

# Katalyse durch Komplexbildung.

Von

GERHARD HESSE, Marburg a. d. L.

Mit 4 Abbildungen.

## Inhaltsverzeichnis.

I. Die Beeinflussung funktioneller Gruppen durch benachbarte Substituenten	68
II. Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung	71
III. Grundzüge der Komplexchemie	73
IV. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse durch Komplexbildung	75
Die Katalysetheorie von BÖESEKEN und PRINS	
V. Spezieller Teil	80
1. Die Aktivierung der Halogenbindung	80
2. Die Sauerstoffbindung	89
3. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung	94
4. Die Stickstoff-Stickstoff-Bindung	94
5. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung	95
6. Die Kohlenstoff-Doppelbindung	96
7. Die dreifache Kohlenstoffbindung	99
8. Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion	100

## I. Die Beeinflussung funktioneller Gruppen durch benachbarte Substituenten.

Die Eigenschaften und Reaktionen organischer Verbindungen werden in erster Linie durch bestimmte Bezirke im Molekül, die „funktionellen Gruppen“, bestimmt. In der Essigsäure und ihren  $\alpha$ -Substitutionsprodukten ist es z. B. die Carboxylgruppe, deren Wasserstoffatom als Ion abgegeben oder gegen ein Metall ausgetauscht werden kann. Beides geschieht bei verschiedenen Derivaten aber mit sehr verschiedener Leichtigkeit, wie eine Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten zeigt:

	$k \cdot 10^4$		$k \cdot 10^4$
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	0,180	$\text{CN—CH}_2\text{—COOH}$	37
$\text{HO—CH}_2\text{—COOH}$	0,52	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$	0,50
$\text{Cl—CH}_2\text{—COOH}$	15,5	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	0,134
$\text{Cl}_2\text{CH—COOH}$	514	$\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$	0,204
$\text{Cl}_3\text{C—COOH}$	1500	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—COOH}$	24,6

Die Säurestärke unterscheidet sich also um mehr als das Zehntausendfache, obwohl bei allen diesen Verbindungen ein und dieselbe Gruppe Träger der sauren Eigenschaft ist.

Umgekehrt wirkt auch die Carboxylgruppe auf die Bindung des Substituenten ein. Dies zeigt sich zum Beispiel in der eigentümlichen Reaktion der Chloressigsäure, beim Belichten in Fumarsäure überzugehen:



Dem Chlormethan ist die entsprechende Reaktion fremd.

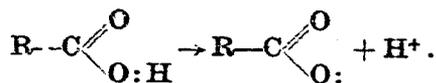
Es unterliegt also keinem Zweifel, daß benachbarte funktionelle Gruppen sich gegenseitig beeinflussen, was zu einer Verstärkung oder Abschwächung ihres Reaktionsvermögens führen kann. Als Maßstab wird dabei das Verhalten zugrunde gelegt, das die betreffende Gruppe als einziger Substituent in einem Kohlenwasserstoff, am besten Methan, zeigt.

Die klassische Valenzlehre gibt für diese Erscheinungen keine Erklärung. Erst die von DEBYE<sup>1</sup> eingeführten Begriffe der permanenten und induzierten Dipole geben zusammen mit der Elektronentheorie der chemischen Bindung die Möglichkeit, diese Beeinflussungen zu verstehen und in ihrer Richtung — bis zu einem gewissen Grade auch der Größe nach — abzuschätzen.

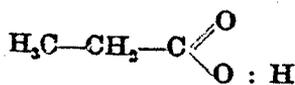
Nach der Elektronentheorie kommt die homöopolare Bindung durch Elektronenpaare zustande, die beiden verbundenen Atomen gemeinsam zugehören. Nur in vollkommen symmetrischen Molekülen fallen die Schwerpunkte der positiven Kernladungen und der negativen Elektronenladungen genau zusammen. Nur solche Moleküle sind neutral, sie haben das Dipolmoment Null. Alle unsymmetrischen Atomgruppen haben dagegen ein positives und ein negatives Ende, sie sind *permanente Dipole*. Diese Vorstellungen werden durch die Messung des Dipolmoments bestätigt.

Tritt nun eine Atomgruppe mit Dipolmoment, eine „polare Gruppe“, in ein vorher elektrisch neutrales Molekül ein, so wird durch das ausstrahlende elektrostatische Feld eine Verschiebung der benachbarten Bindungselektronen aus ihrer symmetrischen Lage stattfinden. Das „induzierte Moment“ ändert dann die Eigenschaften der betroffenen Bindungen. Auch funktionelle Gruppen, die selber schon Dipole sind, werden durch polare Substituenten in ihrer Nähe verändert; je nach der gegenseitigen Orientierung wird ihr Moment verstärkt oder abgeschwächt.

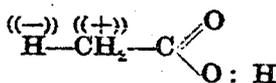
Besonders sichtbar wird dies bei solchen Verbindungen, die in Ionen zerfallen können, denn hierbei geht das Bindungselektronenpaar ganz auf den einen Partner über:



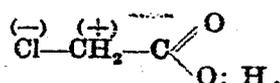
Wurde es durch die Polarisierung in Richtung auf diesen hin verschoben, so ist der Ionenzerfall erleichtert, im anderen Falle erschwert. Bei den substituierten Essigsäuren gibt es demnach folgende typischen Fälle:



I



II



III

Das Radikal der Propionsäure (I) ist ohne wesentliches Dipolmoment; die Stellung des Elektronenpaares zwischen O und H wird nur von der Carboxylgruppe selbst bestimmt, und zwar ist es durch den C=O-Dipol nach dem Sauerstoff hin verschoben. Bei der Dissoziation löst sich der Wasserstoffkern allein, ohne die Elektronen, als H<sup>+</sup> ab. In der Essigsäure (II) und noch mehr in der

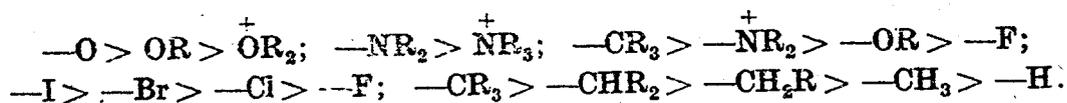
<sup>1</sup> Siehe Leipziger Vorträge 1929. Leipzig 1929.

Chloressigsäure (III) wird durch die polaren Säurereste die Polarisation der O—H-Bindung noch verstärkt, was seinen zahlenmäßigen Ausdruck in den höheren Dissoziationskonstanten findet.

Undissoziierte Bindungen müssen ebenfalls der Dipolinduktion unterworfen sein und sollten sogar, wenn diese nur stark genug ist, zum Zerfall in Ionen gebracht werden können. Ionisation ist ja der Grenzfall der Polarisation. Dieser Gedanke wurde von MEERWEIN und HINZ<sup>1</sup> experimentell geprüft. Sie führten in den Äthylalkohol solche Substituenten ein, die bei den Essigsäuren starken Einfluß auf den Dissoziationsgrad der Carboxylgruppe gehabt hatten. In der Tat reagieren diese substituierten Alkohole mit Diazomethan, während der Grundkörper und seine unpolaren Derivate das nicht tun. Da nach allen Erfahrungen nur saure Hydroxyle mit Diazomethan reagieren, ist der Einfluß auch hier eine Aciditätssteigerung der Hydroxylgruppe.

Das Ausmaß der Beeinflussung hängt wesentlich vom Dipolmoment der induzierenden Gruppe ab. Dieses aber wird durch die Umgebung weitgehend verändert, und wir haben bisher keine Möglichkeit, das modifizierte Moment für sich allein zu messen. Quantitative Zusammenhänge lassen sich daher nicht aufstellen.

Ferner geben nicht alle Bindungen der Induktion durch ein- und denselben Dipol gleich stark nach. Die *Polarisierbarkeit* ist vielmehr um so größer, je weniger polarisiert eine Bindung noch ist. Sie ist außerdem eine individuelle Eigenschaft der Bindungen, die man durch sogenannte „Polarisierbarkeitsreihen“ wiederzugeben sucht. Die wichtigsten für die C—X-Bindung sind folgende:



Schließlich kommt es sehr auf die Entfernung der beiden Gruppen voneinander an. Wie rasch die Wirkung in einer gesättigten Kette abklingt, sieht man aus den Dissoziationskonstanten der endständig gechlorten homologen Fettsäuren:

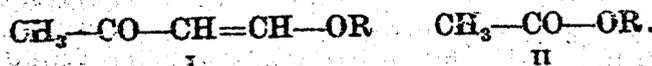
Cl—CH <sub>2</sub> —COOH	10 <sup>4</sup> k = 15,5
Cl—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	10 <sup>4</sup> k = 0,8
Cl—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	10 <sup>4</sup> k = 0,3
Cl—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	10 <sup>4</sup> k = 0,2

oder der  $\alpha$ - und  $\beta$ -substituierten Propionsäuren:

CH <sub>3</sub> —CHCl—COOH	10 <sup>4</sup> k = 14,65
CH <sub>2</sub> Cl—CH <sub>2</sub> —COOH	10 <sup>4</sup> k = 0,86
CH <sub>3</sub> —CHOH—COOH	10 <sup>4</sup> k = 1,38
CH <sub>2</sub> OH—CH <sub>2</sub> —COOH	10 <sup>4</sup> k = 0,31

Der stärkste Abfall tritt ein, wenn die unmittelbare Nachbarschaft ( $\alpha$ -Stellung) der beiden Gruppen aufhört.

In stark polarisierbaren Bindungssystemen, dem Benzolkern oder fortlaufend konjugierten Doppelbindungen tritt allerdings eine „Fortleitung“ der Beeinflussung auch auf größere Entfernungen auf. So ist es bekannt, daß sich der Enoläther (I) fast wie ein Ester (II) verhält:

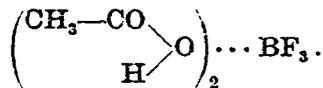


<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 484, 1 (1931).

## II. Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung.

Es ist nicht notwendig, daß die funktionelle Gruppe und der beeinflussende Dipol durch Hauptvalenzen miteinander verbunden sind. Eine Polarisierung muß immer dann zustande kommen, wenn ein elektrostatisches Feld auf eine polarisierbare Bindung einwirkt. Demnach ist zu erwarten, daß auch ein *komplex gebundenes* Molekül mit Dipolcharakter und selbst ein polares Lösungsmittel<sup>1</sup> ähnliche Veränderungen funktioneller Gruppen verursachen kann wie ein polarer Substituent.

Diese Vorstellung ist von H. MEERWEIN<sup>2</sup> in mehreren Arbeiten eingehend geprüft worden. Wir entnehmen daraus das besonders instruktive Beispiel der Borfluorid-essigsäure, die durch Einleiten von Borfluorid in Eisessig entsteht:

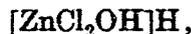


Sie ist eine stabile, im Vakuum destillierbare Molekülverbindung, die in der Säurestärke nach ihren Halochromieerscheinungen etwa der konzentrierten Schwefelsäure gleichkommt. Durch die Anlagerung des Borfluorids ist also eine Aciditätssteigerung der Essigsäure eingetreten, die der durch Substitution erreichbaren nicht nachsteht (vgl. S. 68).

Dabei ist es unerheblich, daß *freies* Borfluorid kein Dipolmoment hat<sup>3</sup>. Bei der Komplexbildung tritt nämlich, wie ULICH und NESBITAL<sup>4</sup> festgestellt haben, eine starke Deformation des Moleküls ein; das gebundene BF<sub>3</sub> gehört zu den stärksten bekannten Dipolen. Ähnliche Feststellungen wurden für BCl<sub>3</sub> und BeCl<sub>2</sub> gemacht.

In der gleichen Weise wie Borfluorid lagern sich auch BCl<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> und noch viele andere Moleküle an organische Säuren an und erhöhen deren Stärke. Dies ist in allen Fällen durch die katalytische Beschleunigung der Menthoninversion<sup>5</sup>, die auf die H-ionen zurückgeht, gezeigt worden.

Auch Wasser lagert sich in hinreichend konzentrierter Lösung mit den genannten Verbindungen zu sogenannten „Aquosäuren“, zum Beispiel



zusammen, die auf S. 89 ausführlich besprochen werden. In diesen Komplexen ist die Dissoziation des Wassers so gesteigert, daß die Lösungen mit verdünnten Mineralsäuren verglichen werden können; eine 11,2 n ZnCl<sub>2</sub>-Lösung entspricht der 1 n Salzsäure. MEERWEIN<sup>6</sup> konnte weiter zeigen, daß auch andere Stoffklassen mit „beweglichem Wasserstoff“ durch Anlagerung der obengenannten Salze zu Säuren werden; dazu zählen die Alkohole (Alkoxosäuren), Säureamide und Malonester. Als Sammelbezeichnung für die hierzu geeigneten Addenden schlägt er die Bezeichnung „*Ansolvosäuren*“ vor.

Hier interessiert zunächst die Frage, wie die Stärke der entstehenden Aquosäuren (und Alkoxosäuren) von der chemischen Natur der Komplexbildner abhängt. Für eine große Anzahl von Metallhalogeniden hat F. REIFF<sup>7</sup> Unter-

<sup>1</sup> CHAPMAN: J. chem. Soc. [London] 1934, 1550 und frühere Arbeiten.

<sup>2</sup> S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 34, 119 (1930).

<sup>3</sup> LINKE, ROHRMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 85, 259 (1937).

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 559 (1931); Z. angew. Chem. 44, 750 (1931).

<sup>5</sup> TUBANDT, Liebigs Ann. Chem. 354, 291 (1907); 377, 287 (1910).

<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).

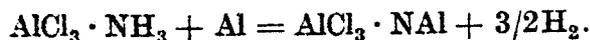
<sup>7</sup> Z. anorg. allg. Chem. 208, 321 (1932).

suchungen angestellt, die folgende Reihenfolge abnehmender Acidität der äquimolaren wässrigen Lösungen ergeben haben:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnJ}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . Die Fähigkeit der Metallhalogenide zur Bildung von Aquosäuren ist demnach um so größer, je höher die Ionisierungsspannung des Metallatoms und je geringer die Elektronenaffinität des Halogenatoms ist. Es sind vornehmlich die schwach dissoziierten und homöopolaren Halogenide, die stark saure Lösungen geben. Der Vergleich wird allerdings im einzelnen dadurch unsicher gemacht, daß die meisten Aquosäuren bei stärkerer Verdünnung ihrer Lösung in nicht mehr saure Einlagerungsverbindungen übergehen, z. B.:

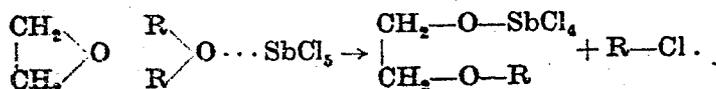


Für andere Verdünnungen kann also eine andere Reihenfolge gelten. Die Umwandlung in Einlagerungsverbindungen tritt um so leichter ein, je stärker polar das Metallhalogenid gebaut ist.

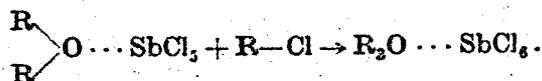
Sogar Ammoniak und die Amine werden durch starke Ansolvosäuren in saure Komplexe verwandelt, so durch  $\text{BF}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ ,  $\text{AlCl}_3^1$  und Metallamide. Geschmolzenes Aluminiumchlorid-ammoniakat löst Aluminium unter Wasserstoffentwicklung auf:



Die Einwirkung von Komplexbildnern auf vollkommen homöopolare Moleküle wie die Ketone, Ester, Säureanhydride und Äther ist schwieriger nachzuweisen, da das bequeme Kriterium der Dissoziation hier fehlt. Es bleibt — wie bei den substituierten Alkoholen — nur der indirekte Nachweis durch *neue chemische Reaktionen der Komplexe* übrig. Wie man dabei vorgehen kann, zeigen wieder die Arbeiten MEERWEINS<sup>2</sup>. Er sagte sich, daß die Verbindungen der Äther mit Ansolvosäuren den Charakter von Säureanhydriden haben müßten, da ja ihre Alkoholverbindungen starke Säuren sind. Eine typische Reaktion der Säureanhydride ist ihre Spaltung durch Äthylenoxyde. Tatsächlich reagiert die Ätherverbindung des Antimonpentachlorids schon bei  $-60^\circ$  leicht mit Äthylenoxyd nach folgender Gleichung, die die erwartete Spaltung der Ätherbindung einschließt:



Überraschenderweise addiert dann ein zweites Molekül Ätherat das „nascierende“ Halogenalkyl zu einem tertiären Oxoniumsalz:



Die beiden neuen Reaktionen des Äthers sind an die Gegenwart einer Ansolvosäure gebunden, sie treten mit den freien Äthern nicht ein. Wie man sich die Rolle des Komplexbildners dabei vorstellen kann, wird später bei den einzelnen Bindungen besprochen werden.

In den bisher besprochenen Komplexen haben wir in der Polarisierung der funktionellen Gruppe durch den Komplexbildner die Ursache für die Veränderung des chemischen Verhaltens gesehen. Sie hatte gewöhnlich eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit zur Folge. Eine zweite Gruppe von Eigenschaftsänderungen geht auf die *Blockierung von Koordinationsstellen durch den Addenden* zurück.

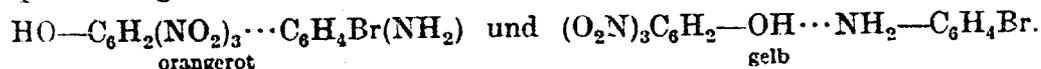
<sup>1</sup> PLOTNIKOW, ROITMANN: Chem. Zbl. 1939 I, 3699.

<sup>2</sup> MEERWEIN und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) 147, 257 (1937); 154, 83 (1939).

Für alle Reaktionen, die eine Komplexbildung mit dem Reaktionspartner zur Voraussetzung haben, tritt hierdurch eine Hemmung ein. Beispielsweise ist in den Bortrialkyl-ammoniakern  $BR_3 \cdots NH_3$  die Sauerstoffempfindlichkeit der freien Boralkyle vollständig verschwunden, oder die Ammoniakverbindung des Borfluorids ist im Gegensatz zum unverbundenen  $BF_3$  kaum mehr wasserempfindlich. Für Katalysen sind solche Komplexe insofern von Interesse, als sie den Katalysator unwirksam machen oder verändern können. Diese letztere Möglichkeit geht aus einer interessanten Arbeit von HÜCKEL und PIETRZOK<sup>1</sup> hervor. Es hatte sich herausgestellt, daß Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid l-Menthol größtenteils ohne WALDENSche Umkehrung in l-Menthylchlorid verwandelt. Unter Zugabe von größeren Mengen Pyridin substituiert es jedoch unter vollständiger WALDENScher Umkehrung zum d-Neomenthylchlorid. Die beste Erklärung ist die, daß im ersten Fall ein Komplex von der Art  $[PCl_4]^+[FeCl_4]^-$  mit seinem  $PCl_4$ -Kation, im zweiten ein Komplex  $[C_5H_5N:PCl_4]^+Cl^-$  mit seinem Anion  $Cl^-$  chlorierend wirkt.

### III. Grundzüge der Komplexchemie.

Durch die umfassenden Arbeiten von PFEIFFER und seinen Schülern steht es heute fest, daß an der Bildung organischer Molekülverbindungen nicht das ganze Molekül gleichmäßig Anteil hat, daß die *Verknüpfung* vielmehr *an bestimmten Atomen oder Bindungen lokalisiert* ist<sup>2</sup>. Recht eindringlich wird dies durch die Komplexisomerie belegt, die HERTEL<sup>3</sup> bei aromatischen Aminen aufgefunden hat; beispielsweise gibt o-Bromanilin mit Pikrinsäure folgende isomeren Verbindungen:



In der roten Verbindung besorgen die Doppelbindungen des aromatischen Kerns einerseits und die Nitrogruppen andererseits die Verknüpfung, denn gleichartige Addukte von tiefer Farbe geben viele aromatische Kohlenwasserstoffe mit reinen Nitrokörpern; das gelbe Isomere ist dagegen ein Ammoniumsalz, das durch Anlagerung des Pikrinsäure-Protons an die Aminogruppe gebildet wurde.

Die beiden Isomeren sind in diesem Falle Repräsentanten der beiden Hauptgruppen von Molekülverbindungen. Ersteres kommt dadurch zustande, daß die stark polare Pikrinsäure im leicht polarisierbaren Bromanilinkern einen Dipol induziert und die beiden „Stabmagnete“ sich dann zusammenlagern. Solche Verbindungen werden „Assoziationskomplexe“ oder „Deformationskomplexe“ genannt. Die zweite Bezeichnung bringt die starke Verschiebung der Elektronen zum Ausdruck, die sich schon äußerlich in der Farbvertiefung zeigt. Als Verknüpfungsstelle ist in Assoziationskomplexen die polarisierbarste Bindung anzusehen.

Die Mehrzahl der isolierbaren und stöchiometrisch zusammengesetzten Molekülverbindungen entsteht aber wie das gelbe HERTELSche Addukt durch „Elektronenanteiligkeit“. Bekanntlich haben viele Moleküle ( $:NH_3$ ,  $:OH_2$ ,  $:OR_2$ ,  $:FH$ ,  $:ClH$ ), funktionelle Gruppen und Ionen ( $:OH^-$ ) außer ihren Bindungselektronenpaaren noch „unverbundene“ oder „einsame“ Elektronenpaare. Andere haben die Fähigkeit, in ihre Außenschale noch Elektronenpaare einzubauen, z. B.  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BeCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  und  $H^+$ <sup>4</sup>. Man nennt sie „elektrophil“. Es

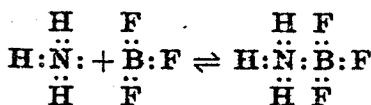
<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 540, 250 (1939).

<sup>2</sup> Siehe z. B. Z. anorg. allg. Chem. 137, 275 (1924).

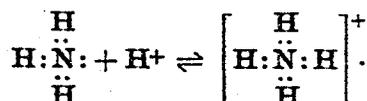
<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 451, 179 (1926); Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1559 (1924).

<sup>4</sup> Die meisten Säurekatalysen lassen sich auch mit vorstehenden erreichen (S. 81, 86, 96), und es besteht kein prinzipieller Unterschied in der Wirkungsweise dieser Katalysatoren und der des  $H^+$ -ions.

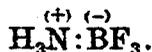
handelt sich dabei nach KOSSEL um die Auffüllung zur besonders stabilen Edelgasschale mit 2 (He') oder 8 Elektronen (Oktett). Jede Einheit der ersten Gruppe kann sich an eine der zweiten anlagern, wobei das einsame Elektronenpaar zur Auffüllung der Oktettlücke dient:



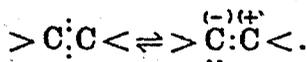
oder dem Proton eine Heliumschale gibt:



Der Elektronenspender, auch *nucleophile* Gruppe genannt, behält aber die Anteiligkeit an seinem Elektronenpaar; es entsteht somit eine neue homöopolare Bindung (siehe S. 69), die von den „Hauptvalenzbindungen“ nicht prinzipiell verschieden ist. Das als Proton angelagerte Wasserstoffatom im Ammoniumion unterscheidet sich in keiner Weise von den drei ursprünglich vorhandenen. Man darf aber nicht übersehen, daß Molekülverbindungen aus neutralen Partnern stark polar gebaut sind. Das anteilig gewordene Elektronenpaar gehört nunmehr beiden Kernen an; das Ammoniak in unserem Beispiel hat also gewissermaßen ein Elektron abgegeben und ist dadurch positiv geworden, während das Bor mit diesem Elektron eine negative Ladung erhalten hat. Die genaue Formulierung ist also:



Die Äthylendoppelbindung kann nach der LOWBYSCHEN Auffassung in einem *semipolaren* Grenzzustand auftreten, in dem das eine Bindungselektronenpaar vollkommen auf eines der flankierenden Kohlenstoffatome übergegangen, eine der beiden Bindungen also ionisiert ist:



Sie ist dann sowohl elektrophiler wie nucleophiler Addend, was die Vielseitigkeit ihrer Reaktionen erklärt. In der Komplexbildung haben wir ein Mittel, diesen reaktionsfähigen Zustand zu begünstigen.

Das Oktett stellt nur in der ersten Periode des Systems wirklich die obere Grenze für das Elektroneneinbauvermögen der Valenzelektronenschale dar. Hier ist die maximale Koordinationszahl 4 nie überschritten worden, die den 4 Elektronenpaaren entspricht. Bei den Elementen der folgenden Perioden finden dagegen mehr als 4 Elektronenpaare in der äußeren Schale Raum; das Oktett ist zwar noch eine bevorzugte, aber nicht mehr die höchste Besetzung, wie z. B. die Existenz des vollkommen homöopolaren Siliciumhexafluorids beweist. In diesen Fällen gibt die maximale Koordinationszahl des Zentralatoms Auskunft, ob die weitere Anlagerung nucleophiler Gruppen noch möglich ist.

Eine Sonderstellung scheint dem sauren Wasserstoffatom insofern zuzukommen, als es entgegen den Erwartungen der Oktettlehre koordinativ zweiwertig auftreten kann. Über die Bedingungen, unter denen solche „Wasserstoffbindungen“ (hydrogen-bond) zustande kommen, findet man bei ERSTERT<sup>1</sup> das Wichtigste zusammengestellt. Jedenfalls kann auch diese Bindungsart Beziehungen zwischen funktionellen Gruppen herstellen und dadurch deren chemisches Erscheinungsbild verändern.

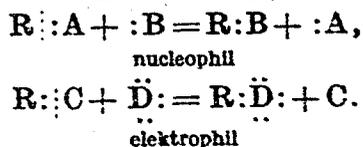
<sup>1</sup> Tautomerie und Mesomerie, S. 165.

Alle Komplexbildungen erfolgen unmeßbar schnell und sind umkehrbar: Komplexe, die in Lösung nur wenig zerfallen sind, heißen fest. Im allgemeinen geben homöopolare Stoffe festere Komplexe als heteropolare und die höheren Wertigkeitsstufen eines Elements festere als die niedrigen. Die festesten Molekülverbindungen geben Zentralatome mit kleinem Atomvolumen. Komplexbildung verringert die Polarisierbarkeit und erhöht dadurch die Ionisierungstendenz<sup>1</sup>.

#### IV. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse durch Komplexbildung.

Schon WILHELM OSTWALD hat die Überzeugung ausgesprochen, daß auch die organischen Reaktionen über zwischendurch gebildete Ionen verlaufen können. Sie ist seitdem mehrfach vertreten worden, aber erst MEERWEIN<sup>2</sup> hat sie in seiner Theorie der „Kryptoionenreaktionen“ neu begründet und durch Versuche belegt. Er konnte nämlich zeigen, daß die Ester der drei stereoisomeren Alkohole Borneol, Isoborneol und Camphenhydrat sich um so rascher ineinander umlagern, je stärker die veresternde Säure<sup>3</sup> und je höher die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist<sup>4</sup>. Alle Bedingungen, die eine Ionisation begünstigen, erhöhen also die Geschwindigkeit dieser Reaktion (siehe S. 85). Noch überzeugender konnte STRAUS denselben Zusammenhang an substituierten Allylchloriden zeigen, die in flüssigem Schwefeldioxyd den elektrischen Strom leiten. Die gemessenen molaren Leitfähigkeiten und die Halbwertszeiten der Hydrolyse verliefen sympat<sup>5</sup>.

Der Grundgedanke bei der Auffassung organischer Reaktionen als Ionenreaktionen ist der, daß das Bindungselektronenpaar bei der Spaltung einer Bindung nicht auseinandergerissen wird, sondern als Ganzes entweder mit der verdrängten Gruppe austritt oder im Kern zurückbleibt. Im ersten Fall kann nur eine nucleophile, im zweiten nur eine elektrophile Gruppe an die Stelle treten, auch darf der Substituent nicht gleichnamig geladen sein:



Es sind also geladene Gruppen, nicht Radikale, die ausgetauscht werden. Hierdurch ergeben sich bestimmte Beschränkungen der Reaktionsmöglichkeiten, die sich experimentell prüfen lassen und vielfach auch bestätigt worden sind<sup>6</sup>. Gegenüber den Ionen der anorganischen Chemie besteht der charakteristische Unterschied, daß die positiven Radikationen keine Edelgasschale haben und deshalb sehr unbeständig sind. Sie haben sich nur in wenigen Fällen direkt nachweisen lassen („Krypto“-ionen).

INGOLD hat eine allgemeine Systematik der Substitutionsreaktionen aufgestellt, die neuerdings mit Erfolg zu Vorhersagen über Eintritt oder Ausbleiben von WALDENSchen Umkehrungen benutzt worden ist<sup>6</sup>. Sie umfaßt als erste Hauptgruppe die Kryptoionenreaktionen nach folgendem Schema:



<sup>1</sup> Vgl. hierzu die Arbeiten von KOSSEL. — Ferner K. FAJANS: Naturwiss. 11, 165 (1923). <sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 458, 16 (1927).

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2507 (1922).

<sup>5</sup> STRAUS, DÜTZMANN: J. prakt. Chem. (2) 103, 1 (1921).

<sup>6</sup> Siehe W. HÜCKEL: Über den Substitutionsvorgang. Österr. Chemiker-Ztg. 42, 105, 128 (1939).

Die Verbindung  $RX$  zerfällt hiernach in positives Alkylion und  $:X$ -anion; das Alkylion fängt darauf ein negatives Ion mit einsamem Elektronenpaar ein.

Als zweite Hauptgruppe gibt es Reaktionen, bei denen eine freiwillige Ionisation der Verbindung  $R:X$  nicht eintritt. Der Vorgang läuft vielmehr folgendermaßen ab: Das negative Ion  $:Y^-$  nähert sich dem *polaren* Molekül  $R-X$  von seinem positiven Ende her und stößt das Bindungselektronenpaar vollends zum  $X$  hinüber, das mit ihm als negatives Ion austritt; in die dadurch entstandene Oktettlücke tritt dann  $Y$  mit seinem Dublett ein:



Beide Reaktionstypen kommen bei der Hydrolyse der Halogenalkyle vor ( $Y:^- = OH^-$ ).

Die Ionisation oder die Polarisierung ist aber, wie wir gesehen haben, durch Komplexbildung zu erhöhen, und damit steigt die Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen der oben besprochenen Arten. MEERWEIN<sup>1</sup> hat zuerst gezeigt, daß ein solcher Mechanismus vielen *katalytischen Prozessen* zugrunde liegt. Denn bei der geringen Festigkeit der meisten Molekülverbindungen wird der Komplexbildner im Endprodukt der Reaktion gewöhnlich nicht endgültig festgelegt; er bleibt vielmehr, entsprechend dem sich einstellenden Gleichgewicht, teilweise unverbunden und kann daher auch in „katalytischen“ Mengen die Reaktion beschleunigen.

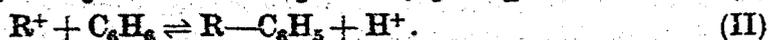
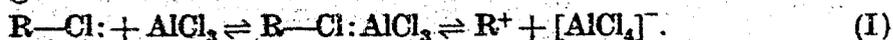
Als Beispiel gibt MEERWEIN die Methylierung von Alkoholen mit Diazomethan bei Gegenwart von Alkoholaten<sup>2</sup> (siehe S. 91). Bekanntlich wird die alkoholische Hydroxylgruppe im Gegensatz zur sauren oder phenolischen nicht alkyliert. Ist aber etwas Aluminiumalkoholat zugegen, so bildet sich eine Alkoxosäure (S. 71); diese reagiert mit dem Diazomethan unter Bildung ihres Esters:



Der Ester zerfällt in den Äther und Aluminiumalkoholat, das von neuem in Reaktion treten kann.

Den Beweis für die Beteiligung von Komplexverbindungen an einer katalytischen Reaktion hat man durch Isolierung der Komplexe in reiner Form zu erbringen versucht. Man muß dann weiterhin zeigen, daß diese Komplexe unter den üblichen Bedingungen die Reaktion eingehen können, bei der sie als Zwischenprodukte angenommen werden. Solche Untersuchungen sind insbesondere von MEERWEIN und seinen Mitarbeitern bei der Katalyse durch Metallalkoholate (S. 93), durch Metallhalogenide (S. 90) und durch  $BF_3$  (S. 91) sowie von PERRIER<sup>3</sup> und BÖESEKEN<sup>4</sup> an der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion durchgeführt worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß selbst innerhalb eines Reaktionstyps die besten Komplexbildner keineswegs immer am stärksten katalysiert werden.

Die weitere Entwicklung der Theorie knüpft sich vorwiegend an das Studium der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion. Es wird für sie folgender Verlauf in Betracht gezogen:



<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 1840 Anm. (1928). <sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 494, 1 (1931).

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1893 II, 199; 1904 II, 655.

<sup>4</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 19, 19 (1900); 22, 315 (1903).

Voraussetzung ist danach ein dissoziationsfähiger Komplex aus dem Katalysator und dem Halogenid. Solche Komplexe konnten von einfachen Halogenalkylen nie isoliert werden. Nur das Triphenylchlormethan und einige ähnliche Verbindungen geben krystallisierte Addukte der Art  $(C_6H_5)_3C-Cl \cdot AlCl_3^1$ , aber gerade diese setzen sich nur schwer weiter mit Benzol um. Ähnliche Erfahrungen machte PERRIER am Nitrobenzol, BÖESEKEN am Nitrobenzylchlorid<sup>2</sup>. Diese offenbaren Widersprüche haben BÖESEKEN<sup>2</sup> veranlaßt, die Mitwirkung der Molekülverbindungen bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion überhaupt in Abrede zu stellen und eine neue Theorie derartiger Katalysen zu entwickeln, die nachher im Zusammenhang besprochen werden soll (S. 79).

Man darf aber nicht, wie BÖESEKEN das tat, die genannten Beobachtungen als Beweis *gegen* die Komplextheorie der Katalyse anführen. Sie finden eine höchst einfache Erklärung im Rahmen dieser Theorie, wenn man sich daran erinnert, daß die komplexe Bindung in einem organischen Molekül lokalisiert ist (S. 73). Enthält ein solches Molekül noch einen Substituenten, der auch zur Komplexbildung mit dem Katalysator neigt, so wird er ihn der funktionellen Gruppe streitig machen und dadurch die Reaktion erschweren. Das ist nun in dem Beispiel von BÖESEKEN (und es gibt noch viele derartige Beispiele) der Fall: die Nitrogruppe zeigt große Neigung, sich mit dem Aluminiumchlorid zu vereinigen, und die isolierten Molekülverbindungen enthalten den Katalysator eben nicht an der C—Cl- oder C—H-Bindung, die aktiviert werden soll, sondern an der Nitrogruppe. *Die komplexe Bindung des Katalysators muß an der funktionellen Gruppe oder wenigstens in ihrer unmittelbaren Nähe stattfinden.*

In neuerer Zeit ist es auch gelungen, die Komplextheorie gerade der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion entscheidend zu stützen. WOHL und WERTYPOROCH<sup>3</sup> konnten für  $AlCl_3$ , WERTYPOROCH<sup>4</sup> für  $FeCl_3$  in organischen Chloriden erhebliche Leitfähigkeiten und durch Überführungsversuche auch die Existenz dissoziierter Komplexe nachweisen, und Ulich und HEYNE<sup>5</sup> kommen bei kinetischen Untersuchungen über die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion zum gleichen Ergebnis.

Wir kommen damit allgemein auf die Frage nach der *Isolierbarkeit* der katalytisch wirksamen Komplexe. Eine Durchsicht der einzelnen, später zu besprechenden Reaktionen zeigt, daß sie zu den Ausnahmen gehört. Manchmal läßt sich ihre Existenz — wie in unserem Beispiel — dadurch wahrscheinlich machen, daß homologe Verbindungen solche Komplexe geben, oder sie sind wenigstens in Lösung nachweisbar. Mitunter fehlt aber jedes Anzeichen dafür, so bei den katalysierten Umsetzungen gesättigter Kohlenwasserstoffe (S. 96), und die Einordnung solcher Reaktionen unter die Komplexkatalysen ist recht willkürlich. *Erfahrungsgemäß sind also nicht die festen, leicht isolierbaren Molekülverbindungen die besten Reaktionsvermittler, sondern die lockeren und gerade wegen ihrer Reaktionsfähigkeit nur schwer faßbaren.*

Recht häufig tritt der schon vorhin gestreifte Fall ein, daß außer der funktionellen Gruppe auch andere Stellen im Molekül den Katalysator binden können. Für den Reaktionsablauf ergeben sich dann je nach der relativen Festigkeit der möglichen Komplexe, also je nach ihren Bildungsenergien, drei unterschiedliche Fälle:

1. Bindet die konkurrierende Stelle viel schwächer als die funktionelle Gruppe, so spielt sie für den Reaktionsablauf keine Rolle, denn die funktionelle Gruppe

<sup>1</sup> PFEIFFER: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. Stuttgart 1927.

<sup>2</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 23, 98 (1904).

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1357 (1931).

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1232 (1933).

<sup>5</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 509 (1935).

verdrängt in diesem Falle den Konkurrenten praktisch vollständig vom Katalysator.

2. Sind die Bindungsfestigkeiten untereinander vergleichbar, dann tritt eine *Hemmung* der Reaktion ein, weil der Addend sich auf beide Bindungsstellen verteilt und doch nur an einer katalytisch wirksam ist.

3. Ist schließlich die störende Gruppierung der bessere Komplexbildner, dann wird der gesamte Katalysator an dieser Stelle festgelegt. Die Reaktion kann dann erst eintreten, wenn mehr „Katalysator“ zugegen ist, als festgelegt werden kann, also jedenfalls mehr als ein Mol. Solche Reaktionen sind nach der üblichen Definition *keine Katalysen* mehr; sie sind es aber noch mit Bezug auf den unverbundenen Teil des Komplexbildners und sollen hier ebenfalls besprochen werden, zumal eine scharfe Grenze gegen die wahren Katalysen nicht zu ziehen ist.

Die Hemmung oder Verhinderung der Katalyse kommt natürlich auch dann zustande, wenn die konkurrierende Gruppe nicht dem reagierenden Molekül selbst angehört, sondern in irgendeiner anderen Form im Reaktionsmedium zugegen ist. Besonders stark wirkt in dieser Hinsicht das *Lösungsmittel*, denn es ist in großem Überschuß vorhanden. Starke Komplexbildner hemmen schon in geringem *Zusatz* zum Lösungsmittel. So verlangsamt Nitrobenzol den Umsatz zwischen Benzylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; es erhöht aber die Ausbeute an Diphenylmethan<sup>1</sup>, da die Selbstkondensation des Chlorids und die Weiterreaktion des Endprodukts noch stärker gehemmt werden. *Wir haben in solchen Zusätzen ein Mittel, den Katalysator zu mäßigen*, was mitunter auch präparativen Wert hat.

Auch das Endprodukt der Reaktion kann als Hemmungskörper wirken. Dies ist zum Beispiel bei der Ketonsynthese nach FRIEDEL-CRAFTS der Fall, bei der das gesamte Metallhalogenid am entstehenden Keton gebunden bleibt und daher mehr als ein Mol „Katalysator“ zum vollständigen Umsatz erfordert wird.

Die Energieverhältnisse der Komplekkatalysen hat MEERWEIN<sup>2</sup> in Anlehnung an SCHWAB<sup>3</sup> in folgendem Niveauschema dargestellt:

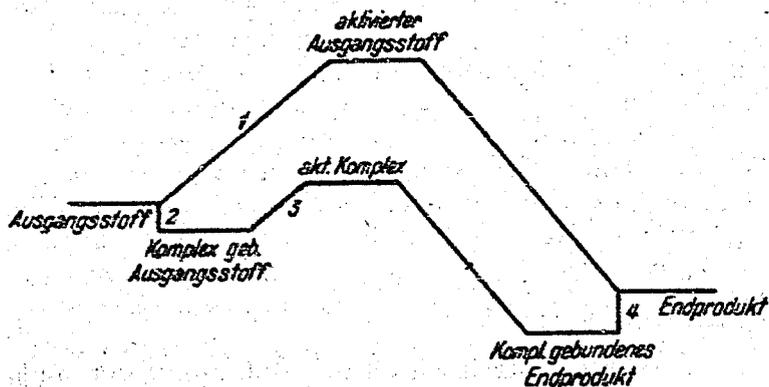


Abb. 1. Energieschema zur Katalyse durch Komplexbildung.

Bei der unkatalysierten Reaktion muß die hohe Energiemenge 1 als Aktivierungsenergie zugeführt werden, damit Umsetzung eintritt. Die Komplexbildung führt nun nicht etwa dem Ausgangsmaterial einen Teil dieser Energie zu — im Gegenteil, sie pflegt schwach exotherm zu sein (2), und das komplex gebundene Aus-

gangsmaterial ist energieärmer als das freie. Aber in ihm ist durch die Polarisation schon der Veränderung vorgearbeitet, die der Reaktion vorangehen muß; infolgedessen ist die Aktivierungsenergie des komplex gebundenen Moleküls (3) viel kleiner als die des unverbundenen, und die Umsetzung kann entsprechend häufiger stattfinden. Sie führt dann zu einer Molekülverbindung des Endprodukts, die spontan zerfallen kann oder unter Aufwendung der Energie 4 ge-

<sup>1</sup> OLIVIER: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 45, 817 (1926).

<sup>2</sup> Privatmitteilung.

<sup>3</sup> Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931.

spalten werden muß. Ist  $4 \ll 2$ , dann verdrängt der Ausgangsstoff den Katalysator vom Endprodukt, und es liegt eine wahre Katalyse vor. Ist  $4 > 2$ , so bleibt aller „Katalysator“ am Endprodukt gebunden, und es sind molare Mengen erforderlich. Sind 2 und 4 von gleicher Größenordnung, dann haben wir eine Katalyse mit Hemmung durch das Reaktionsprodukt. Geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtumsatz scheint in allen Fällen die Reaktion des Komplexes mit dem anderen Reaktionsteilnehmer zu sein, da die Bildung und der Zerfall der Molekülverbindungen unmeßbar rasch erfolgt.

Unser Schema läßt erwarten, daß alle auf dem Wege 2—3—4 ablaufenden Reaktionen auch ohne Katalysator auf dem Weg 1 erreicht werden können, in Übereinstimmung mit OSTWALDS Definition der Katalyse. Entsprechend der hohen Aktivierungsenergie muß dann nur wesentlich stärker erhitzt werden. Dies ist in der Tat in sehr vielen Fällen nachgewiesen worden<sup>1</sup>. Ein wesentlicher Unterschied, auf den besonders eindringlich C. KRAUCH<sup>2</sup> hingewiesen hat, besteht aber in folgendem: bei der thermischen Reaktion werden wahllos *alle* Bindungen eines Moleküls gleichzeitig „aktiviert“, und daher wird eine große Anzahl von Reaktionen eingeleitet und Energie verschwendet. Die katalytische Reaktion aktiviert *nur eine bestimmte Bindung*; also wird nur eine kleine Gruppe individueller Reaktionen ermöglicht, der Energieaufwand ist sparsam, und das Endprodukt unterliegt nicht so leicht weiteren Veränderungen wie im ersten Fall.

#### Die Katalysetheorie von BÖESEKEN und PRINS.

Umfassender in ihren Aussagen, aber weniger präzise in der Formulierung und weniger gut begründet als die Kryptoionentheorie ist die Auffassung, die BÖESEKEN an der Untersuchung der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion entwickelt, PRINS modifiziert und verallgemeinert hat.

BÖESEKEN<sup>3</sup> geht von der Unstimmigkeit aus, die darin besteht, daß vielfach Komplexverbindungen isoliert worden sind, die keine Reaktion eingehen, während umgekehrt bei typischen und leicht verlaufenden Katalysen keine Molekülverbindungen isoliert werden konnten. Verallgemeinernd hält er die Bildung von Molekülverbindungen in *allen* Fällen für eine schädliche Nebenreaktion, die mit der Katalyse nichts zu tun hat. Er erklärt die Wirkung des Katalysators durch seine „action dislocante“ auf die Moleküle des Substrats, was wir wohl am besten mit Polarisierung übersetzen. Diese Polarisierung soll durch Nachbarschaft im Reaktionsmedium, aber *ohne Bildung irgendwelcher Anlagerungsverbindungen* zustande kommen. Wir haben schon gesehen, daß BÖESEKENS Einwände gegen die Komplextheorie eine befriedigende Deutung finden, wenn man eine Festlegung der Katalysators an der „falschen“ Stelle in Betracht zieht (S. 77). Hierauf weist auch PRINS<sup>4</sup> gelegentlich hin.

Zur Kritik der Theorie von BÖESEKEN muß man auf zwei Punkte besonders hinweisen. Zunächst ist die *spezifische* Aktivierung einzelner Bindungen nicht zu verstehen, wenn der Katalysator als induzierender Dipol nicht irgendwie an diese festgelegt ist. Zweitens ist ein Reaktionsablauf nach BÖESEKEN nur in Dreierstößen denkbar, da beide Reaktionspartner und das aktivierende Molekül gleichzeitig im „Reaktionsknäuel“ zugegen sein müssen. Ein solches Zusammenreffen ist aber statistisch so selten, daß es kaum jemals zur Beschleunigung der Reaktion führen wird.

<sup>1</sup> Siehe besonders NENITZESCU, ISACESCU, JONESCU: Liebigs Ann. Chem. 491, 210 (1931).

<sup>2</sup> Auto-Technik 18, Nr 13 (1929).

<sup>3</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 28, 98 (1904); 29, 85 (1910); modifiziert: Ebenda 39, 623 (1920); 45, 458 (1926).

<sup>4</sup> J. prakt. Chem. (2) 89, 442 (1914).

PRINS<sup>1</sup> übernimmt von BÖESEKEN die Vorstellung der Aktivierung durch Polarisation; er ist aber wieder der Ansicht, daß ihr eine lockere Anlagerung des Katalysators an die aktivierte Bindung, eine Solvatbildung oder lockere Molekülverbindung, vorausgehen muß. Die Ausbildung fester Molekülverbindungen betrachtet auch er als eine Stabilisierungsreaktion, die die Reaktionsfähigkeit der beteiligten Stoffe herabsetzt.

Nach PRINS sind die Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen und die katalytische Eigenschaft also nicht mehr unabhängige Erscheinungen, die gar nichts miteinander zu tun haben. Sie sind vielmehr zwei Äußerungen der gleichen Nebenvalenzkräfte. *Kennt man stabile Molekülverbindungen eines Stoffes, so darf man nach PRINS erwarten, daß schwächere Komplexbildner ähnlicher Art Katalysatoren für die Umsetzungen dieses Stoffes sein werden.* Hierin liegt der praktische Wert der PRINSSchen Theorie, den auch BÖESEKEN<sup>2</sup> anerkennt.

Bis hierhin deckt sich die Anschauung von PRINS mit den Vorstellungen von MEERWEIN, und ganz entsprechende Ansichten hat auch BERGMANN<sup>3</sup> geäußert.

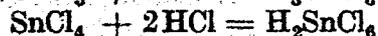
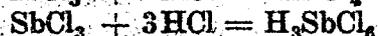
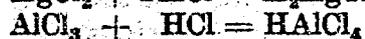
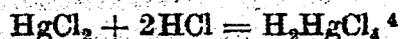
PRINS geht indessen noch weiter. Auch die Möglichkeit irgendwelcher Hauptvalenzreaktionen zwischen zwei Stoffen ist ihm ein Hinweis, daß zwischen diesen Stoffen Kräfte existieren, die sich katalytisch benutzen lassen. Er sagt: „Die Wirkung des Katalysators beruht auf seiner *Neigung*, sich mit dem zu aktivierenden Stoffe zu verbinden, eine Neigung, deren Äußerung jedoch nicht weiterkommt als zu einer Beeinflussung, einer Aktivierung.“ BÖESEKEN erläutert die erweiterte PRINSSche Theorie am Beispiel der katalytischen Umwandlung des gelben Phosphors in roten durch Jod. Sie beginnt merkbar zu werden bei 75° und geht rasch bei 120°. Bei Zimmertemperatur verbinden sich Phosphor und Jod zu P<sub>2</sub>J<sub>4</sub>; der meßbare Beginn des Zerfalls dieser Verbindung ist bei 80°, also gerade da, wo die Katalyse beginnt. Eine rasche Katalyse findet erst statt, wenn die Verbindung nicht mehr existenzfähig ist. Eine obere Grenze für die katalytische Wirkung könnte man bei sehr hohen Temperaturen erwarten, bei denen P<sub>2</sub>J<sub>4</sub> vollkommen dissoziiert ist, d. h. keine Einwirkung zwischen Jod und Phosphor mehr statthat. Dies ist an diesem Beispiel aber nicht verifiziert.

Das weite Gebiet der katalytischen Beeinflussung liegt also zwischen den Grenzen der stabilen Verbindung einerseits und der beziehungslosen Existenz der Partner nebeneinander auf der anderen Seite. Es ist der Bereich der teilweise dissoziierten Haupt- und Nebenvalenzverbindungen.

## V. Spezieller Teil.

### 1. Die Aktivierung der Halogenbindung.

Die Halogenwasserstoffsäuren geben mit einer Reihe von Halogeniden komplexe Säuren, zum Beispiel:



<sup>1</sup> Siehe Anm. 4, S. 79.

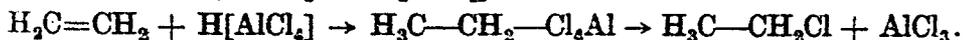
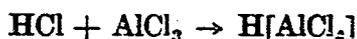
<sup>2</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 195 (1914).

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 41, 112 (1928).

<sup>4</sup> HILDEBRAND: Solubility, S. 115. New York 1936.

Von allen diesen Säuren sind kristallisierte Alkalisalze bekannt. In wässriger Lösung hydrolysieren sie durchweg weniger als die einfachen Halogenide, die ihnen zugrunde liegen; hierdurch wird die Vermutung nahegelegt, daß die komplexen Säuren stärker sind als die einfachen. MEERWEIN<sup>1</sup> konnte dies auch direkt zeigen. Er benutzte dazu die Inaktivierung gegen Farbindicatoren, die auf Zusatz von Äther bei allen Säuren eintritt. Die erforderliche Äthermenge ist ein Maß für die Stärke der Säure; so gelingt es, Mineralsäuren in Eisessig mit alkoholischer Äthylatlösung titrieren, wenn man durch Zusatz der passenden Äthermenge nur den Eisessig inaktiviert. Im vorliegenden Fall diene als Indicator p-Dimethylamino-azobenzol; eine 0,02-normale ätherische Salzsäure ist damit gerade noch gelb gefärbt. Auch SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>3</sub> und HgCl<sub>2</sub> geben bei hinreichender Verdünnung mit Äther auf Zusatz von Dimethylamino-azobenzol gelb gefärbte Lösungen. Gibt man nun die gelben Lösungen der Metallsalze zur äquivalenten Menge gelbgefärbter ätherischer Salzsäure, so schlägt augenblicklich der Indicator in seine saure Farbe Rot um. Bei SbCl<sub>3</sub> und HgCl<sub>2</sub> ist dann eine Verdünnung mit Äther auf das 45fache, bei SnCl<sub>4</sub> sogar auf das 120fache nötig, um die starke Komplexsäure zu inaktivieren — den Umschlag nach Gelb wieder zu erreichen.

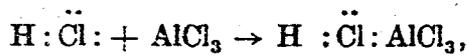
Auch bei einer typischen Säurekatalyse, der Zersetzung des Diazoessigesters, zeigt sich die überlegene Stärke der neuen Säuren. Sie erklärt vielleicht auch die technisch geübte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Olefine mittels Aluminiumchlorid, denn es ist eine allgemeine Erfahrung<sup>2</sup>, daß starke Säuren sich rascher an Doppelbindungen anlagern als schwache. Die Katalyse wird dann durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Es ist jedoch möglich, daß die Aktivierung der Doppelbindung (S. 96) die wesentliche Rolle spielt oder daß beide Teile aktiviert sein müssen.

SiCl<sub>4</sub> und PCl<sub>3</sub>, die keine Halogenosalze geben, wirken in diesen Fällen nicht katalytisch und erhöhen auch nicht die Acidität der Salzsäure.

Die Wirkung der Komplexbildung auf die Bindung zwischen Wasserstoff und Chlor läßt sich bildlich in einer Verschiebung des bindenden Elektronenpaares zum Chlor hin darstellen,



womit eine Polarisation



verbunden ist und die Ablösung des Protons ohne sein Elektron, also als H-Ion, begünstigt wird. *Einen gleichsinnigen Einfluß der Anlagerung können wir auch bei den homöopolaren Halogenverbindungen erwarten.* Auch bei ihnen wird der Zerfall in geladene Teilstücke vorbereitet, die dann als Ionen reagieren können, ohne daß sie als solche in Erscheinung zu treten brauchen. Es handelt sich also um eine Vergrößerung der *Ionisationsfähigkeit*, nicht notwendig der Ionisation, und die späterhin gebrauchten Schreibweisen sind als Extremfälle zu betrachten.

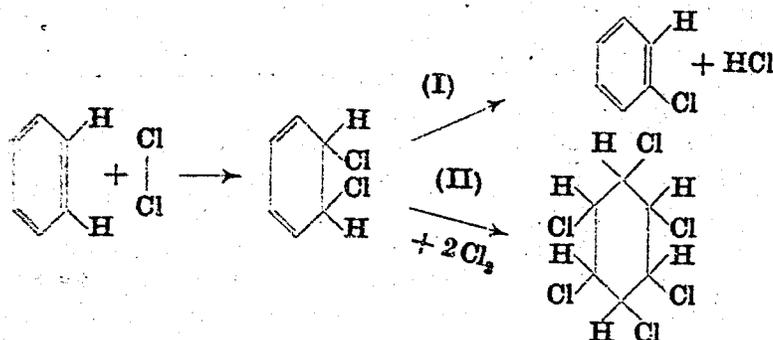
Solche Betrachtungen sind geeignet, die Wirkungsweise der *Halogenüberträger* FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, Jod und anderer bei Substitutionsreaktionen verständlich zu machen. Hierher gehören als wichtigste der Ersatz von Wasser-

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 453, 33 (1927).

<sup>2</sup> MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 455, 245 (1927).

stoff in aromatischen Kernen durch Chlor oder Brom; es schließen sich einige entsprechende Reaktionen an substituierten Äthylenen an, die für die theoretische Deutung des Reaktionsablaufs eine Rolle spielen.

THIELE<sup>1</sup> und besonders WIELAND betrachten die Halogensubstitution des Benzolkerns als eine Folge von zwei Reaktionen, deren erste die Addition von einem Halogenmolekül an eine Doppelbindung ist:

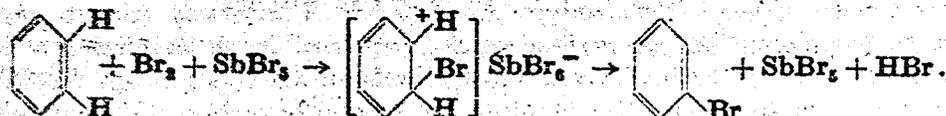


Das entstehende Derivat des Dihydrobenzols soll dann spontan Chlorwasserstoff abspalten, um das aromatische System zurückzubilden (I).

Nun tritt aber bei der *Addition* von  $3\text{Cl}_2$  an Benzol unter der Einwirkung von Licht zweifellos das gleiche Zwischenprodukt auf, das in der THIELESCHEN Theorie gefordert wird, und dennoch wird hier keine Abspaltung von  $\text{HCl}$  beobachtet. Vielmehr addieren die verbliebenen, nunmehr olefinischen Doppelbindungen sehr rasch zwei weitere Moleküle Halogen zum gesättigten Hexachlorcyclohexan (II). Zur Erklärung der *Substitution* muß man also annehmen, daß der Katalysator nicht nur die Anlagerung von Chlor, sondern zugleich die Abspaltung von Chlorwasserstoff außerordentlich beschleunigt. Diese Annahme läßt sich durch eine ganze Reihe von Beispielen stützen (S. 86 ff.).

Die Schwierigkeit der WIELANDSCHEN Theorie liegt darin, daß eine Beschleunigung der *Halogenaddition* an doppelte Bindungen durch die genannten Katalysatoren bisher nicht bekannt ist. Sollte sie aber dennoch stattfinden, so müßte ja auch die zum Cyclohexanderivat führende Konkurrenzreaktion (II) beschleunigt werden, und es muß dann überraschen, daß man dieses bei der katalysierten Dunkelreaktion auch nicht in Spuren findet. Weiterhin ist es unbefriedigend, daß man sich nach dieser Auffassung keinerlei Vorstellung von der Wirkungsweise der Überträger machen kann.

MERKWEIN<sup>2</sup> so wie PFEIFFER und WIZINGER<sup>3</sup> nehmen daher als Primärreaktion eine Anlagerung an, die von der Addition an Doppelbindungen prinzipiell verschieden ist und zu *salzartigen* Addukten an nur ein C-atom des Benzolkerns führt:



Hiernach bildet das Halogen durch die Zusammenlagerung mit dem Katalysator das Halogenid einer Halogenosäure,



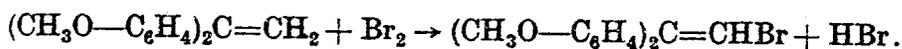
<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 306, 128 (1899).

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. 88, 816 (1925).

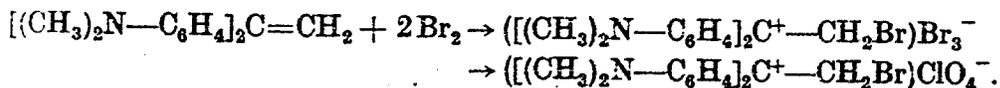
<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 461, 132 (1928). — Siehe auch PFEIFFER, SCHNEIDER: J. prakt. Chem. (2) 129, 129 (1931).

in dem ein polarer Gegensatz zwischen den beiden Halogenatomen besteht. Das positiv induzierte lagert sich dann — gewissermaßen als Ion  $\text{Br}^+$  — an das einsame Elektronenpaar der elektromeren Form der Doppelbindung an. Es entsteht das Carbeniumsalz einer Halogenosäure, das sekundär in Halogenbenzol und die freie Säure bzw. ihre Bruchstücke zerfällt. Man versteht, daß nur solche Verbindungen Halogenüberträger sind, die mit Halogenen komplexe Anionen bilden können.

Der Beweis für das Auftreten salzartiger Zwischenprodukte bei der Substitution ist PFEIFFER bei Äthylenderivaten gelungen. So gibt das 1,1-Dianisyläthylen mit Brom zunächst eine tiefviolette Färbung; diese verschwindet bald unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Hinterlassung des farblosen Bromsubstitutionsproduktes:



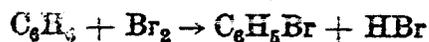
Im Falle des 1,1-Di-p-Dimethylamino-phenyläthylens gelang es, das dunkelblaue Zwischenprodukt zu isolieren und als salzartiges Perbromid aufzuklären, das das  $\text{Br}_3^-$  gegen das  $\text{ClO}_4^-$  auszutauschen erlaubt:



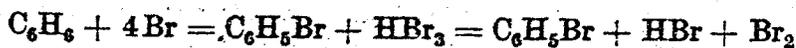
Schließlich konnte PFEIFFER noch zeigen, daß auch reine Kohlenwasserstoffe wie das 1,1-Di-biphenyl-äthylen vor der Substitution gefärbte Zwischenprodukte von Salzcharakter geben<sup>1</sup>.

BOCKEMÜLLER und JANSZEN<sup>2</sup> bestreiten, daß die auch von ihnen beobachteten gefärbten Verbindungen Zwischenprodukte der Bromierungsreaktion darstellen. Sie konnten nämlich das Biphenyläthylen mit Brom substituieren, ohne daß zwischendurch die Farberscheinung auftrat. Auf Grund von Beobachtungen über Autoxydationen, die durch die Bromierungsreaktion induziert werden, schließen BOCKEMÜLLER und PFEIFFER<sup>3</sup> auf einen Kettenmechanismus der Substitutionsreaktion. Damit nähern sich diese Autoren der Ansicht von WIELAND, denn die Halogenaddition an Olefine läuft häufig als Kettenreaktion ab<sup>4</sup>, und Kohlenstoffradikale als Kettenglieder könnten die Peroxybildung erklären, nicht aber Carbeniumsalze.

Die erste *kinetische Untersuchung* der Bromierungsreaktion hat L. BRUNER<sup>5</sup> durchgeführt, und zwar mit Benzol als Lösungsmittel und Substrat und Jod als Katalysator. Er schließt aus der Messung der Reaktionskonstanten, daß der einfache Vorgang



nicht zutreffen kann, da er in Benzollösung monomolekular verlaufen müßte, was nicht der Fall ist. Er leitet einen komplizierten Mechanismus nach der Gleichung



ab. Das Auftreten von  $\text{HBr}_3$  erinnert sehr an die Formulierung von PFEIFFER.

PRICE<sup>6</sup> hat neuerdings den BRUNERSchen Messungen eine andere Deutung gegeben, wonach die Reaktion nach der Gleichung:

$$\frac{d\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}{dt} = k[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{J}_2]^{\frac{1}{2}}$$

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. (2) 129, 129 (1931).

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 542, 163 (1939).

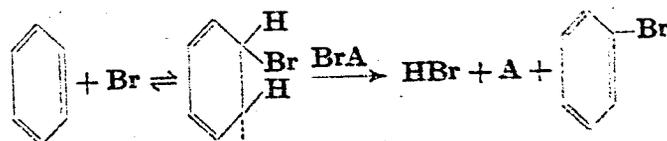
<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 537, 178 (1939).

<sup>4</sup> Vgl. SCHUMACHER: Z. angew. Chem. 49, 613 (1936).

<sup>5</sup> Z. physik. Chem. 41, 514 (1902).

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 58, 2101 (1936).

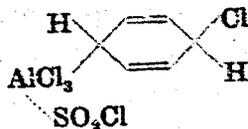
verläuft. Die Übereinstimmung zwischen den Daten von BRUNER und der Berechnung nach dieser Gleichung ist in der Tat sehr gut. Hiernach ist vielleicht  $\text{BrJ}_5$  als ein katalytisches Zwischenprodukt anzusehen. Die Katalyse verläuft beim Phenanthren ganz entsprechend; hier ist das allenfalls in Frage kommende Bromadditionsprodukt (im Sinne von WIELAND) isolierbar, und PRICE konnte daher zeigen, daß es sich den Forderungen der Kinetik nicht fügt; es kann also nicht Zwischenprodukt der Reaktion sein. So kommt auch PRICE zu der Annahme, daß die Reaktion mit der Anlagerung an ein C-atom des aromatischen Kerns beginnt<sup>1</sup>. Ob das Anlagerungsprodukt ein Carbeniumsalz oder ein Radikal ist — mit anderen Worten: ob Brom-Ion oder atomares Brom addiert wird —, geht aus den kinetischen Untersuchungen nicht hervor. PRICE und ARNTZEN<sup>2</sup> neigen neuerdings zu ersterer Ansicht und stützen damit die Ansichten von MEERWEIN und PFEIFFER. Seit dem Vorliegen der Arbeiten von BOCKE-MÜLLER ist man allerdings versucht, die ältere Auffassung von PRICE vorzuziehen, die er folgendermaßen formuliert (A ist der aktivierende Komplexbildner):



Danach wird die Abspaltung von H aus dem radikalischen Zwischenprodukt zum Angriffspunkt der Katalyse.

BRUNER hat noch eine Reihe anderer Verbindungen als Bromüberträger untersucht und findet außer Jod Eisen-, Aluminium- und Thalliums Salze, Phosphor- und Antimonhalogenide wirksam. Nitrobenzol kann mit  $\text{AlBr}_3$  oder  $\text{FeBr}_3$  nicht bromiert werden; der Grund ist die Festlegung des Katalysators an der Nitrogruppe. Die Verbindung  $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  wurde isoliert. In ähnlicher Weise scheint Brombenzol die Halogenide des Phosphors festzulegen, denn mit diesen Katalysatoren kommt die Reaktion nach anfänglich raschem Verlauf bald zum Stillstand.

Verwandt mit den besprochenen Reaktionen ist die Chlorierung des Benzols mit Sulfurylchlorid unter Katalyse durch Aluminiumchlorid. Dabei bildet sich eine violettbraune Zwischenstufe, der O. SILBERRAD<sup>3</sup> die chinoide Formel:



erteilt; der Komplex soll in  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ , Chlorbenzol und Aluminiumchlorid zerfallen. Die katalytische Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  tritt erst bei Temperaturen ein, bei denen nach RUFF<sup>4</sup> die Molekülverbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$  in ihre Komponenten zerfällt. Schwefelverbindungen wie  $\text{SOCl}_2$ , S,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  unterstützen die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids beträchtlich; zugleich ändert sich die Farbe der Zwischenverbindung. Man muß also annehmen, daß diese Stoffe neben den Reaktionsteilnehmern in den Komplex eingehen, daß ternäre oder höhere Molekülverbindungen hier Zwischenstufe sind.

Auch das an Kohlenstoff gebundene Halogen ist imstande, die vorhin erwähnten Verbindungen  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und ähnliche (siehe S. 81)

<sup>1</sup> Ebenso PRINS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 685 (1924); 44, 166 (1925).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2835 (1938).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 119, 2029 (1921)

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4453 (1902)

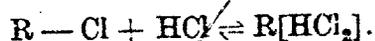
komplex anzulagern. Die Beweise für die Existenz von Addukten aus Aluminiumchlorid und Halogenalkylen wurden schon auf S. 77 besprochen. Durch die Anlagerung werden die Halogenalkyle zu Estern der weit stärkeren Halogenosäuren



mit einer latenten Ionisationsfähigkeit in  $R^+$  und  $AlCl_4^-$ . Alle katalytischen Wirkungen von Komplexbildnern auf Halogenalkyle lassen sich unter diesem Gesichtspunkt verstehen.

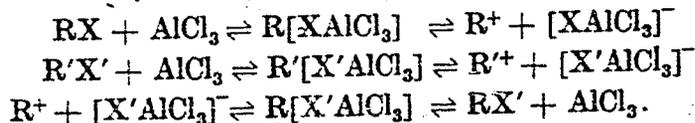
Das älteste Beispiel, das auch am meisten zu der Entwicklung der besprochenen Anschauungen beigetragen hat, ist die Gleichgewichtsisomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenhydrat<sup>1</sup>. Die Umlagerungsgeschwindigkeiten der drei reinen Verbindungen bis zum Gleichgewicht hängen vom Lösungsmittel ab und sind bis auf wenige Ausnahmen (die sich auf Solvatbildung zurückführen lassen) der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  symmetrisch. Das gleiche gilt für andere Ester der zugrunde liegenden Alkohole. In einem bestimmten Lösungsmittel lagern sich verschiedene Ester um so rascher um, je stärker die Säure ist. So werden m-Nitrobenzoesäureester sehr langsam, Sulfosäureester äußerst rasch umgelagert, dazwischen liegen die Ester der Trichloroessigsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure in der aufgeführten Reihenfolge. Alle Einflüsse also, die den Zerfall der Säure in Proton und Säureanion begünstigen würden, erleichtern auch die Umlagerung<sup>2</sup>. MEERWEIN schließt daraus, daß ein analoger Zerfall in organisches Kation und Säureanion der Umlagerung vorausgehen muß, und daß diese auf einer Umgruppierung im Kation beruht.

Die Umlagerung der Ester, insbesondere der Chloride und Bromide jener Verbindungen wird nun in ganz besonderem Maße durch Halogenbasen katalysiert. Aus den Halogenwasserstoffestern werden Ester der stärkeren Halogenosäuren, die sich entsprechend schneller umlagern. Da die komplexe Bindung reversibel ist, kann das gleiche Molekül  $SnCl_4$  usw. nacheinander vielen Molekülen des Halogenids zur Umlagerung verhelfen: seine Wirkung ist eine katalytische. Daß HCl und HBr selbst Katalysatoren sind, erklärt sich aus ihrer Autokomplexbildung, die zu Derivaten der stärkeren Dichlorwasserstoffsäure führt:



Für diese Zusammenlagerung, die bei der Flußsäure sogar die Norm ist, gibt es in den sauren und übersauren Carboniumchloriden Beispiele; tiefere Farbe und größere Beständigkeit gegenüber den „neutralen“ Triarylchloriden weisen auf die überlegene Stärke der komplexen Isopolysäuren hin.

Auch der Halogenaustausch zwischen zwei verschiedenen Halogenalkylen wird durch Aluminiumchlorid katalysiert. DOUGHERTY<sup>3</sup>, der diese Reaktion zuerst eingehend untersucht hat, formuliert sie als Ionenreaktion folgendermaßen:



Beispiele dafür sind der Umsatz von Äthyljodid mit Chloroform zu Äthylchlorid und Jodoform<sup>4</sup>, der Austausch zwischen Methyljodid und Äthylbromid zu

<sup>1</sup> H. MEERWEIN und Mitarbeiter: besonders Liebigs Ann. Chem. 453, 16 (1927); 435, 174 (1924); Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922).

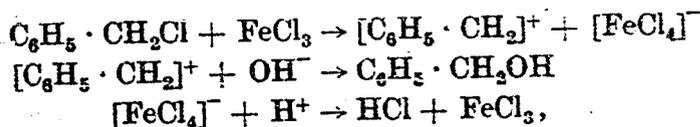
<sup>2</sup> Ganz entsprechende Abhängigkeiten stellte CHAPMAN bei der Umlagerung von Oximestern fest, vgl. J. chem. Soc. [London] 1933, 806; 1934, 1550; 1935, 1223; 1936, 448. <sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 576 (1929).

<sup>4</sup> WALKERS: J. chem. Soc. [London] 85, 1082 (1904).

Methylbromid und Äthyljodid, zwischen Äthylenbromid und Äthyljodid zu Äthylbromid und Dijodäthan.

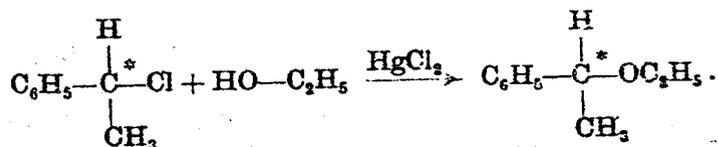
Die katalysierte Jodwanderung zwischen aromatischen Kernen unterliegt einem anderen Mechanismus (siehe S. 99).

Die Verstärkung der Polarität organischer Halogenide erleichtert auch ihre hydrolytische Spaltung. So erklärt sich das elegante Verfahren von SCHULTZE<sup>1</sup> zur Gewinnung von Benzylalkohol aus Benzylchlorid bzw. Benzaldehyd aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Wasser und Eisenchlorid auf 100°. Die Reaktion ist folgendermaßen zu formulieren:

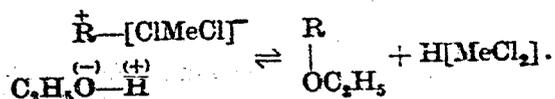


wenn man sie als Kryptoionenreaktion auffaßt, oder sie muß nach dem zweiten INGOLDSCHEN Schema (S. 76) vor sich gehen.

Daß bei solchen Reaktionen die Stufe des freien Ions nicht notwendig durchlaufen werden muß, zeigt die Alkohololyse des optisch aktiven Phenyl-äthylchlorids, die zu aktivem Äther führt<sup>2</sup>:

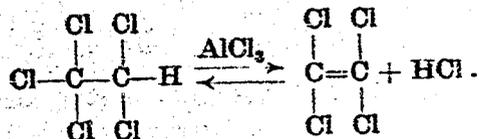


Das Phenyl-methyl-carboniumion ist nicht mehr optisch aktiv; deshalb wird man hier (und in vielen anderen Fällen) den Umsatz besser folgendermaßen formulieren:

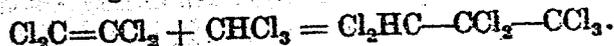


Das Halogenid wird durch die Komplexbildung stark polarisiert; es addiert und polarisiert ein Molekül Alkohol, und in diesem Deformationskomplex „springen die Bindungen um“. Das Wesentliche einer Ionenreaktion liegt auch hier vor, da geladene Einheiten ausgetauscht werden.

Halogenide, die am  $\alpha$ -Kohlenstoff Wasserstoff tragen, verlieren leicht unter dem Einfluß von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  usw. Halogenwasserstoffsäure und geben Olefine; es ist dies die Umkehrung der auf S. 81 genannten Additionsreaktion. Es gilt also folgende Gleichung:



Das Tetrachloräthylen lagert nun unter dem Einfluß der gleichen Katalysatoren verschiedene Halogenalkyle an<sup>3</sup>, zum Beispiel Chloroform zu Heptachlorpropan:



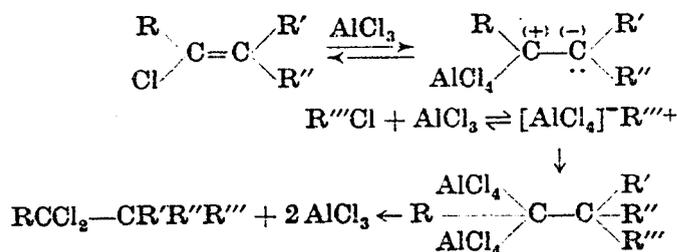
Als Olefine sind auch Trichloräthylen, Dichloräthylen, Dibromäthylen und Monochloräthylen, statt Chloroform auch Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff

<sup>1</sup> DRP. 82927 und 85493. — FRIEDLAENDER 4, 143, 145.

<sup>2</sup> BODENDORF, BÖHME: Liebigs Ann. Chem. 516, 1 (1935).

<sup>3</sup> PRINS: J. prakt. Chem. (2) 89, 415 (1914).

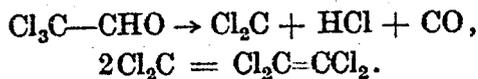
dieser Reaktion zugänglich<sup>1</sup>; halogenfreie Äthylene geben sie nicht. Offenbar müssen beide Partner dem Katalysator einen Angriffspunkt geben. Die Reaktion kann man in Anlehnung an PRINS<sup>2</sup> unter Benutzung moderner Mesomerievorstellungen folgendermaßen darstellen:



Durch die Anlagerung von Aluminiumchlorid wird die Äthyldoppelbindung stärker polar; sie lagert dann die entgegengesetzt geladenen Bruchstücke des Halogenosäureesters an, und das Addukt zerfällt unter Freisetzung der beiden Moleküle Aluminiumchlorid. Von der auf S. 81 besprochenen Salzsäureanlagerung an Äthylen unterscheidet sich diese Reaktion insbesondere dadurch, daß hier die Aktivierung des Olefins erforderlich und nachweisbar ist. Es ist auch eine kristallisierte Molekülverbindung des Hexachlorpropylens mit Aluminiumchlorid isoliert worden<sup>3</sup>.

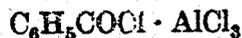
Das Spiel der beiden Reaktionen — Salzsäureabspaltung und Anlagerung von Halogenalkyl an die Doppelbindung — kann sich wiederholen und dadurch zur *Polymerisation* gechlorter Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorid führen<sup>4</sup>. Abspaltung und Wiederanlagerung von HCl in umgekehrter Richtung könnte die vielfach beobachtete *Halogenwanderung* in aliphatischen Ketten bei der Einwirkung von Katalysatoren erklären; allerdings ist diese vielleicht einer direkten Umlagerung im Kation zuzuschreiben.

Auch *Zerfallsreaktionen* werden durch Halogenbasen katalysiert. So wird z. B. Chloral durch Aluminiumchlorid unter Verlust von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd gespalten<sup>5</sup>, das Dichlormethylen dimerisiert sich zum Tetra-chloräthylen:



Der Spaltung geht die Bildung einer Molekülverbindung voraus<sup>6</sup>. Bei Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit verläuft die Reaktion anders unter Bildung von Metachloral; man wird annehmen dürfen, daß dies eine Säurekatalyse durch  $\text{H}[\text{AlCl}_3\text{OH}]$  ist.

*Säurechloride* geben wahrscheinlich durchweg mit  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und ähnlichen Stoffen isolierbare Molekülverbindungen. Die Verbindung



ist von PERRIER<sup>7</sup> und von BÖESEKEN<sup>8</sup> dargestellt worden, eine analoge Molekülverbindung des Eisenchlorids hat NENOKI<sup>9</sup> erhalten. Weiterhin sind kristalli-

<sup>1</sup> BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 30, 148 (1911). — PRINS: Ebenda 51, 1065 (1932); 56, 119, 779 (1937); 57, 659 (1938).

<sup>2</sup> Chem. Weekbl. 24, 615 (1927).

<sup>3</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 1068 (1932).

<sup>4</sup> PRINS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 119 (1937); siehe auch Liebigs Ann. Chem. 491, 189 (1931). <sup>5</sup> BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29, 85 (1910).

<sup>6</sup> BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29, 104 (1910).

<sup>7</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 1893.

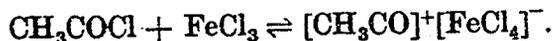
<sup>8</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 19, 19 (1900).

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2414 (1899).

sierte Addukte mit  $MgBr_2$ ,  $AlBr_3$ ,  $TiCl_4$  und  $SbCl_5$  bekannt<sup>1</sup>. Schließlich hat BERGMANN eine Schwefelsäureverbindung des Benzoylchlorids



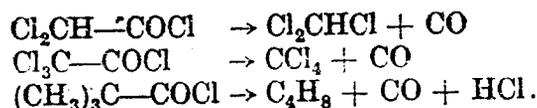
isoliert, die nach seiner Meinung in der Katalyse der Benzoylierung durch Schwefelsäure eine Rolle spielen soll<sup>2</sup>. Komplexbildung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid mit Eisenchlorid ist ferner von WERTYPOROCH<sup>3</sup> durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen worden. Daraus folgt, daß durch die Anlagerung die Ionisierungsfähigkeit erhöht wird, etwa nach der Formulierung:



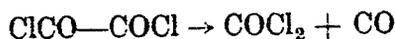
Dasselbe belegt FAIRBROTHER<sup>4</sup>, indem er zeigt, daß Aluminiumchlorid mit radioaktivem Chlor dieses gegen das Chlor von Säurechloriden austauscht.

Bei diesen Molekülverbindungen steht es allerdings nicht fest, ob die C=O-Bindung oder das Cl des Säurechlorids die Verknüpfung besorgt. PFEIFFER neigt zu ersterer, PRINS<sup>5</sup> zu letzterer Annahme. DILTHEY<sup>6</sup> lokalisiert das fest gebundene Halogenid am Sauerstoff, schreibt aber dem Chlor in diesem Komplex eine weitere Additionsfähigkeit zu, die erst zur Aktivierung führen soll.

Die Labilisierung des Moleküls durch die Komplexbildung zeigt sich in einer von BÖESEKEN gefundenen, ziemlich allgemeinen Zerfallsreaktion, bei der unter Abspaltung von Kohlenoxyd Halogenalkyle entstehen. So gibt Dichloracetylchlorid mit  $AlCl_3$  Chloroform, Trichloracetylchlorid gibt Tetrachlorkohlenstoff, Trimethylacetylchlorid Isobuten<sup>7</sup>:

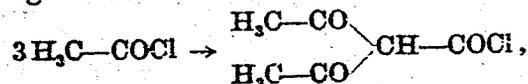


In entsprechender Weise zerfällt Oxalylchlorid in Phosgen und  $CO^8$ :



und kann daher bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion das Phosgen ersetzen. An diese primäre Zerfallsreaktion schließen sich häufig noch sekundäre Reaktionen an, die als FRIEDEL-CRAFTSSche Umsetzungen der im Reaktionsmedium vorhandenen Stoffe zu deuten sind<sup>9</sup>.

Bei manchen Säurechloriden tritt neben oder vor der Zersetzung eine Kondensation nach COMBES<sup>10</sup> ein, die zum Beispiel beim einfachen Acetylchlorid zum Chlorid der Diacetessigsäure führt:



das bei der Aufarbeitung mit Wasser in Acetylaceton zerfällt. Säureanhydride geben bei Behandlung mit Borfluorid die entsprechende Reaktion<sup>11</sup>.

Die wichtigsten Umsetzungen der Säurechloridkomplexe werden bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion (S. 100) besprochen.

<sup>1</sup> PFEIFFER: Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1652 (1921). — Vgl. K. FREUDENBERG, W. JACOB: Ebenda 74, 1001 (1941).

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1232 (1933).

<sup>4</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 503. <sup>5</sup> J. prakt. Chem. (2) 89, 443 (1914).

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1350 (1938).

<sup>7</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29, 85 (1910).

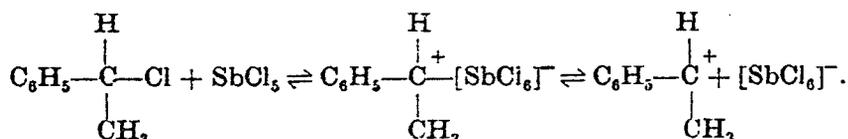
<sup>8</sup> Vgl. BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 30, 381 (1911).

<sup>9</sup> Siehe z. B. PRINS: J. prakt. Chem. (2) 89, 425 (1914).

<sup>10</sup> Ann. Chimie (6) 12, 204, 255 (1888).

<sup>11</sup> MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 411 (1933).

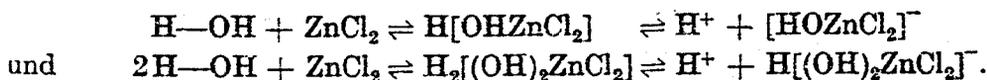
Die Ionisation der Halogen-Kohlenstoff-Bindung, die wir als die Ursache der meisten hier besprochenen Umsetzungen ansehen, muß bei optisch aktiven Halogeniden zur *Racemisation* führen, wenn das Halogen am Assymetriezentrum steht. Das Carboniumion hat ja nur drei Substituenten am assymetrischen Kohlenstoffatom. Aus dieser Überlegung heraus haben BODENDORF und BÖHME<sup>1</sup> in einer wichtigen Arbeit die Einwirkung von Katalysatoren auf aktives  $\alpha$ -Phenäthylchlorid untersucht. Sie fanden in der Tat eine rasche Racemisierung durch  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$ :



$\text{SiCl}_4$  und  $\text{AsCl}_3$ , die keine Halogenosäuren bilden, wirken nicht katalytisch. Das Lösungsmittel hat starken Einfluß, der einerseits von der Dielektrizitätskonstanten, andererseits von seiner Komplexaffinität zum Katalysator abhängt. Es wurde besonders gezeigt, daß nicht Chlorionen für den Effekt verantwortlich gemacht werden können: die äquivalenten Mengen Lithiumchlorid, Chlorwasserstoff und Tetramethylammoniumchlorid zeigen ihn so gut wie nicht. Ferner wurde gefunden, daß  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  durch Lithiumchlorid,  $\text{SnCl}_4$  durch die äquivalente Menge Salzsäure<sup>2</sup> fast vollkommen unwirksam werden. Diese Hemmungen erklären sich durch Komplexbildung mit dem Katalysator. Das letzte Beispiel belegt die Spezifität dieser Katalysen, denn in anderen Fällen (S. 81) ist gerade die Kombination Chlorwasserstoff plus Halogenid besonders wirksam.

## 2. Die Sauerstoffbindung.

Wasser lagert wie die Halogenwasserstoffsäuren viele Metallhalogenide an, und das Ergebnis ist wie dort eine Erhöhung der Dissoziationsfähigkeit, die aus dem neutralen Wasser beträchtlich starke Säuren macht, zum Beispiel:



Man beobachtet daher, daß eine konzentrierte wässrige Zinkchloridlösung kongosauer reagiert; beim Verdünnen verschwindet die saure Reaktion, woraus man folgern muß, daß nicht etwa eine hydrolytische Spaltung in  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und  $\text{HCl}$  für die Acidität verantwortlich ist. Im vorliegenden Fall sind überdies kristallisierte Cineolsalze der formulierten Säuren isoliert worden<sup>3</sup>. A. WERNER hat solche an sich neutralen Stoffe, wie das Zinkchlorid, die in wässriger Lösung komplexe Säuren bilden, *Anhydrosäuren* genannt; die wichtigsten sind  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ . Es sind also vielfach die gleichen Stoffe, die auch mit Halogenverbindungen Komplexe geben.

Wässrige Lösungen der Anhydrosäuren verhalten sich bei allen untersuchten Säurekatalysen wie wahre Säuren, so bei der Jodausscheidung aus Jodid-Jodat-Mischung<sup>4</sup>, der Inversion von Rohrzucker<sup>4</sup> und der Hydrolyse von Cellulose und Eiweißverbindungen<sup>5</sup>.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  katalysiert wie eine starke Säure die Veresterung von Alkoholen mit organischen Säuren<sup>6</sup>. Ebenso erklärt

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 516, 1 (1935).

<sup>2</sup> BÖHME: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2372 (1938).

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).

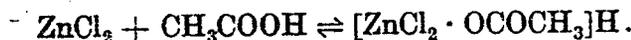
<sup>4</sup> Vgl. REIFF: Z. anorg. allg. Chem. 208, 321 (1932).

<sup>5</sup> v. WEIMARN: Kolloid-Z. 36, 338 (1925); 46, 40 (1928).

<sup>6</sup> AKOPJAN: Chem. Zbl. 1939 I, 4923.

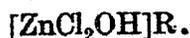
sich die Fähigkeit des Chlorzinks, die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung des Camphens zu katalysieren; das Wasser reagiert im Komplex  $[\text{ZnCl}_2\text{OH}]\text{H}$  wie andere starke Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$ ), die sich rascher als schwache anlagern, und das Addukt zerfällt in Camphenhydrat und seine Umlagerungsprodukte sowie  $\text{ZnCl}_2$ .

Auch die Anionen *organischer Säuren* werden vom Chlorzink komplex gebunden, womit wieder eine exakt nachweisbare Verstärkung der Säure einhergeht:



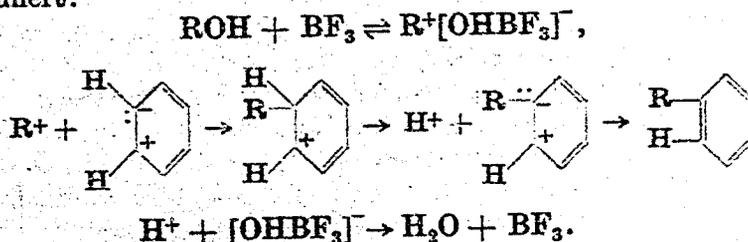
Krystallisierte Oxoniumsalze der Chlorzinkessigsäure mit Äther sind von MEERWEIN<sup>1</sup> isoliert worden. Auch  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und besonders  $\text{BF}_3$  lagern sich an organische Säuren unter starker Erhöhung der Acidität an. Diese Stoffe wirken auf die Addition organischer Säuren an Doppelbindungen (z. B. im Camphen) und auf die Umlagerung der organischen Ester des Camphenhydrats, Borneols und Isorneols in der gleichen Weise katalytisch, wie wir es eben beim Wasser und auf S. 81 bei den Halogenwasserstoffsäuren kennengelernt haben<sup>1</sup>.

Analog dem Wasser addieren die *Alkohole* die vorhin genannten Stoffe zu komplexen Verbindungen, die als Ester von Hydroxosäuren anzusehen sind:



Man darf daher erwarten, daß sich diese Komplexe wie die Ester anderer starker Säuren verhalten. In der Tat wird zum Beispiel das Isorneol durch Chlorzink in Camphenhydrat umgelagert, dieses zerfällt teilweise in Camphen und die Hydroxosäure des Chlorzinks<sup>1</sup>. Die Abhängigkeit dieser Umwandlungen vom Lösungsmittel ist die gleiche wie bei den Komplexen des Isorneolchlorids (S. 85) und den Estern des Isorneols. Man muß also annehmen, daß auch hier als Zwischenprodukt Alkylionen entstehen. Die Wasserabspaltung aus Alkoholen mit Chlorzink, die präparativ häufig durchgeführt wird, beruht auf der Stabilisierung des Alkylions durch Abgabe eines Protons, das mit dem komplex gebundenen Hydroxyl als Hydroxosäure austritt.

Benzolkohlenwasserstoffe werden durch Alkohole bei Gegenwart von Borfluorid alkyliert. Diese Reaktion wird von PRICE und CISKOWSKI<sup>2</sup> folgendermaßen formuliert:



Die Mesomerisierung des Benzolkerns kann entweder durch Anlagerung von Borfluorid oder durch die induktive Wirkung des Dipols  $\text{R}[\text{OHBF}_3]$  erfolgen. Gegen die ältere Auffassung, daß die Alkylierung mit Alkoholen über die Olefine führe, spricht überzeugend die gleichartige Reaktionsweise von Benzylalkohol. Die Alkylierung der Alkohole selbst, also die Ätherbildung mit starken Säuren, ist eine  $\text{H}^+$ -Katalyse und führt nicht über die Mineralsäureester<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 244 (1927).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2499 (1938).

<sup>3</sup> J. VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 754 (1930).

Da die Lösung des Chlorzinks in Alkoholen sauer reagiert, ist jedenfalls noch eine andere Zusammenlagerung zu einer Alkoxosäure I möglich, und ebenso gibt Borfluorid den stark sauren Komplex II<sup>1</sup>:



Es hängt von der Natur des Alkohols ab, ob das Addukt überwiegend als Hydroxosäureester oder als Alkoxosäure reagiert.

Die Bildung von Alkoxosäuren hat MEERWEIN<sup>2</sup> noch bei einer zweiten Körperklasse aufgefunden, nämlich den Alkoholaten des Aluminiums, Bors, Antimons, Zinns und Titans, die nach dem Schema:

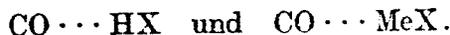


reagieren. Alle Stoffe, die Wasserstoff in irgendeinem Lösungsmittel derart aktivieren, daß er als H-Ion abdissoziieren kann, nennt MEERWEIN *Ansolvosäuren*.

Ansolvosäuren katalysieren die Methylierung von Alkoholen durch Diazomethan, die schon auf S. 76 besprochen wurde<sup>3</sup>.

*Ketone* und *Äther*, die im Gegensatz zu den zuletzt besprochenen Verbindungen keine nachweisbare Neigung zur Ionenbildung zeigen, können durch die Anlagerung von Komplexbildnern ebenfalls zu katalytischen Reaktionen veranlaßt werden. An die Stelle einer Dissoziationserhöhung tritt in diesem Fall die Polarisierung des Moleküls<sup>4</sup>.

Als Komplexbildner kommen bei *Carbonylverbindungen* Säuren, Wasser, Alkohole und Metallsalze in Frage<sup>5</sup>, von denen wir auf Grund der Halochromieerscheinungen annehmen müssen, daß sie sich an das Sauerstoffatom anlagern können:



Tatsächlich setzt sich Aceton, das in trockenem Zustand nicht mit Diazomethan reagiert<sup>6</sup>, nach Zusatz von 10% Wasser rasch damit um und liefert der Hauptsache nach (40% d. Th.) Dimethyl-äthylenoxyd neben Methyläthylketon und homologen Ketonen. Eine Methylierung des Wassers zu Methylalkohol tritt nicht ein, es wirkt lediglich katalytisch. Etwas schwächer katalysieren die Alkohole, von denen der Methylalkohol am wirksamsten ist. Die meisten der in Frage kommenden Metallsalze zerstören das Diazomethan, doch konnte im Lithiumchlorid ein Katalysator gefunden werden, der in 0,1-normaler Acetonlösung etwa ebensoviel leistet wie ein Wasserzusatz von 10%. Säuren sind keine geeigneten Katalysatoren für diese Reaktion, denn sie werden selbst viel zu schnell durch das Diazomethan methyliert. Trotzdem ließ sich bei Salzsäure und Oxalsäure der katalytische Effekt im Prinzip nachweisen<sup>5</sup>. Bemerkenswert ist, daß der ganz schwach saure Trichloräthylalkohol wieder ein recht guter Katalysator ist und selber nur in untergeordnetem Maße methyliert wird<sup>6</sup>. Man kann diese Reaktion als eine Illustration zu der Theorie von PRINS (S. 79) ansehen. Als starker Dipol wurde noch das Formamid geprüft und ebenfalls wirksam gefunden. In diesem Zusammenhang weist MEERWEIN darauf hin, daß die katalytische Wirksamkeit von Wasser und den Alkoholen auf die Acetonmethylierung in der gleichen Reihenfolge abnimmt wie die Verschiebung der ultravioletten C=O-Bande durch Zusatz dieser Stoffe<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> NIEUWLAND und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 52, 1018 (1930).

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); 476, 113 (1929).

<sup>3</sup> MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 484, 1 (1931).

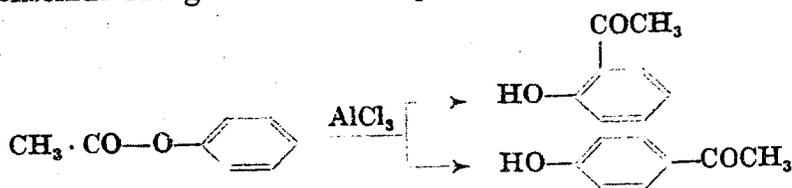
<sup>4</sup> MEERWEIN, BURNELETT: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1840 Anm. (1928).

<sup>5</sup> MEERWEIN, BURNELETT: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1840 (1928).

<sup>6</sup> MEERWEIN, BERSIN, BURNELETT: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 999 (1929).

<sup>7</sup> WOLF: Z. physik. Chem., Abt. B 2, 30 (1929).

Eine *Umlagerung* als Folge der Aktivierung einer C—O-Bindung ist die FRIESsche Verschiebung<sup>1</sup>, die unter der Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{POCl}_3$  erfolgt. Läßt man auf Arylester organischer Säuren in der Wärme diese Stoffe einwirken, so entstehen je nach der Natur des zugrunde liegenden Phenols wechselnde Mengen von *o*- und *p*-Phenolketonen nebeneinander, z. B.:

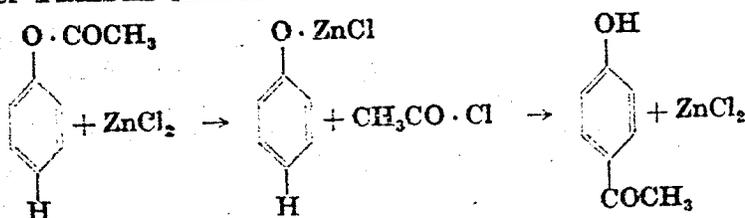


Die Reaktion verläuft jedoch nur mit  $\text{POCl}_3$  katalytisch<sup>2</sup>; die Metallhalogenide und das Borfluorid geben mit den entstehenden Ketonen Molekülverbindungen, die fester sind als diejenigen des Ausgangsmaterials. Es sind deshalb mindestens molare Mengen davon nötig.

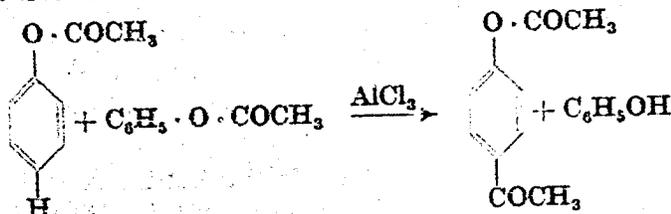
Über den Mechanismus dieser Reaktion stehen sich drei Anschauungen gegenüber:

1. Es findet ein direkter, monomolekularer Austausch zwischen der Acylgruppe und einem Wasserstoffatom des Kernes statt<sup>1</sup>. Diese Reaktion verläuft als kationische Umlagerung<sup>3</sup>, d. h. der Acylrest löst sich ohne sein Bindungselektronenpaar vom Sauerstoff ab und findet einen neuen Platz an einem einsamen Elektronenpaar des mesomeren Benzolkernes; durch Wanderung eines Protons an den Sauerstoff wird der aromatische Zustand zurückgebildet. Der Katalysator hat die Aufgabe, diesen „Ionenzerfall“ vorzubereiten<sup>4</sup>.

2. Das Halogenid spaltet den Arylester unter Bildung von Säurechlorid, das nach einer FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion substituierend wirkt<sup>5</sup>:



3. Die Reaktion verläuft zwischen zwei Molekülen, von denen das eine wie ein Säureanhydrid bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion ein zweites acyliert, nach folgendem Schema<sup>6</sup>:



<sup>1</sup> K. FRIES, FINK: Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4272 (1908). — Eine eingehende Literaturzusammenstellung findet sich in der Dissertation von D. KÄSTNER, Marburg 1937. <sup>2</sup> E. OTT: Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1068 (1926).

<sup>3</sup> E. MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 337. Berlin 1940.

<sup>4</sup> Analog verlaufen viele Umlagerungen von Benzolderivaten, die durch Säuren katalysiert werden, so die CLAISENSche Umlagerung, die FISCHER-HEPPSche Umlagerung u. a. Vgl. E. MÜLLER: a. a. O. Sie sind im Abschnitt über Säurekatalyse behandelt.

<sup>5</sup> S. SEBRAUP, K. POLLER: Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 2033 (1924). — E. H. COX: J. Amer. chem. Soc. 52, 352 (1930). — K. v. AUWERS, W. MAUSS: Liebigs Ann. Chem. 464, 293 (1928); Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 1495 (1928).

<sup>6</sup> K. W. ROSENMUND, W. SCHNURR: Liebigs Ann. Chem. 460, 59 (1928).

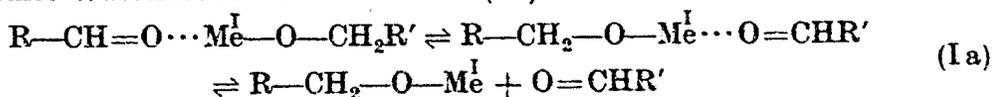
Durch anschließende Umesterung soll dann freies Phenolketon entstehen und das ursprüngliche Acylphenol zurückgebildet werden.

Eine endgültige Entscheidung zwischen den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten steht noch aus. Der erste Weg hat die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

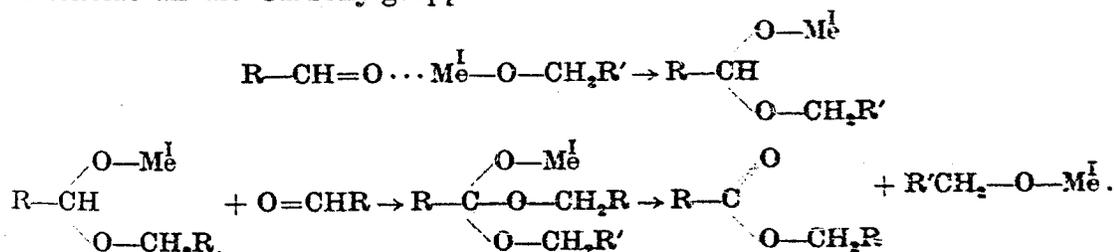
Eine katalytische Reaktion, die wenigstens teilweise auf dem Komplexbildungsvermögen von Metallalkoholaten beruht, ist die Reduktion von Carbonylverbindungen nach MEERWEIN-PONNDORF (I). Sie wird vielfach von der Esterkondensation nach CLAISEN als Konkurrenzreaktion (II) begleitet:



Nach der Auffassung von MEERWEIN<sup>1</sup> bildet sich in jedem Fall die Molekülverbindung aus dem Aldehyd und dem Alkoholat. Diese kann nun unter Wanderung eines Wasserstoffs wieder zerfallen (Ia):



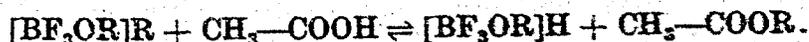
oder sie stabilisiert sich zur Hauptvalenzverbindung dadurch, daß sich das Alkoholat an die Carbonylgruppe addiert:



Die zweite Reaktion, deren weiterer Ablauf durch die Formeln dargestellt ist, wird man bei den stark polaren Alkoholaten erwarten, denn sie erfordert die vollständige Trennung in die Bruchstücke  $Me^I+$  und  $R'CH_2O^-$ , die sich dann an die semipolare Carbonylgruppe anlagern. In der Tat ist sie bei elektropositiven Metallen begünstigt (Na, K). Bei den Alkoholaten des Aluminiums, Zinns und Zirkons überwiegt die Reduktionskatalyse. Die ausgesprochen homöopolaren Orthosäureester des Bors, Siliciums, Arsens und Phosphors sind zu keiner der beiden Reaktionen befähigt.

Die Beteiligung von Molekülverbindungen bei diesen Katalysen wird einerseits durch Farberscheinungen wahrscheinlich gemacht, die beim Vermischen der Reagenzien auftreten können; vor allem werden die Reaktionen durch solche Stoffe gehemmt bzw. vergiftet, die mit den Alkoholaten selbst feste Molekülverbindungen eingehen (l. c. S. 76).

Die Äther werden als Borfluoridkomplex durch organische Säuren gespalten, allerdings sind optimal 30 Mol.-% Katalysator nötig. HENNION, HINTON und NIEUWLAND<sup>2</sup> betrachten das (isolierbare) Borfluoridätherat als Ester einer Alkoxofluorborsäure, der sich mit der organischen Säure einfach umestern soll:

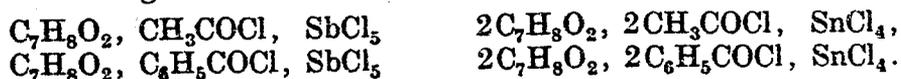


Komplizierter verläuft die katalysierte Ätherspaltung durch Säurechloride und Säureanhydride, die in ihrem Mechanismus durch MEERWEIN und MAIER-

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. (2) 147, 211 (1936).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 2858 (1933).

HÜSER<sup>1</sup> untersucht worden ist. Wirksam sind in erster Linie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$  bei Chloriden,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  und besonders  $\text{BF}_3$  bei Anhydriden. Es sind also wieder die notorischen Komplexbildner, von denen sowohl mit den Äthern wie mit Acylverbindungen Molekülverbindungen bekannt sind (Zusammenstellung l. c.). Durch besondere Versuche bewies MEERWEIN, daß die Reaktion mit einer *Aktivierung der Acylverbindung* ihren Anfang nimmt. Diese wird durch die Anlagerung zum Derivat der sehr viel stärkeren Komplexsäure; damit wächst auch die Fähigkeit zur Anlagerung an das Sauerstoffatom des Äthers. Eine Umgruppierung in dem ternären Komplex führt schließlich zur Reaktion. Im Falle des 2,6-Dimethylpyrons gelang es, die durch diese Auffassung verlangten Zwischenstufen zu isolieren. Es vereinigt sich nicht mit Säurechloriden, nach Zusatz von  $\text{SbCl}_5$  bzw.  $\text{SnCl}_4$  gelang aber die Isolierung der kristallisierten Molekülverbindungen:



Die Komplexbildung ermöglicht in diesem Fall also das Zustandekommen einer für den Reaktionsablauf notwendigen Vorverbindung. Es hat den Anschein, daß die gleiche Ursache auch anderen katalytischen Reaktionen zugrunde liegt (S. 99, 103, 104), und daß gerade das Studium höherer Komplexverbindungen neue Aufschlüsse erwarten läßt. Die bei der Aufspaltung entstehenden Ester bilden selbst Additionsverbindungen mit dem Halogenid. Daher finden sich in dieser Gruppe — je nach den Beständigkeitsverhältnissen der möglichen Molekülverbindungen — neben katalytischen auch stöchiometrisch verlaufende Reaktionen.

Hierher gehört wahrscheinlich auch die *Acetalbildung* aus Äthylenoxyden und Aldehyden unter dem Einfluß von  $\text{SnCl}_4$ <sup>2</sup>.

### 3. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

Eine Aktivierung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung durch Essigsäureanhydrid geht vielleicht aus der Racemisierung der optisch aktiven Acetylglutaminsäure hervor, die M. BERGMANN<sup>3</sup> beschreibt. In ähnlicher Weise werden manche  $\alpha$ -Aminosäuren bei der Acetylierung mit Keten racemisiert<sup>4</sup>. BERGMANN führt die Umwandlung auf eine Deformation der Bindung in einem hypothetischen Addukt des Anhydrids an den Stickstoff zurück, gibt aber keine detaillierte Vorstellung von dem Vorgang.

Gelöst wird die C—N-Bindung bei dem Zerfall von Diazoverbindungen, der teils durch Cupriionen<sup>5</sup>, teils wie in der SANDMEYERSchen Reaktion durch Cupriionen katalysiert wird. Die naheliegende Annahme, daß die Halogenosalze des Diazoniumions leichter zerfielen als die einfachen Salze, trifft jedenfalls nicht zu; sie sind im Gegenteil besonders stabil. Angriffspunkt des Katalysators ist daher auch nicht die N-Halogen-Bindung, sondern wahrscheinlich die Stickstoffdoppelbindung oder ein einzelnes Stickstoffatom.

### 4. Die Stickstoff-Stickstoff-Bindung.

Die Umlagerung des Hydrazobenzols zum Benzidin, eine typische H-Ionenkatalyse, wird auch durch Borfluorid<sup>6</sup> und wahrscheinlich noch durch andere

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. (2) 184, 51 (1932).

<sup>2</sup> BERSIN, WILFANG: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2167 (1937). — WILFANG: Ebenda 74, 145 (1941).

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 41, 112 (1928).

<sup>4</sup> JACKSON, CAHILL: J. biol. Chemistry 126, 37 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4951.

<sup>5</sup> Siehe MEERWEIN, BÜCHNER, VAN EMSTER: J. prakt. Chem. (2) 152, 237 (1939).

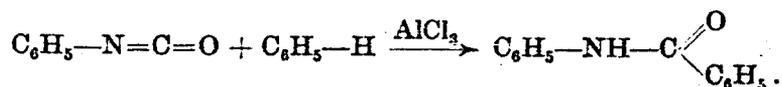
<sup>6</sup> Privatmitteilung von H. MEERWEIN.

elektrophile Addenden katalysiert. Der Mechanismus ist zweifellos in allen Fällen der gleiche.

### 5. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.

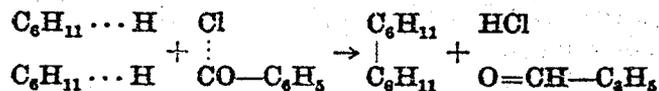
Einfache Molekülverbindungen von Kohlenwasserstoffen mit den Katalysatoren ihrer Umsetzungen, in erster Linie Aluminiumhalogeniden, sind bis heute nicht isoliert worden. Die Verbindungen von GUSTAVSON<sup>1</sup>,  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}$ , entstehen aus Aluminiumbromid und Benzol bzw. Äthylen nur bei Gegenwart von etwas Bromwasserstoff; da sie schlecht definiert sind<sup>2</sup>, ist die angegebene Formel und überhaupt ihre Deutung als Molekülverbindungen zweifelhaft. Jedenfalls sind sie nicht merklich dissoziiert, denn die Lösung von 20% Aluminiumbromid in Benzol zeigt keine höhere Leitfähigkeit als Benzol allein<sup>3</sup>. Durch thermische Analyse des Systems Benzol- $\text{AlBr}_3$  konnten jedoch PLOTNIKOW und GRATZIANSKI<sup>4</sup> die Existenz einer lockeren Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlBr}_3$  wahrscheinlich machen. Addukte von  $\text{SbCl}_5$  an aromatische Kohlenwasserstoffe sind auf anderem Wege in großer Zahl nachgewiesen worden<sup>5</sup>. ULLICH und Mitarbeiter<sup>6</sup> konnten durch Dipolmessungen von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  in Benzollösung die Bildung stark polarer Addukte feststellen.

Diese Polarisation geht so weit, daß Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt mit Phenylcyanat reagiert, sich also wie eine Verbindung mit „beweglichem Wasserstoff“ verhält<sup>7</sup>:



Unter diesem Gesichtspunkt stellt PRINS<sup>8</sup> eine große Anzahl von Additionsreaktionen des Benzols zusammen, die durch Aluminiumchlorid katalysiert werden. Auch die SCHOLLSche Reaktion wird man hierhin rechnen, die katalytische Verschmelzung zweier aromatischer Kerne unter Austritt von Wasserstoff<sup>9</sup>. Und schließlich spielt die Lockerung der C—H-Bindung wahrscheinlich bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion eine Rolle.

Gerade bei der Untersuchung dieser Reaktion konnten HOPFF<sup>10</sup> und NENTZESCU<sup>11</sup> zeigen, daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe fast ebenso leicht reagieren wie ungesättigte. Weiter fand NENTZESCU, daß Cyclohexan von Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Halogenverbindungen dehydriert wird. Dabei bilden sich neben Dimethyl-di-cyclopentyl aus Halogenalkylen Kohlenwasserstoffe, aus Säurechloriden Aldehyde, und Halogenwasserstoff entweicht. Die „aktivierten“ Moleküle können also auf zweierlei Weise Austauschreaktionen eingehen:



<sup>1</sup> J. prakt. Chem. (2) 68, 209 (1903); siehe auch NORRIS, RUBINSTEIN: J. Amer. chem. Soc. 61, 1163 (1939).

<sup>2</sup> MENSCHUTKIN: Chem. Zbl. 1910 I, 167.

<sup>3</sup> WOHL, WERTYPOBOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1357 (1931).

<sup>4</sup> Chem. Zbl. 1939 II, 2900.

<sup>5</sup> PFEIFFER: Organische Molekülverbindungen.

<sup>6</sup> ULLICH, HEYNE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 509 (1935).

NESPITAL: Z. physik. Chem., Abt. B 16, 153 (1932).

<sup>7</sup> LEUCKART: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 873 (1885).

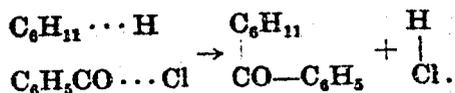
<sup>8</sup> J. prakt. Chem. (2) 89, 432 (1914).

<sup>9</sup> SCHOLL: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1737, 2202 (1910).

<sup>10</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2742 (1931).

<sup>11</sup> Liebigs Ann. Chem. 491, 189, 210 (1931).

und

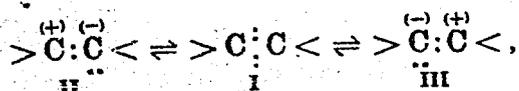


Erhitzt man Paraffinkohlenwasserstoffe der Grenzreihe mit Aluminiumchlorid allein, so tritt Zerfall in niedrigere gesättigte Kohlenwasserstoffe ein. Diese altbekannte Reaktion<sup>1</sup> ist bei der Crackung minderwertiger Erdölfraktionen heute zu technischer Bedeutung gelangt. NENTZESCU<sup>2</sup> deutet sie so, daß ein durch  $\text{AlCl}_3$  aktiviertes Paraffinmolekül ein zweites „hydrierend spaltet“ und selbst dabei eine Doppelbindung bekommt; die entstehenden Olefine werden dann vom Aluminiumchlorid polymerisiert und lassen sich in dieser Form nachweisen. Freier Wasserstoff tritt nicht auf.

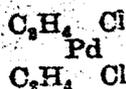
Alle diese Reaktionen werden nur verständlich, wenn man dem Aluminiumchlorid die Fähigkeit zuspricht, die C—H-Bindung zu aktivieren. Dies kann nur durch räumlich nahe Einwirkung geschehen, und man muß sogar kurzlebige Verbindungen (Stoßkomplexe) annehmen, sonst müßten alle diese Umsetzungen als Acceptorreaktionen trimolekular verlaufen. Das verknüpfende Prinzip dürfte bei gesättigten Kohlenwasserstoffen eine Wasserstoffbindung sein; bei ungesättigten und aromatischen werden jedenfalls die Doppelbindungen die Zusammenlagerung ermöglichen, und die Lockerung der C—H-Bindung dürfte sekundär aus deren Deformation herrühren.

### 6. Die Kohlenstoff-Doppelbindung.

Die Aktivierung der C—C-Doppelbindung läßt sich zurückführen auf eine Begünstigung der semipolaren Zustände II und III:



die sowohl durch Katalysatoren mit Elektronenlücke als auch durch solche mit einsamem Elektronenpaar bewirkt werden kann. Zu ersteren gehören außer dem H-ion (Säurekatalyse) besonders die Verbindungen  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$ , zu letzteren neben dem OH-ion Säureanionen und organische Basen, wie Piperidin und Pyridin. Isoliert worden sind Anlagerungsverbindungen dieser Stoffe allerdings selten, da sie sich gewöhnlich sehr rasch unter Polymerisation des Olefins weiter umsetzen. Genannt wird eine Additionsverbindung aus Äthylen und Aluminiumchlorid im DRP. 420441 (FRIEDLAENDER 15, 73), solche von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid an Olefine auch bei KONDAKOW<sup>3</sup> und HENDERSON<sup>4</sup>. Wohlbekannt ist die Vertretbarkeit des  $\text{NH}_3$  in Ammoniakkomplexen des Platins und Palladiums durch Äthylen, und SKITA<sup>5</sup> betrachtet solche Molekülverbindungen, wie



als Zwischenprodukte der katalytischen Hydrierung nach dem Keimverfahren. Sie könnten durch Herausreduktion des Cl in Komplexe des Palladiumwasserstoffes übergehen, die WIELAND hypothetisch als Zwischenstufe annimmt.

Für die Dauer einer Anlagerung an einen elektromeren Zustand ist die Doppelbindung aufgehoben. Dies muß bei cis-trans-isomeren Olefinen die Umlagerung

<sup>1</sup> FRIEDEL, GORGEU: 1898.

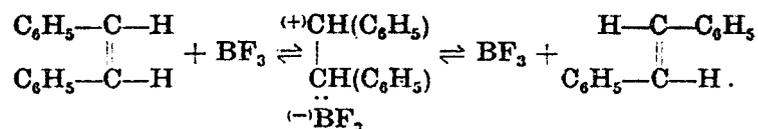
<sup>2</sup> Angew. Chem. 52, 231 (1939).

<sup>3</sup> J. prakt. Chem. (2) 48, 472 (1893); 54, 447 (1896).

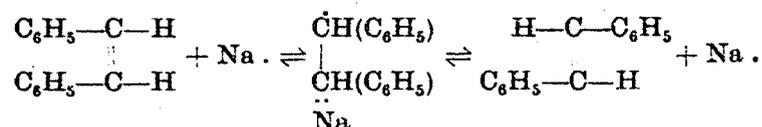
<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. 38, 1382 (1916); 39, 1420 (1917).

<sup>5</sup> Siehe HÜCKEL: Katalyse mit kolloiden Metallen. Leipzig 1927.

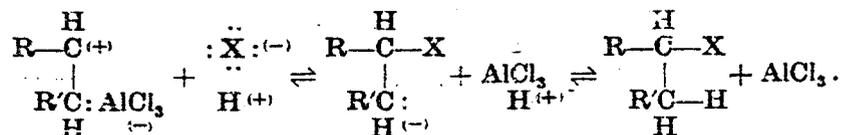
des labilen Isomeren zur Folge haben. Tatsächlich wird cis-Stilben nach PRIOR und MEISTER<sup>1</sup> durch Borfluorid rasch bis zum Gleichgewicht umgelagert, wofür folgende Formulierung gegeben wird:



Der gleiche Katalysator versagt beim Maleinsäureester. Die Autoren führen das darauf zurück, daß er am Sauerstoff der Estergruppe festgelegt werde. Elektrophile Salze mit einer weniger ausgeprägten Affinität zum Sauerstoff, so das  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , lagern auch den Maleinsäureester um<sup>2</sup>. Auch das Proton gehört in diese Gruppe von Beschleunigern. Es muß aber betont werden, daß es entsprechend der Auffassung von KUHN<sup>3</sup> noch eine zweite Klasse von Katalysatoren für diese Reaktion gibt: es sind Alkalimetalle<sup>4</sup>, salpetrige Säure und Halogenatome, also paramagnetische Stoffe mit nur einem einsamen Elektron, und ihr Angriff dürfte auf die Biradikalform der Doppelbindung erfolgen:



Die Anlagerung von Wasser, Halogenwasserstoffsäuren und Carbonsäuren an die olefinische Doppelbindung wurde seinerzeit auf die Aktivierung dieser Stoffe zurückgeführt (S. 81). Es ist aber durchaus möglich, daß auch die „Zwangsmesomerisierung“ der Doppelbindung eine Rolle dabei spielt<sup>5</sup>, entsprechend:



Praktisch muß die Anlagerung von  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  an Äthylen mit Aluminiumchlorid bei sehr tiefer Temperatur ( $-78^\circ$ ) erfolgen, um die Polymerisation des Äthylens zu vermeiden<sup>6</sup>.

Diese Polymerisation der Olefine durch  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{BF}_3$  führt gewöhnlich rasch über die Anfangsstufen hinaus; trotz sehr zahlreicher Arbeiten<sup>7</sup> ist eine gut begründete Vorstellung vom Mechanismus der Reaktion deshalb nicht vorhanden. Die Anwesenheit von etwas Chlorwasserstoff hat großen Einfluß auf den Verlauf; vermutlich katalysiert dann nicht mehr  $\text{AlCl}_3$ , sondern  $\text{H}[\text{AlCl}_4]$  bzw.  $\text{H}[\text{BF}_4]$ .

Dagegen ist die von BALSOHN<sup>8</sup> gefundene *Kondensation von Olefinen mit Benzolkohlenwasserstoffen*, die zu Alkylbenzolen führt, gut untersucht. Äthylen und Benzol geben zunächst Äthylbenzol:



<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 1595 (1939).

<sup>2</sup> GILBERT, TURKEVICH, WALLIS: J. org. Chemistry 8, 611 (1939).

<sup>3</sup> FREUDENBERG: Stereochemie, S. 917. 1933.

<sup>4</sup> MEEBWEIN, WEBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1266 (1925).

<sup>5</sup> BROOKS, HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 822 (1918).

<sup>6</sup> TULLENERS, TUYN, WATERMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 544 (1934).

<sup>7</sup> Literatur bei KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid, 3. Aufl. Berlin 1939.

<sup>8</sup> Bull. Soc. chim. (2) 31, 539 (1879).

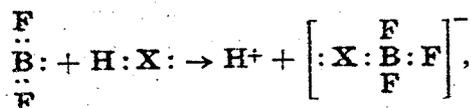
das auf die gleiche Weise bis zum Hexaäthylbenzol weiterreagiert. Die Eignung verschiedener Halogenide zur Beschleunigung dieser Reaktion — allerdings in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren — haben GROSSE und IPATIEFF<sup>1</sup> untersucht. Sie finden diejenigen wirksam, die den Übergang zwischen den heteropolaren Salzen und den ganz homöopolaren Verbindungen bilden; es sind zugleich diejenigen, von denen Doppelsalze und Molekülverbindungen bekannt sind:

Verteilung der katalytisch aktiven Halogenide über das Periodische System.

I	II	III	IV	V	VI
—	BeCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	—	—	—
—	—	AlCl <sub>3</sub>	—	—	—
—	—	—	TiCl <sub>4</sub>	—	—
—	—	—	ZrCl <sub>4</sub>	NbCl <sub>5</sub>	—
—	—	—	HfCl <sub>4</sub>	TaCl <sub>5</sub>	—
—	—	—	ThCl <sub>4</sub>	—	—

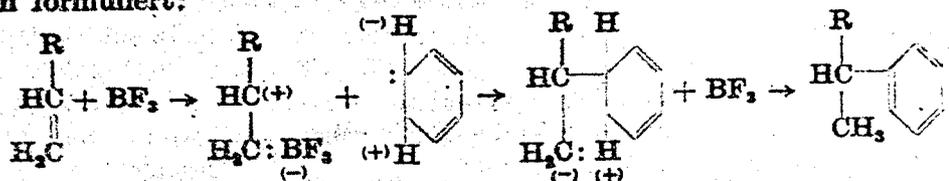
Da auch H<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>2</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Reaktion katalysieren und die Autoren die Notwendigkeit von Halogenwasserstoff als „Hilfskatalysator“ betonen, handelt es sich wohl um eine H-Ionen-Katalyse durch die entsprechenden Halogenosäuren. GROSSE und IPATIEFF nehmen zwar primäre Anlagerung von Halogenwasserstoff und anschließend FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion zwischen Chloräthan und Benzol an; dem widerspricht aber die Bildung von reinem n-Propylbenzol bei Anwendung von Cyclopropan und H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, da dieses mit Flußsäure ein Gemisch von n-Propylfluorid und Isopropylfluorid gibt<sup>3</sup>.

Die BALSCHN-*Reaktion* muß nicht eine Säurekatalyse sein. POTTS und CARPENTER<sup>4</sup> haben sie mit sublimiertem Eisenchlorid ohne Chlorwasserstoff durchgeführt, und am Beispiel der Kondensation von Naphthalin mit Cyclohexen wurde gezeigt, daß reines BF<sub>3</sub> ebenfalls katalysiert, wenn auch schwächer als ein Gemisch aus BF<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>5</sup>. Die Funktion des Hilfskatalysators ist danach so zu verstehen, daß er das elektrophile Halogenid gegen das ebenso katalysierende Proton austauscht:



das aus sterischen Gründen rascher reagieren dürfte.

Die reine BALSCHN-*Reaktion* wird von PRICE und CISKOWSKI<sup>5</sup> folgendermaßen formuliert:



Das durch Komplexbildung semipolare Olefin lagert sich an eine (ebenfalls durch Komplexbildung polarisierte?) Doppelbindung des Benzols an, und das Addukt wird durch die Wanderung eines Protons gleichzeitig neutral und aromatisch.

<sup>1</sup> J. org. Chemistry 1, 559 (1937).

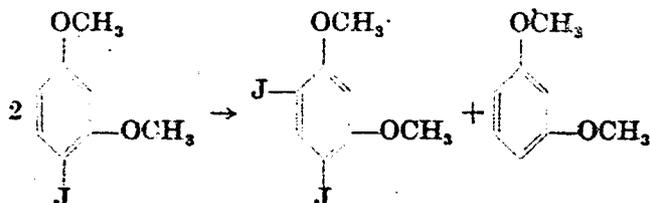
<sup>2</sup> SIMONS, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. 60, 986 (1938); 61, 1010 (1939).

<sup>3</sup> SIMONS, ARCHER, ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 60, 2955 (1938).

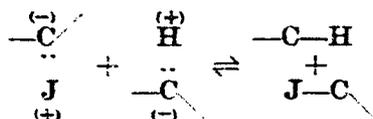
<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 663 (1939).

<sup>5</sup> PRICE, CISKOWSKI: J. Amer. chem. Soc. 60, 2499 (1938).

Die gleichen Katalysatoren, nämlich  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , und starke Säuren katalysieren auch die *Wanderung von Jod* zwischen aromatischen Kernen<sup>1</sup>. Beispielsweise geht 4-Jodresorcin-dimethyläther bei der Einwirkung von Borfluorid rasch in ein Gemisch aus 4,6-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther über:



Die naheliegende Annahme, daß es sich hierbei um eine Aktivierung der Halogenbindung durch Anlagerung des Halogenids an das Jod handele (siehe S. 85), kann nicht zutreffen. Es läßt sich nämlich wahrscheinlich machen, daß das Jod sich ohne sein Bindungsdublett, also gewissermaßen als *positives Ion*, vom Benzolkern löst und gegen ein Proton des zweiten Kerns austauscht:



Aufgabe des Katalysators ist es, die Ausbildung der polaren Form der Benzoldoppelbindung zu begünstigen, von der aus dieser doppelte Umsatz eintreten kann.

Über eine spezielle Anlagerungsreaktion von Ammoniak an Fumarsäure, die durch Mercurisalze und durch Silbersalze katalytisch beschleunigt wird, berichtet neuerdings T. ENQVIST<sup>2</sup>. Maleinsäure gibt diese Reaktion nicht. Nun bildet gerade Maleinsäure mit Quecksilbersalzen isolierbare Anlagerungsverbindungen, Fumarsäure dagegen nicht<sup>3</sup>. ENQVIST nimmt an, daß aus Fumaration, Metallion und Ammoniak ein unbeständiger ternärer Komplex entsteht, der Zwischenprodukt der Katalyse ist. Der beständige Maleinsäurekomplex hingegen legt nur den Katalysator fest (vgl. S. 97).

## 7. Die dreifache Kohlenstoffbindung.

Acetylene werden durch die Katalysatoren der Äthylenbindung zwar auch angegriffen, typische Beschleuniger ihrer Additionsreaktionen sind aber doch Quecksilber- und Kupferverbindungen. Da gerade diese Metalle auch noch in wässriger Lösung Acetylide geben, ist es wahrscheinlich, daß bei vielen dieser Reaktionen Hauptvalenzverbindungen Zwischenprodukte sind. Dies scheint auch aus den Arbeiten von K. A. HOFMANN für die Anlagerung von *Wasser* an Acetylen hervorzugehen, die zu Acetaldehyd führt und technisch mit Quecksilberoxyd in schwefelsaurer Lösung durchgeführt wird. Allerdings sind auch zwei Komplexverbindungen aus Acetylen und Sublimat bekannt, nämlich  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>4</sup>, und ihre Beteiligung an katalytischen Reaktionen ist nicht von der Hand zu weisen.

Auch *Alkohole, Glykole, Phenole, Amine, Carbonsäuren* und noch viele andere Verbindungen lassen sich an Acetylen anlagern<sup>5</sup>. Dabei hat sich als Katalysator

<sup>1</sup> MEERWEIN, HOFMANN, SCHILL: J. prakt. Chem. (2) 154, 266 (1940).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1927 (1939).

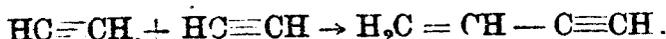
<sup>3</sup> BILLMAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 2572 (1902); 48, 574 (1910).

<sup>4</sup> KOSLOW, MITZKEWITSCH: Chem. Zbl. 1939 I, 619.

<sup>5</sup> NIEUWLAND und Mitarbeiter: Arbeiten im J. Amer. chem. Soc.

Quecksilberoxyd in methyllkoholischer Borfluorid- oder Siliciumfluoridlösung häufig besonders bewährt.

Zweifellos eine Komplekkatalyse ist die Polymerisation des Acetylen zu Vinylacetylen und Divinylacetylen in ammonsalzhaltiger saurer Cuprochloridlösung<sup>1</sup>:



Das Ammonchlorid kann durch die Salze tertiärer organischer Amine oder durch Alkali- und Erdalkalisalze, das Cuprochlorid durch andere Salze des einwertigen Kupfers ersetzt sein. ZÜRICH und GINSBURG<sup>2</sup> konnten einen gelben Komplex  $3\text{CuCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  isolieren, der beim Einleiten von Acetylen in die Salzlösung bei Zimmertemperatur ausfällt und beim Abpumpen des Gases wieder verschwindet. SCHMITZ und SCHUMACHER schließen aus ihren Versuchen, daß mindestens zwei Katalysatoren, wahrscheinlich verschiedene  $\text{Cu}-\text{C}_2\text{H}_2$ -Komplexe, wirksam sein müssen.

### 8. Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion.

Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion besteht in der Kondensation organischer Halogenverbindungen mit Kohlenwasserstoffen unter der katalytischen Wirkung von Metallhalogeniden oder Säuren; auch die Umsetzung mit Säureanhydriden.

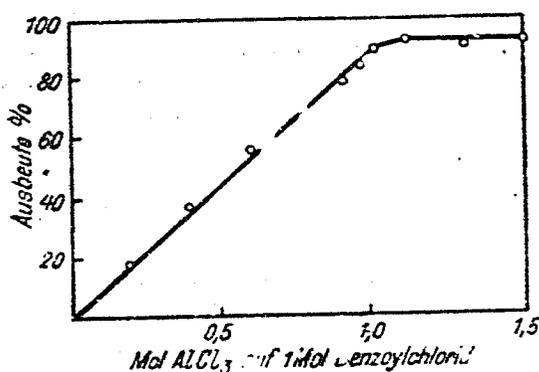
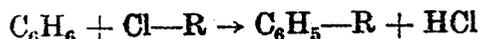


Abb. 2. Ausbeute an Benzophenon aus Benzol und Benzoylchlorid in Abhängigkeit von der Menge  $\text{AlCl}_3$  (nach RIDELL und NOLLER).

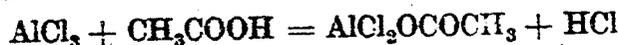
Alkoholen (S. 90) und Olefinen (S. 97) verläuft ähnlich und wird oft dazu gerechnet.

Eine wahre Katalyse ist diese Reaktion nur dann, wenn sauerstofffreie Endprodukte entstehen, also mit Halogenalkylen als Ausgangsmaterial nach:



oder mit Olefinen. Säurechloride geben nur so viel Endprodukt, als dem „Katalysator“ äquivalent ist, da die entstehenden Ketone ihn irreversibel binden<sup>3</sup>. Dies geht sehr anschaulich aus einem Diagramm von RIDELL und NOLLER<sup>4</sup> hervor.

Auch die Synthesen von Benzophenondichlorid und Triphenylchlormethan benötigen ein ganzes Mol  $\text{AlCl}_3$ <sup>4</sup>. Die Ketonsynthese mit organischen Säureanhydriden verlangt sogar zwei Mol Aluminiumhalogenid<sup>5</sup>; eines wird durch das Endprodukt gebunden, ein zweites durch die entstehende Säure nach



zerstört. Nach BÖESEKEN<sup>6</sup> entsteht zunächst Säurechlorid:



das normal weiterreagiert. Ein Überschuß von  $\text{AlCl}_3$  über die notwendige Menge soll präparativ vermieden werden, da er auf das Reaktionsprodukt umlagernd oder kondensierend wirken kann und die Ausbeute daher leidet.

<sup>1</sup> SCHMITZ, SCHUMACHER: Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. 45, 503 (1939).

<sup>2</sup> Zhurnal Obshchej Chimii 5, 1468 (1937).

<sup>3</sup> BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 24, 6 (1905).

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. 52, 4365 (1930).

<sup>5</sup> HELLER: Angew. Chem. 19, 669 (1906).

<sup>6</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 31, 367 (1912).



Wesentlicher ist die Auffassung DILTHEYS, daß eine besondere Aktivierung des Kohlenwasserstoffes nicht erforderlich sei. Diese Ansicht ist besonders von WERTYPOBOCH<sup>1</sup> vertreten worden, da er durch Leitfähigkeitsmessungen keine Einwirkung von Aluminiumbromid auf Benzol — die ja nach obiger Theorie zu einer Dissoziation führen sollte — nachweisen kann. Dies scheint auch aus den kinetischen Messungen von ULICH und HEYNE<sup>2</sup> hervorzugehen.

Indessen sprechen doch zwei Umstände dafür, daß auch der Kohlenwasserstoff aktiviert wird. Das sind einmal die Befunde von HOPFF<sup>3</sup> und NENTZESCU<sup>4</sup>,

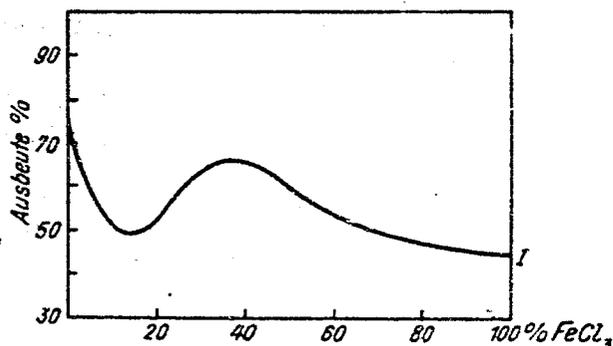
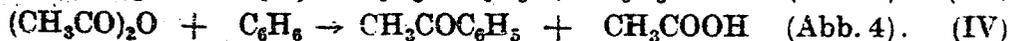
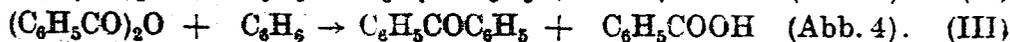
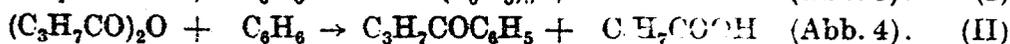
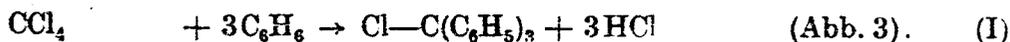


Abb. 3. Ausbeute an Triphenylchloromethan in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischkatalysators  $\text{AlCl}_3$ - $\text{FeCl}_3$  (nach RIDELL und NOLLER).

daß auch Paraffine die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion eingehen und insbesondere, daß die C—H-Bindung durch die gleichen Katalysatoren aktiviert wird, die bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion anwesend sind. Zum anderen spricht dafür eine wenig beachtete Arbeit von RIDELL und NOLLER<sup>5</sup>. Sie fanden, daß teilweiser Ersatz des notwendigen Aluminiumchlorids durch Eisenchlorid in allen Fällen die Ausbeute zunächst herabsetzt; oft tritt mit der Vermehrung des Eisenchloridgehaltes aber wieder eine Erhöhung der Ausbeute ein, und die Kurve durchläuft ein Maximum. Abb. 3 zeigt dies für eine Synthese mit Halogenalkyl (1,1 Mol  $\text{AlCl}_3$  +  $\text{FeCl}_3$ ), Abb. 4 für Säureanhydride (2,2 Mol Mischkatalysator):



Die Autoren geben hierfür keine Erklärung. Man kann aber vermuten, daß beide Komponenten aktiviert werden müssen und bei der einen  $\text{AlCl}_3$ , bei der anderen Eisenchlorid hierzu geeigneter ist. Die Kurvenform hängt auch vom Lösungsmittel ab; in Schwefelkohlenstofflösung werden die Maxima der Kurven IV, die für Benzollösung gelten, nicht beobachtet. In diesem Falle dürfte das Eisenchlorid vom Lösungsmittel durch Komplexbildung inaktiviert werden.

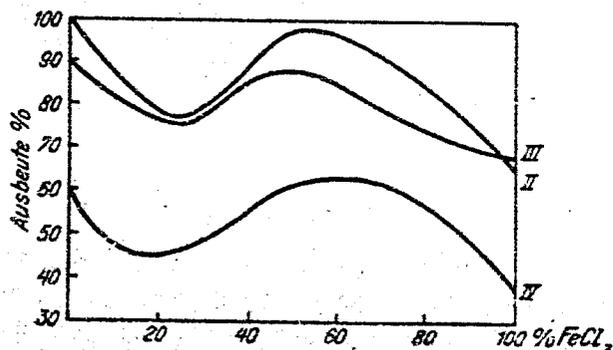


Abb. 4. Ketonausbeuten aus Säureanhydriden bei wechselnder Zusammensetzung des Mischkatalysators  $\text{AlCl}_3$ - $\text{FeCl}_3$  (nach RIDELL und NOLLER).

Die *Additionshypothese*. Es kann kein Zweifel bestehen, daß die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 500, 287 (1935).

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 509 (1935).

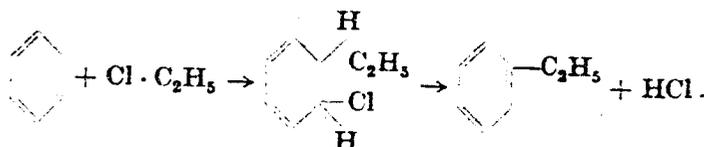
<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2742 (1931).

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 491, 189, 210 (1931).

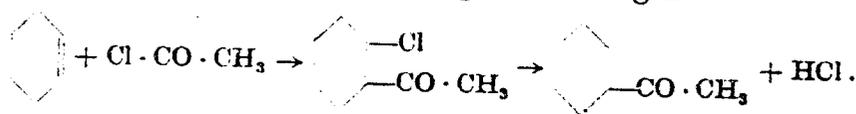
<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 52, 4365 (1930); 54, 290 (1932).

und die Halogenierung des Benzolkerns miteinander nahe verwandt sind. Die Additions-hypothese der Halogensubstitution (S. 82) ist daher auch auf die vorliegende Reaktion übertragen worden.

Schon BÖESEKEN<sup>1</sup> hat die Anschauung vertreten, daß sich die aktivierte Halogenverbindung an eine aromatische oder olefinische Doppelbindung anlagert, worauf sich im ersten Fall das aromatische System durch die Abspaltung von Halogenwasserstoff zurückbildet:



Von WIELAND und BETTAG<sup>2</sup> ist diese Auffassung experimentell geprüft worden. Sie konnten zeigen, daß das schon von DARZENS<sup>3</sup> aus Cyclohexen und Acetylchlorid erhaltene Chlorketon unter den Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion tatsächlich in Tetrahydro-acetophenon übergeht:



Auch beim Trimethyläthylen und bei manchen Enolen<sup>4</sup> lassen sich die Ergebnisse der Umsetzung mit Säurechloriden und Aluminiumchlorid durch primäre Addition an die Doppelbindung deuten und als Modellversuche für die Reaktionen der Benzolkohlenwasserstoffe und Phenole ansehen.

Der schwerwiegendste Einwand gegen die Theorie von WIELAND kam aus den Befunden von HOPFF und NENITZESCU, der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion gesättigter Kohlenwasserstoffe. UNGER<sup>5</sup> weist aber darauf hin, daß sich die starken Umlagerungen, die hierbei auftreten, am besten über ungesättigte Zwischenprodukte verstehen lassen, die zugleich die Ausgangskörper der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion sein könnten. Hiernach müßte bei Paraffinen stets eine Dehydrierung (S. 95) vorausgehen.

Eine Ansicht, die stark von allen bisherigen abweicht, haben sich WOHL und WERTYPOROCH<sup>6</sup> aus ihren elektrochemischen Messungen gebildet. Fußend auf Vorstellungen von MADELUNG<sup>7</sup> über das komplexchemische Verhalten sogenannter Pseudosalze in Lösungen sehen sie das Auftreten einer salzartigen ternären Verbindung aus den drei Reaktionsteilnehmern als die Grundlage der Umsetzung an. Für die Reaktion zwischen Äthylbromid und Benzol bei Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  wird der Komplex I.



dadurch wahrscheinlich gemacht, daß Hexaäthylbenzol, das nicht weiter veränderliche Endprodukt der Reaktion, nach Überführungsmessungen den analogen Komplex:



bildet. Im Kation des ersteren Komplexes soll sich die Reaktion abspielen. Die Tendenz der alkylierten Benzole zur Einlagerung in den Solvatkomplex I ist

<sup>1</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 30, 148 (1911).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2246 (1922).

<sup>3</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 707.

<sup>4</sup> WIELAND, DÖRBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 813 (1925).

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 467 (1932).

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1357 (1931).

<sup>7</sup> Liebigs Ann. Chem. 427, 35 (1922).

größer als die des Benzols selbst. Deshalb schreitet die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion der Kohlenwasserstoffe leicht über die einfache Substitution hinaus fort, und die alkylierten Benzole hemmen ihren Fortgang.

BODENDORF und BÖHME<sup>1</sup> wenden gegen die Arbeit von WOHL ein, daß Leitfähigkeitsmessungen wegen der geringen Konzentration der maßgebenden Ionen zu so weitgehenden Aussagen nicht geeignet seien.

Als Katalysatoren der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion sind bisher folgende Halogenide verwandt worden<sup>2</sup>:

I	II	III	IV	V	VI
—	BeCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub>	—	—	—
—	—	AlCl <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub>	—	—	—
—	ZnCl <sub>2</sub>	—, GaCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	—	—
—	—	CeCl <sub>3</sub> , —	—, SnCl <sub>4</sub>	—	SbCl <sub>5</sub> , MoCl <sub>5</sub>
—	—	—, TiCl <sub>3</sub>	—	—	BiCl <sub>5</sub> , WCl <sub>6</sub>
—	—	—	—	—	UCl <sub>4</sub>

außerdem Säuren, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und FeCl<sub>3</sub>. Die Verteilung über das periodische System ähnelt sehr derjenigen, die GROSSE und IPATIEFF für die Beschleuniger der BALSOHN-Reaktion gefunden haben (S. 98). Es sind durchweg Komplexbildner, die sich an einsame Elektronenpaare anlagern können, wie das ebenfalls wirksame Proton. Im einzelnen ist ihre Eignung noch vom Substrat abhängig; beispielsweise sind die Borverbindungen für Halogenalkyle schlechte Katalysatoren, ausgezeichnete aber für Sauerstoffverbindungen, wie Säuren, Ester, Anhydride und Äther<sup>3</sup>. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß sie mit den zuletzt genannten Stoffen Molekülverbindungen bilden<sup>4</sup>, mit Halogenalkylen und Kohlenwasserstoffen aber nicht<sup>5</sup>.

Die Reinheit der Katalysatoren ist von großer Bedeutung für den Ablauf der Reaktion. Vielfach ist festgestellt worden, daß feuchtes Aluminiumchlorid andere Reaktionsprodukte gibt als trocken<sup>6</sup>. Den gleichen Einfluß wie Wasser hatten Aceton und POCl<sub>3</sub>; wahrscheinlich katalysiert in diesen Fällen nicht mehr AlCl<sub>3</sub>, sondern Komplexe wie H[AlCl<sub>3</sub>OH] u. a. Das Verhalten von Eisenchlorid-Aluminiumchlorid-Gemischen ist schon dargelegt worden (S. 102). Neuerdings berichten OTT und BRUGGER<sup>7</sup> über eine starke Aktivierung des Aluminiumchlorids durch 1% SnCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> oder TiCl<sub>4</sub><sup>8</sup>, sogar durch CCl<sub>4</sub><sup>9</sup>.

Ein Einfluß des Lösungsmittels auf die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion ist nach zwei Richtungen hin zu erwarten. Erstens sollte nach den Theorien von DOUGHERTY und von WOHL eine hohe Dielektrizitätskonstante den Umsatz beschleunigen, der von der Ionisation abhängig ist. Solche Untersuchungen scheinen noch nicht gemacht zu sein. Zweitens tritt in vielen Fällen das Lösungsmittel als Konkurrent der Substrate auf; es verhindert sich selbst mit dem Katalysator und hemmt dadurch die Umsetzung. So wirken Ketone, Sulfosäuren, Nitrokörper, alkylierte Benzole und selbst Schwefelkohlenstoff, die alle mit

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 516, 1 (1935).

<sup>2</sup> Zusammengestellt nach KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid. Berlin 1939.

<sup>3</sup> MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 411 (1933); J. prakt. Chem. (2) 141, 156 (1934). — A. J. KOLKA, VOGT: J. Amer. chem. Soc. 61, 1463 (1939).

<sup>4</sup> MEERWEIN: J. prakt. Chem. (2) 141, 123 (1934).

<sup>5</sup> WERTYPOBOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1369 (1931).

<sup>6</sup> Siehe z. B. R. R. BÖSEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 32, 112 (1913). — NERITZESCU: Angew. Chem. 52, 235 (1939); Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1449 (1932).

<sup>7</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 105 (1940).

<sup>8</sup> Siehe auch I. G. Farbenindustrie E. P. 334009.

<sup>9</sup> E. OTT: Angew. Chem. 54, 142 (1941).

Aluminiumchlorid mehr oder weniger feste Molekülverbindungen geben. Oft ist dieser Einfluß präparativ nützlich, da er den Katalysator abzustimmen erlaubt. Beispielsweise bekam OLIVIER<sup>1</sup> aus Benzylchlorid in Benzol mehr Diphenylmethan, wenn er statt reinem Aluminiumchlorid dessen Nitrobenzolkomplex zusetzte<sup>2</sup>. Selbst umsatzfähige Stoffe können als Lösungsmittel dienen, wenn ein Substrat wesentlich leichter reagiert als sie selbst: Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzollösung reagieren leicht zu Benzoylbenzoesäure; ist aber in dem Benzol noch Naphthalin aufgelöst, so verdrängt dieses das Benzol vom Katalysator, und man erhält fast ausschließlich Naphthoylbenzoesäure<sup>3</sup>.

Bei der Aldehydsynthese nach GATTERMANN-KOCH erhöht Nitrobenzol die Ausbeute, da es Kohlenoxyd verhältnismäßig gut löst. Der gleiche Effekt kann in anderen Lösungsmitteln durch Druckenwendung erzielt werden.

<sup>1</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 817 (1926).

<sup>2</sup> Vgl. DRP. 403489. — FRIEDLAENDER 14, 435.

<sup>3</sup> HELLER, SCHÜLKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3627 (1908).