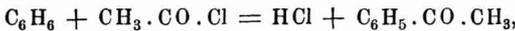
Bei den Säuren ist nämlich nachgewiesen, dass durch eine solche „Hinausschiebung“ des Carboxyls die nicht esterificirbaren Körper zu leicht und glatt esterbildenden gemacht werden.

In jüngster Zeit habe ich nun Beobachtungen gemacht, welche mit den geschilderten im Zusammenhange, aber zugleich in einem gewissen Gegensatz stehen; denn während bei den früheren Beobachtungen zwei orthoständige Alkylgruppen das Eintreten gewisser Reactionen verhinderten oder erschwerten, handelt es sich jetzt um Umsetzungen, welche durch die Gruppierung



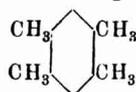
erleichtert — bzw. nur durch ihre Anwesenheit ermöglicht werden.

Eine der am leichtesten und glattesten verlaufenden Reactionen ist die Einführung der Acetylgruppe in das Benzol und seine Homologen nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren, welches auf der Einwirkung von Säurechloriden auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium beruht und nach folgender Gleichung verläuft:



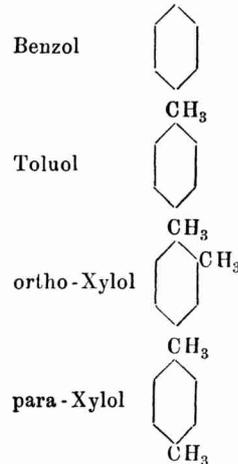
bei welcher das Aluminiumchlorid als sogen. Contactkörper wirkt, ohne in dem Endproduct der Umsetzung noch enthalten zu sein.

Diese Reaction gestattet nun, in das Benzol eine, niemals aber mehrere Acetylgruppen einzuführen. Ich war daher erstaunt, vor einiger Zeit zu finden, dass in das Durol, einen Körper von der Formel



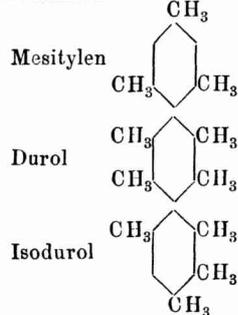
mit Leichtigkeit zwei Acetylgruppen eingeführt werden können.

Eine genaue Untersuchung, welche ich gemeinschaftlich mit den Herren Baum und Pavia vornahm, ergab, dass auch hier ein allgemeines Gesetz vorliegt. Alle diejenigen Körper, bei welchen die neu eintretenden Acetylgruppen zwischen zwei CH₃-Gruppen eintreten müssen, nehmen zwei Acetylene auf, bei anderen Kohlenwasserstoffen ist dies nicht der Fall. So ergab sich:



nehmen nur eine Acetylgruppe auf.

Dagegen nehmen:

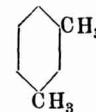


glatt und quantitativ zwei Acetylgruppen auf.

Somit befähigt eine, von zwei Methylen umgebene Acetylgruppe den Kohlenwasserstoff, noch eine zweite Acetylgruppe aufzunehmen, während er sonst dazu nicht imstande ist.

Diese neue Reaction kann mit grossem Vortheil zur Bestimmung der Structur von substituirten Benzolen benutzt werden, da sie zu ihrer Ausführung nur 1 g Substanz erfordert, ja selbst mit noch kleineren Mengen völlig präcis durchgeführt werden kann.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des m-Xylols:



Bei diesem Körper ist die Möglichkeit geboten, Acetyl zwischen zwei CH₃-Gruppen einzuführen, während, nach dem allgemeinen Substitutionsgesetz, eine starke Neigung hierzu nicht vorhanden sein