

**Zeitschrift:** Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg  
**Herausgeber:** Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles  
**Band:** 44 (1954)

**Artikel:** Über den Einfluss von Substituenten auf nucleophile Reaktionen am aromatischen Kern  
**Autor:** Kalberer, Franz  
**Kapitel:** Theoretischer Teil  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-308324>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 30.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

einer ganzen Reihe von Substituenten von mittlerem Aktivierungsvermögen nur angenähert bekannt ist. Die vorliegende Arbeit befaßt sich damit, den Einfluß dieser Substituenten auf nucleophile Substitutionsreaktionen quantitativ zu untersuchen, die HAMMETT'sche Regel auch auf  $S_N$ -Reaktionen am Kern anzuwenden, sowie die MILLER'sche Theorie über die nucleophile Substitution anhand der erhaltenen Ergebnisse auf ihre Gültigkeit zu prüfen.

## THEORETISCHER TEIL

### 1. Allgemeines

Unter den Reaktionen, die gut geeignet sind, den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer funktionellen Gruppe quantitativ zu untersuchen, wurde diejenige von para-substituierten Brombenzolen mit Piperidin in benzolischer Lösung gewählt.

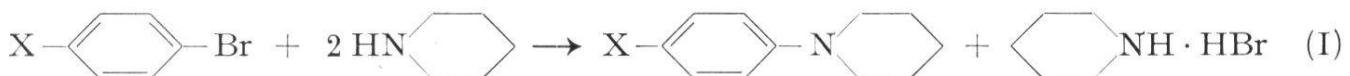
Für die kinetischen Untersuchungen wurden folgende Verbindungen verwendet : p-Nitrosobrombenzol, p-Nitrobrombenzol, p-Bromdiphenylsulfon, p-Brombenzonitril, p-Brombenzophenon, p-Cinnamoylbrombenzol, p-Bromacetophenon, p-Brompropiophenon, p-Bromazobenzol, p-Bromstilben, p-Bromdiphenyl, p-Bromtriphenylmethan und Brombenzol.

Die Auswahl der Substituenten war einerseits gegeben durch die Untersuchungen von CHARDONNENS und Mitarbeitern<sup>25</sup>, welche den Einfluß der meisten der hier berücksichtigten Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen untersuchten, und andererseits fehlen für fast alle diese Substituenten quantitative Angaben über ihre aktivierende Wirkung bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am Kern. Da sich die von CHARDONNENS untersuchte Reaktion nicht quantitativ verfolgen läßt, erschien es wünschenswert, den Einfluß dieser Substituenten bei einer Reaktion zu untersuchen, die eine kinetische Messung gestattet.

Substituierte Brombenzole wurden deshalb für die Messungen verwendet, weil sie gut zugänglich sind und mit Piperidin eine größere Reaktionsfähigkeit zeigen als die entsprechenden Chlorverbindungen. Um eindeutige Aussagen über den Substituenteneinfluß machen zu können, wurde der Substituent stets in para-Stellung zum Brom ein-

geführt. Befindet sich der Substituent in ortho-Stellung zur funktionellen Gruppe, so ist mit dem Auftreten von sterischer Hinderung zu rechnen. Piperidin wurde als nucleophiles Reagens gewählt, weil ein glatter Verlauf der Reaktion ohne Nebenreaktionen bei mehreren ähnlichen Untersuchungen sichergestellt wurde<sup>26</sup>. Schließlich sind bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel ebenfalls keine Nebenreaktionen zu erwarten.

Die Reaktion wird durch folgende Gleichung wiedergegeben :



Der Fortschritt der Reaktion lässt sich am genauesten und am einfachsten durch die titrimetrische Bestimmung der frei gewordenen Bromionen verfolgen. Dabei ist der potentiometrischen Bestimmung vor der VOLHARD'schen Methode der Vorzug zu geben, da die gelbliche Färbung der wässrigen Lösung den Umschlagspunkt besonders bei geringen Konzentrationen an Bromion nicht immer leicht erkennen lässt.

Der zeitliche Ablauf einer Reaktion folgt dem allgemeinen Gesetz

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^n. \quad (1)$$

Hierin bedeutet  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $a$  die für alle Reaktionsteilnehmer gleiche Anfangskonzentration,  $x$  die zur Zeit  $t$  vorhandene Konzentration des Reaktionsproduktes und  $n$  die Reaktionsordnung.

Die Reaktion von substituierten Brombenzolen mit Piperidin in benzolischer Lösung verläuft nach dem Zeitgesetz zweiter Ordnung. Gleichung (1) lautet dann

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2, \quad (2)$$

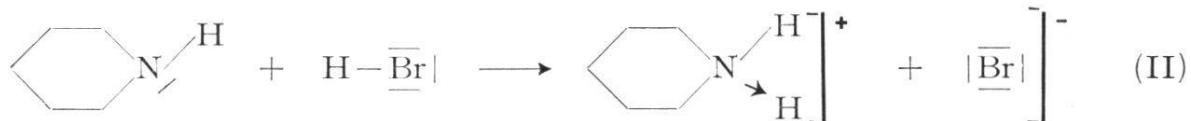
woraus man durch Integration die als Sprungformel<sup>27</sup> bezeichnete Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (3)$$

erhält.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach Formel (3) ergibt keine befriedigenden Resultate. Der Grund dafür

liegt darin, daß gemäß Gleichung (I) die Piperidinkonzentration nicht nur in dem Maße abnimmt, als die Reaktion mit der Halogenverbindung fortschreitet, sondern daß auch der bei der Reaktion gebildete Bromwasserstoff mit dem Piperidin reagiert:



Das bromwasserstoffsäure Salz des Piperidins vermag mit der Halogenverbindung nicht mehr zu reagieren, da das für die Reaktion notwendige einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom des Piperidins durch Salzbildung in ein bindendes Elektronenpaar übergegangen ist (vgl. Seite 239).

Das für die Reaktion I geltende Zeitgesetz lautet <sup>28</sup>

$$\frac{dx}{dt} = k (a - 2x) (b - x), \quad (4)$$

wobei a die Anfangskonzentration des Piperidins, b diejenige der Halogenverbindung und x die Konzentration an Bromion zur Zeit t bedeuten. k hat die gleiche Bedeutung wie für Formel (1). Durch Integration erhält man, bei direkter Einsetzung des dekadischen anstelle des natürlichen Logarithmus, die Gleichung

$$k = \frac{2,303}{(a - 2b) t} \log \frac{(a - 2x) b}{(b - x) a}. \quad (5)$$

Die nach Formel (5) berechneten Geschwindigkeitskonstanten ergeben, wie aus den Tabellen im experimentellen Teil ersichtlich ist, befriedigende Ergebnisse.

Ob die Reaktion tatsächlich nach dem Zeitgesetz zweiter Ordnung verläuft, ergibt sich u. a. aus der Konstanz der k-Werte, die nach der Formel für eine Reaktion zweiter Ordnung berechnet wurden. Außerdem kann die Ordnung der Reaktion auf graphischem Wege bestimmt werden. Falls eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt, muß beim Auftragen von  $\frac{2,303}{a - 2b} \log \frac{(a - 2x) b}{(b - x) a}$  gegen t eine Gerade resultieren. Das ist für alle Reaktionen der Fall, und am Beispiel der Reaktion von para-Bromdiphenylsulfon mit Piperidin in Fig. 1 dargestellt.

$$\frac{2,303}{a-2b} \log \frac{(a-2x)b}{(b-x)a}$$

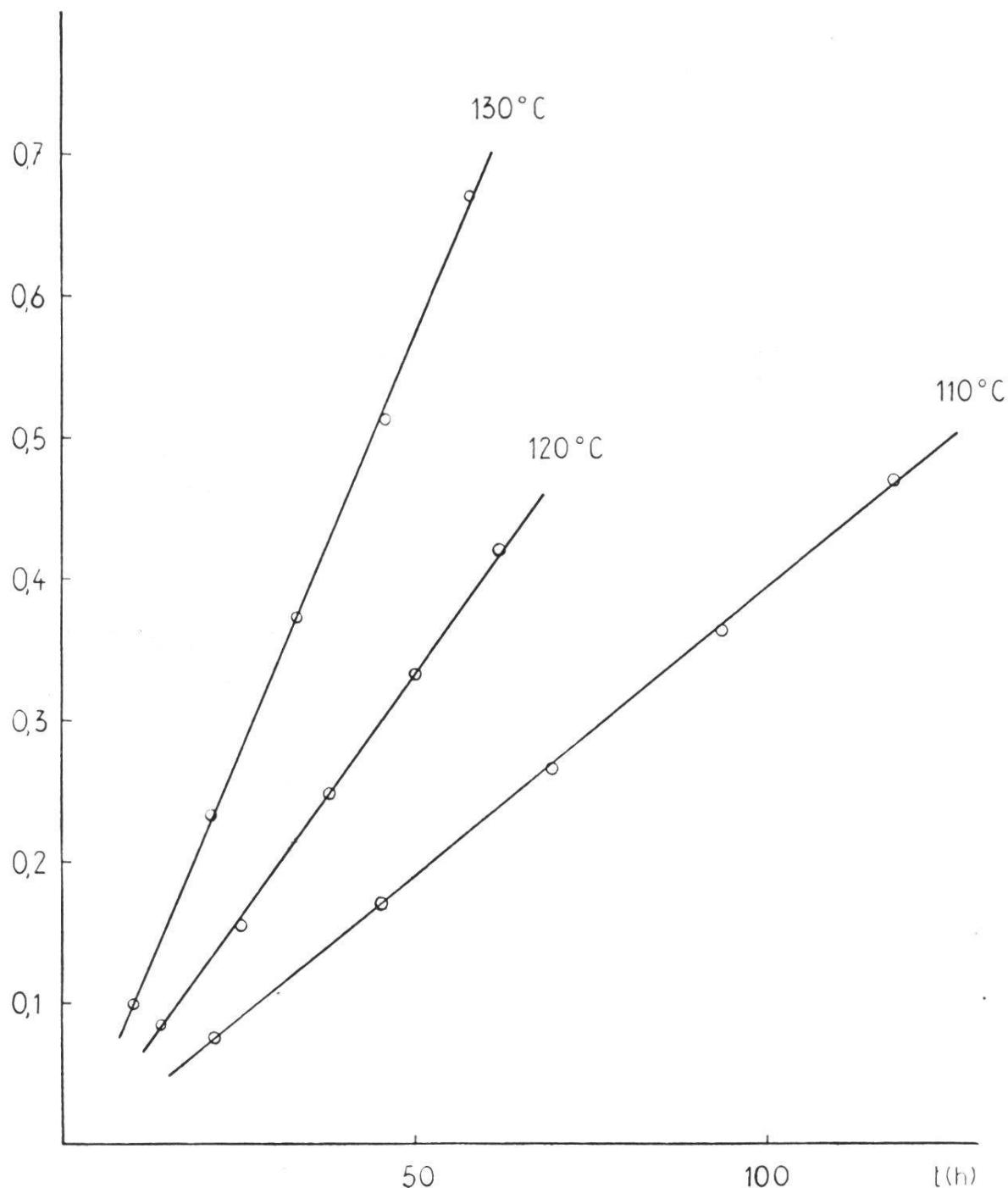


Fig. 1. Prüfung des Zeitgesetzes 2. Ordnung.  
Reaktion von p-Bromdiphenylsulfon mit Piperidin.

## 2. Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in welcher die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  in  $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  für  $110^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $130^\circ \text{ C}$  aufgeführt sind. Um

den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit besser vergleichen zu können, enthält die Tabelle 1 außerdem noch eine Kolonne mit relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für 120°. Letztere wurden so erhalten, daß der größte Wert von  $k_{120^\circ}$  (für p-Bromnitrobenzol) gleich 1000 gesetzt wurde, woraus die übrigen relativen Konstanten durch einfache Dreisatzrechnung ermittelt werden.

*Tabelle 1*

Substituent	$10^7 k_{110^\circ}$	$10^7 k_{120^\circ}$	$10^7 k_{130^\circ}$	Relative RGK bei 120°
				$k_{NO_2} = 1000$
NO <sub>2</sub>	122	197	313	1000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	10,4	17,9	30,2	90,9
CN	5,23	8,91	15,3	45,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	2,24	3,96	7,02	20,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – CH = CH – CO	2,02	3,33	5,37	16,9
CH <sub>3</sub> CO	1,55	2,65	4,58	13,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	1,10	1,99	3,51	10,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – N = N	0,78	1,28	2,36	6,5

Für die sehr schwach aktivierenden Substituenten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CH = CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH und H konnte unter den gegebenen Bedingungen keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Tabelle 2 gibt für die entsprechenden Verbindungen den prozentualen Umsatz bei 130° und 200 Stunden Reaktionsdauer an.

*Tabelle 2*

Substituent	% Umsatz
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – CH = CH	0,85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,65
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH	0,35
H	0

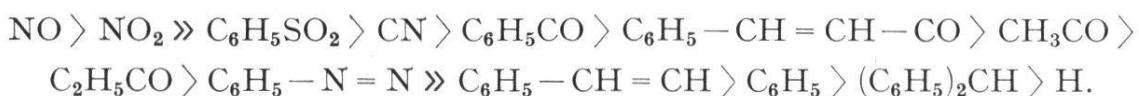
Über den aktivierenden Einfluß der Nitrosogruppe \*) im Vergleich zur Nitrogruppe orientiert folgende Tabelle 3, in welcher der prozentuale Umsatz für 24 Stunden bei 20° angegeben ist.

*Tabelle 3*

Substituent	% Umsatz
NO	4,95
NO <sub>2</sub>	1,15

\*) Vgl. Seite 277 f.

Ordnet man die Substituenten nach ihrem abnehmenden aktivierenden Einfluß auf die untersuchte nucleophile Substitutionsreaktion, so ergibt sich aus den Tabellen 1, 2 und 3 die Reihe



Das Aktivierungsvermögen der Nitroso- und der Nitrogruppe kommt gegenüber den anderen Substituenten besonders deutlich zum Ausdruck. Die Nitrogruppe übt einen etwa 22 mal, die Phenylsulfongruppe einen rund 2 mal stärkeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus als die Cyangruppe.

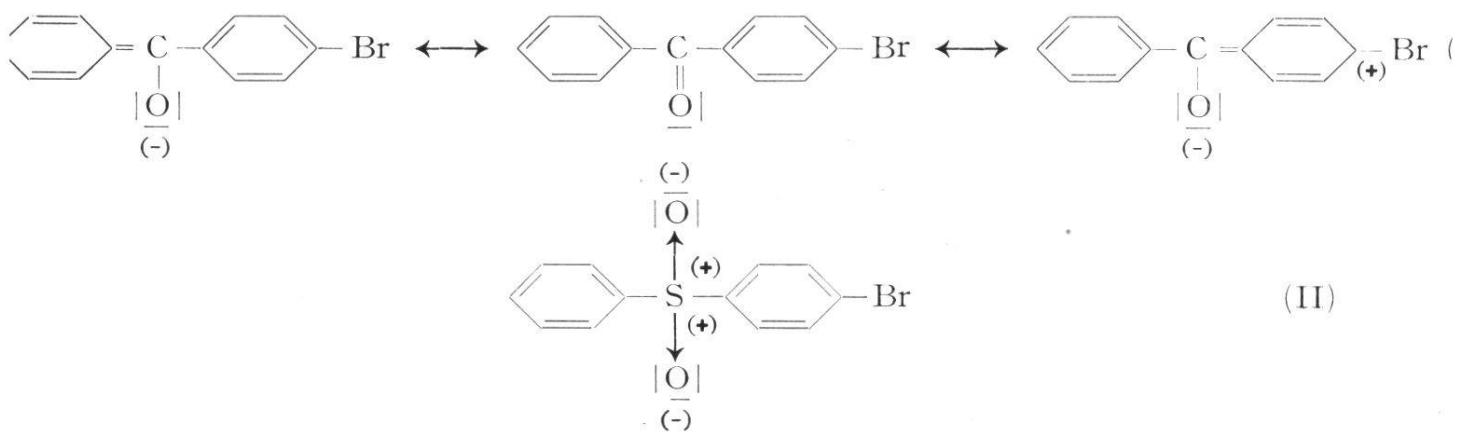
Die verschiedenen Acylgruppen zeigen einen ziemlich ähnlichen aktivierenden Einfluß, wobei aber deutlich die Arylderivate stärker aktivierend wirken als die Alkylderivate.

Die Benzolazogruppe, die auf die Acylgruppen folgt, unterscheidet sich nur wenig in ihrem Aktivierungsvermögen von den letzteren Gruppen.

Eine noch schwächere Wirkung üben die Styryl-, die Phenyl- und die Diphenylmethylgruppe aus. Zwischen diesen Gruppen und der Benzolazogruppe besteht ein ähnlich großer Unterschied in ihrer Beeinflussung einer para-ständigen funktionellen Gruppe, wie zwischen der Cyan- und der Nitrogruppe.

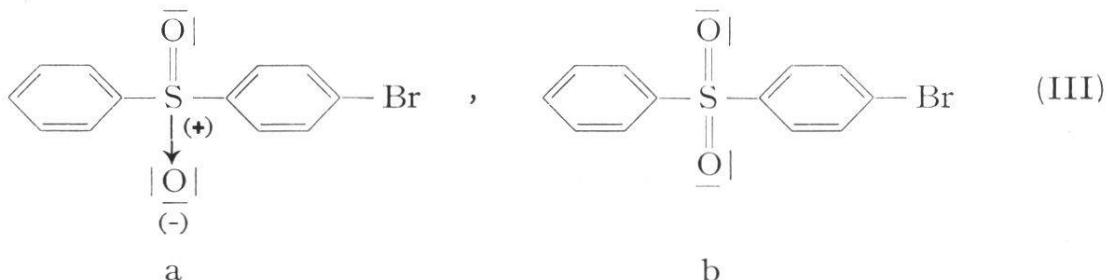
Brombenzol selbst reagiert unter den gegebenen Bedingungen so langsam, daß kein Umsatz festgestellt werden konnte.

Vom theoretischen Standpunkt aus ist die stark aktivierende Wirkung der Phenylsulfongruppe auffallend. In dieser Gruppe sind nach allgemeiner Annahme beide Sauerstoffatome durch semipolare Bindungen an das Schwefelatom gebunden. Darnach wäre diese Gruppe nicht imstande, Elektronen in gleicher Weise anzuziehen wie zum Beispiel die Carbonylgruppe, was aus folgenden Formeln ersichtlich ist :



Wenn die elektronenansaugende Wirkung der Phenylsulfongruppe bloß auf dem induktiven Effekt beruhen würde (Formel II), dann wäre nur eine geringe Aktivierung zu erwarten, da neben dem positivierten Schwefelatom noch zwei negativierte Sauerstoffatome vorhanden sind, die einen der elektronenansaugenden Wirkung des Schwefelatoms entgegengesetzten Effekt bewirken.

Aus dem starken Aktivierungsvermögen ist jedoch zu schließen, daß die Phenylsulfongruppe eine sehr kräftige elektronenansaugende Wirkung ausübt<sup>29</sup>. Es scheint nun wenig zutreffend, für diese Gruppe, die sich in der Substituentenreihe zwischen der Nitrogruppe einerseits und der Cyan- und den Acylgruppen andererseits befindet, nur den induktiven Effekt als Ursache für das Aktivierungsvermögen anzunehmen, der die auftretende starke Wirkung nicht zu erklären vermag. Vielmehr würde man erwarten, daß das starke Aktivierungsvermögen der Phenylsulfongruppe wie bei den eben genannten Gruppen darauf zurückzuführen ist, daß die eigentlich aktivierende Gruppe Doppelbindungscharakter aufweist. Demnach müßten eine oder beide der Schwefel-Sauerstoff-Bindungen als Doppelbindung geschrieben werden :

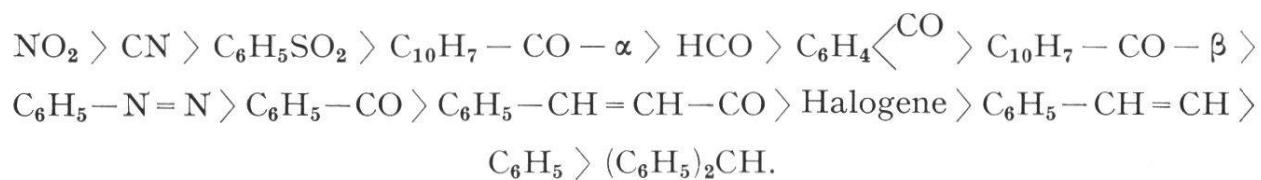


Die Formeln IIIa bzw. IIIb vermögen das Verhalten der Phenylsulfongruppe bedeutend besser wiederzugeben als Formel II.

Die vorgeschlagene Formulierung bedeutet allerdings eine Durchbrechung des Oktettprinzips, da dem Schwefelatom 10 bzw. 12 Elektronen zukommen statt 8. Es ist aber gerade für die Elemente der zweiten Reihe des Periodensystems, und für den Schwefel im besonderen bekannt, daß das Oktettprinzip nicht streng gilt<sup>30</sup>.

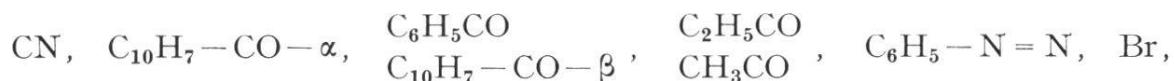
Für die in ihrem Verhalten der Phenylsulfongruppe ähnlichen Methylsulfongruppe wurde der experimentelle Beweis erbracht, daß sie einen Resonanzeffekt aufweist<sup>31</sup>. Es liegt daher nahe, die Phenylsulfongruppe auch zu den resonanzfähigen Substituenten zu zählen, wie das durch die Formeln IIIa bzw. IIIb zum Ausdruck gebracht wird.

Wie oben erwähnt wurde, untersuchten CHARDONNENS und Mitarbeiter<sup>25</sup> die Reaktion von in 2,4-Stellung substituiertem Toluol mit Aldehyden, die zu Stilbenderivaten führt. Die Reaktion verläuft am leichtesten, wenn sich in ortho- und para-Stellung zur Methylgruppe je eine Nitrogruppe befindet. Um den Einfluß von verschiedenen Substituenten zu untersuchen, haben die genannten Autoren die Nitrogruppe in 4-Stellung durch den betreffenden Substituenten ersetzt. Diese Reaktion läßt sich zwar wegen der auftretenden analytischen Schwierigkeiten nicht kinetisch verfolgen, doch gibt die Ausbeute an Reaktionsprodukt ein Maß dafür, welche Wirkung der Substituent auf die funktionelle Gruppe ausübt. Nach abnehmendem Aktivierungsvermögen geordnet, ergibt sich aus diesen Untersuchungen die Reihe



Beide Reihen stimmen mit Ausnahme der Phenylsulfon- und der Benzolazogruppe gut miteinander überein.

Eine Reaktion, die sich gut eignet, den Einfluß von Substituenten zu studieren, und die sich außerdem kinetisch verfolgen läßt, ist diejenige von para-substituiertem Dimethylanilin mit 2, 4, 6-Trinitroanisol. HERTEL und Mitarbeiter<sup>32</sup> untersuchten den Einfluß der Substituenten  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , die in der angegebenen Reihenfolge eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. CHARDONNENS und ZWICKY<sup>33</sup> führten diese Untersuchungen weiter, wobei sie unter anderem den Einfluß einiger Acylgruppen studierten. Die dabei ermittelte Substituentenreihe ist folgende :



wobei wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit von der Cyangruppe zum Brom hin zunimmt.

Der Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer funktionellen Gruppe wirkt sich bei der HERTEL'schen Reaktion gerade im umgekehrten Sinne aus als bei der hier untersuchten Reaktion. Die Substituenten stellen sich aber für beide Reaktionen in dieselbe Reihe.

Während ZWICKY keinen Unterschied im aktivierenden Einfluß der Acetyl- und der Propionylgruppe feststellen konnte, ersieht man aus Tabelle 1 deutlich, daß die Acetylgruppe eine stärkere Wirkung ausübt als die Propionylgruppe. Im Gegensatz zu der oben angegebenen Einordnung der Benzolazogruppe zwischen den Acylgruppen findet ZWICKY, in Übereinstimmung mit meiner Untersuchung, daß die Benzolazogruppe in der Substituentenreihe nach den Acylgruppen einzuordnen ist.

### 3. Arrhenius'sche Gleichung

Von allen Faktoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, lassen sich über den Einfluß der Temperatur die genauesten Aussagen machen. Unter den Beziehungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur darstellen, ist die ARRHENIUS'sche Gleichung die einfachste, welche mit der Erfahrung gut übereinstimmende Werte ergibt. Man schreibt sie gewöhnlich in der Form

$$\ln k = -\frac{A}{T} + J. \quad (6)$$

Ersetzt man A durch E/R und J durch  $\ln \alpha$ , so erhält man, als Exponentialfunktion geschrieben, die Gleichung

$$k = \alpha e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7)$$

Hierin haben k, R und T die übliche Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, der Gaskonstanten und der absoluten Temperatur. E wird als Aktivierungsenergie und  $\alpha$  als Aktionskonstante bezeichnet.

Aus der Gleichung (7) ergibt sich, daß eine Reaktion umso rascher verläuft, je kleiner — bei gleicher Aktionskonstante — die Aktivierungsenergie ist. Diese gibt an, welche Energie im Mittel einem Mol zugeführt werden muß, damit die Ausgangsstoffe in den reaktionsfähigen Zustand gelangen.

Die Aktionskonstante  $\alpha$  hat die Bedeutung eines Wahrscheinlichkeitsfaktors. Sie ist ein Maß für die Anzahl der erfolgreichen Stöße zwischen den reagierenden Molekülen. Damit eine Reaktion zustande kommt, genügt es nicht, daß die einzelnen Moleküle, welche die nötige

Aktivierungsenergie mitbringen, zusammenstoßen. Für einen erfolgreichen Stoß müssen außerdem die funktionellen Gruppen der miteinander reagierenden Moleküle zusammentreffen, wozu eine gewisse Orientierung der Moleküle vor dem Stoß notwendig ist. Die Aktionskonstante gibt also ein Maß für die Häufigkeit, mit der die reaktionsfähigen Stellen aufeinandertreffen.

Hat man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen bestimmt, so muß im Falle der Gültigkeit der ARRHENIUS'schen Gleichung beim Auftragen von  $\log k$  gegen die reziproken Temperaturen  $1/T$  eine Gerade resultieren. Das ist in Figur 2 für die-

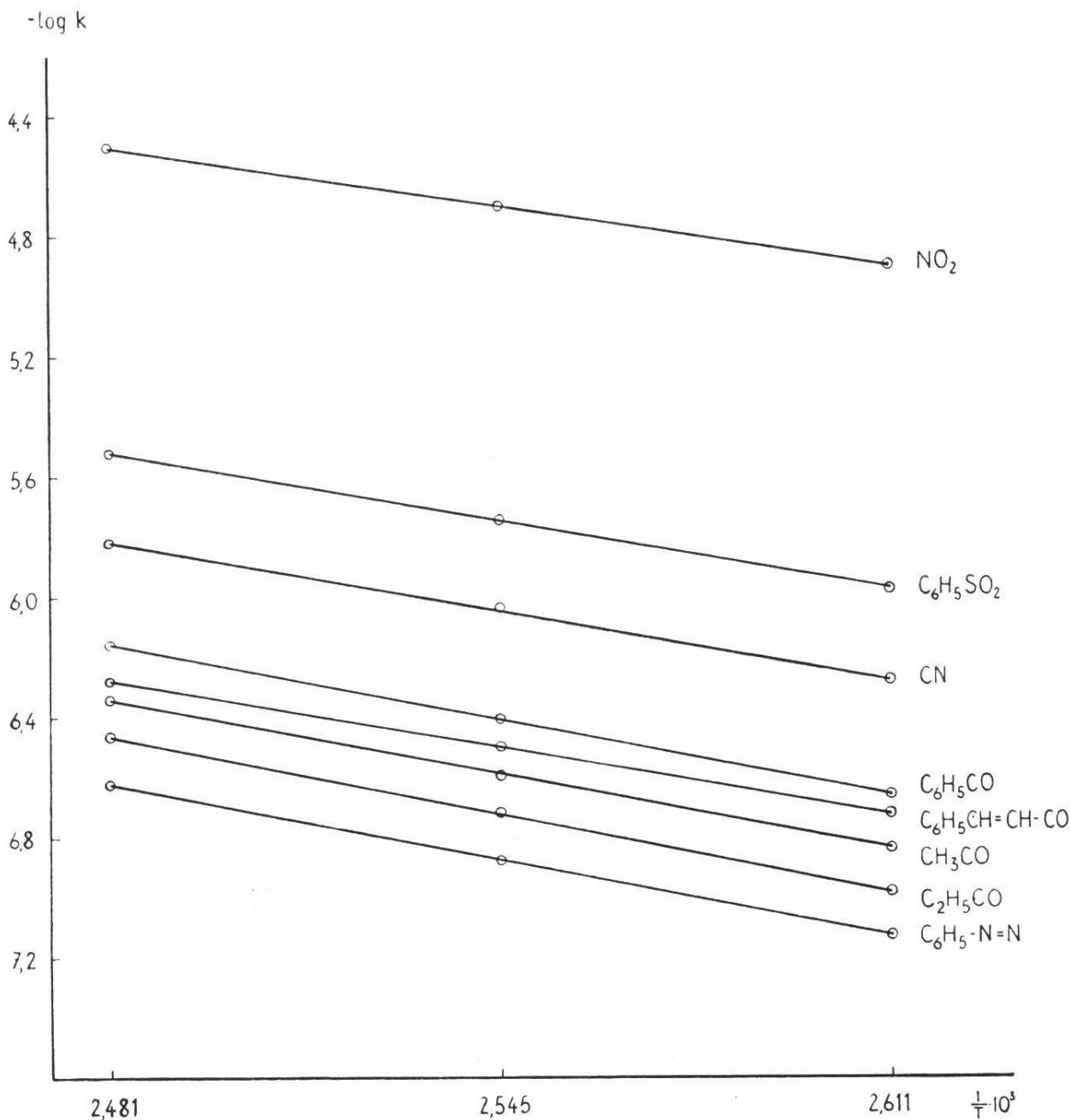


Fig. 2. Prüfung der ARRHENIUS'schen Gleichung.

jenigen Reaktionen ausgeführt, für welche  $k$  bestimmt werden konnte. Wie aus der Figur 2 ersichtlich ist, ist die ARRHENIUS'sche Gleichung für die untersuchte Reaktion gut erfüllt.

Zur Auffindung von Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit benutzt man die Konstanten  $E$  und  $\alpha$ , die vor  $k$  den Vorteil haben, daß sie für einen nicht zu großen Temperaturbereich als temperaturunabhängig angesehen werden dürfen. In der folgenden Tabelle 4 sind die Aktivierungsenergien  $E$  und der natürliche Logarithmus der Aktionskonstanten  $\alpha$  aufgeführt. Die  $E$ - und  $\ln \alpha$ -Werte wurden aus den Meßergebnissen für  $110^\circ$  und  $130^\circ$  berechnet. Zur Kontrolle wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für  $120^\circ$  mittels der ARRHENIUS'schen Gleichung berechnet, die mit den experimentell gefundenen Werten ebenfalls in der Tabelle 4 angegeben sind.

Tabelle 4

Substituent	$E$ cal/Mol	$\ln \alpha$	$k_{120^\circ}$ berechnet	$k_{120^\circ}$ gefunden
$\text{NO}_2$	14400	7,60	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \pm 0,10 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	16440	7,83	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$
CN	16440	7,14	$9,12 \cdot 10^{-7}$	$8,91 \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	17520	7,72	$4,01 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \pm 0,11 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}$	14970	4,26	$3,31 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$
$\text{CH}_3\text{CO}$	16570	6,10	$2,71 \cdot 10^{-7}$	$2,65 \pm 0,06 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	17710	7,25	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N}$	17020	6,00	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die ARRHENIUS'sche Gleichung im betreffenden Temperaturbereich gültig ist, was in der Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten für  $k_{120^\circ}$  zum Ausdruck kommt. \*)

In der Literatur finden sich Angaben, nach denen die Aktionskonstante die geschwindigkeitsbestimmende Größe ist, während nach anderen Arbeiten die Aktivierungsenergie den Haupteinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

\*) BUNNETT und LEVITT<sup>11</sup> bestimmten u. a. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von p-Nitro-, p-Cyan- und p-Acetylbenzol mit Piperidin in benzolischer Lösung bei  $99^\circ$ . Mit den in Tabelle 4 aufgeführten Konstanten errechnen sich für diese Reaktionen bei einer Temperatur von  $99^\circ$  folgende Werte für  $k$ , wobei die von den genannten Autoren bestimmten Werte in Klammer angegeben sind:  $\text{NO}_2 : 6,84 \cdot 10^{-6}$  ( $6,45 \cdot 10^{-6}$ ) ; CN :  $2,74 \cdot 10^{-7}$  ( $1,98 \cdot 10^{-7}$ ) ;  $\text{CH}_3\text{CO} : 0,81 \cdot 10^{-7}$  ( $0,86 \cdot 10^{-7}$ ).

HÜCKEL und HAVEKOSS<sup>34</sup> zeigten anhand der von HOLLEMAN und Mitarbeitern<sup>13</sup> ausgeführten Messungen, daß bei Reaktionen von Polychlornitrobenzolen mit Natriummethylat und Diäthylamin — es handelt sich also um S<sub>N</sub>-Reaktionen — im wesentlichen die Aktionskonstante geschwindigkeitsbestimmend ist.

BERLINER und MONACK<sup>15</sup> finden dagegen für die ebenfalls nucleophile Substitutionsreaktion von Piperidin mit para-substituierten Brombenzolen, die in ortho-Stellung zum Brom außerdem noch eine Nitrogruppe enthalten, daß vorwiegend die Aktivierungsenergie die geschwindigkeitsbestimmende Größe ist.

Um die experimentell gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Aktivierungsenergie zu stützen, führen BERLINER und MONACK an, daß die Darlegungen von HÜCKEL und HAVEKOSS sich auf Reaktionen beziehen, wo sterische Effekte und sterische Hinderung der Resonanz auftreten, sodaß der Einfluß von E und  $\alpha$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht klar übersehen werden könne. Es ist aber auch bei der von BERLINER und MONACK untersuchten Reaktion zu erwarten, daß sich sterische Hinderung bemerkbar machen wird, da sich in ortho-Stellung zur funktionellen Gruppe eine Nitrogruppe befindet.

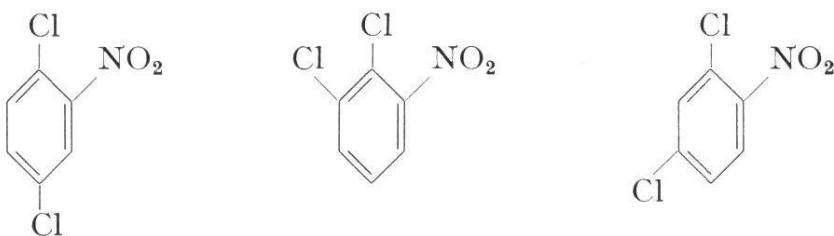
Wie in der Einleitung dargelegt wurde, verläuft eine nucleophile Substitutionsreaktion bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen (gleiche Temperatur und gleiches Lösungsmittel) umso leichter, je größer das Aktivierungsvermögen des Substituenten ist, je ausgeprägter die Dipolbindung zwischen Kohlenstoffatom und funktioneller Gruppe ist und schließlich, je stärker nucleophile Eigenschaften das angreifende Reagens hat. Diese Faktoren müssen daher auch auf die ARRHENIUS'schen Parameter einen Einfluß ausüben.

Werden diese drei Hauptfaktoren bei einer Versuchsreihe konstant gehalten, so ist nicht mit einer größeren Änderung der Aktivierungsenergie zu rechnen. Befinden sich außer der funktionellen Gruppe und dem aktivierenden Substituenten noch weitere Gruppen am gleichen Kern, so werden die letzteren besonders auf die Aktionskonstante einen Einfluß ausüben wegen der auftretenden sterischen Hinderung. Ändert man dagegen bei einer Versuchsreihe einen der drei Hauptfaktoren, zum Beispiel den aktivierenden Substituenten, so wird sich das in erster Linie auf die Aktivierungsenergie auswirken. Die Aktionskonstante wird in diesem Fall nur dann größere Schwankungen auf-

weisen, wenn noch weitere Substituenten vorhanden sind, die für das angreifende Reagens ein Hindernis darstellen.

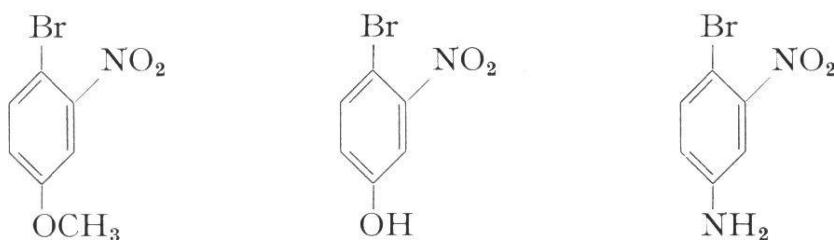
Betrachtet man nun die von HOLLEMAN und BERLINER untersuchten Reaktionen unter diesem Gesichtspunkt, so gelingt es, eine Erklärung für die einander widersprechenden Aussagen zu geben.

HOLLEMAN und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion von Natrium-methylat und Diäthylamin mit verschiedenen Polychlornitrobenzolen, von denen einige erwähnt seien :



Der aktivierende Substituent, die funktionelle Gruppe (Chloratom in 1-Stellung) und das nucleophile Reagens bleiben bei einer Versuchsreihe konstant, während das zweite Chloratom sich in verschiedenen Stellungen gegenüber der funktionellen Gruppe befindet. Es sind daher für diese Reaktion nur geringe Änderungen in der Aktivierungsenergie zu erwarten, was auch tatsächlich gefunden wurde. Die geschwindigkeitsbestimmende Konstante ist hier, wie HÜCKEL und HAVEKOSS angeben, die Aktionskonstante, deren Wert infolge sterischer Hinderung größere Schwankungen aufweist.

Im Gegensatz hierzu ändern BERLINER und MONACK bei ihrer Versuchsreihe den aktivierenden Substituenten. Von den von diesen Autoren untersuchten Verbindungen seien erwähnt :



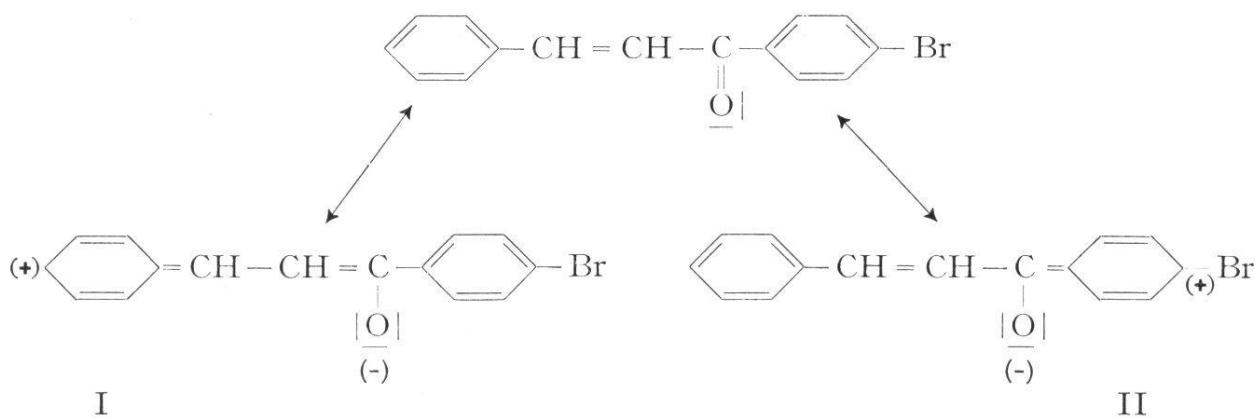
Für diese Versuchsreihe ist nach dem oben Gesagten zu erwarten, daß im wesentlichen die Aktivierungsenergie geschwindigkeitsbestimmend ist, während die Aktionskonstante nur kleine Schwankungen aufweisen wird. Obwohl auch hier mit dem Auftreten der sterischen Hinderung zu rechnen ist, wird diese wegen der gleichen Struktur der Verbindungen alle Aktionskonstanten in gleicher Weise beeinflussen.

Wie erwähnt, werden diese Aussagen durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Da in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls nur der aktivierende Substituent variiert wurde, so sollte erwartet werden, daß hauptsächlich die Aktivierungsenergie der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist, und daß sich für die Aktionskonstante annähernd gleiche Werte ergeben.

Aus Tabelle 4 ist weder bei der Aktivierungsenergie noch bei den Aktionskonstanten eine klar ausgeprägte Gesetzmäßigkeit herauszulesen. Doch ersieht man, daß die Aktivierungsenergie von der Nitrogruppe zur Benzolazogruppe hin zunimmt, während die Aktionskonstante um einen Mittelwert schwankt. Eine bemerkenswerte Ausnahme machen die Konstanten für das p-Cinnamoylbrombenzol, wo insbesondere die außerordentlich kleine Aktionskonstante auffällt. Für die letztere läßt sich eine Erklärung geben, wenn man auf den Mechanismus beim Aktivierungsvorgang näher eingeht.

Die Aktivierung durch den Substituenten besteht darin, daß letzter aus dem Kern  $\pi$ -Elektronen ansaugt. Dadurch erhält der Substituent einen Überschuß an negativer Ladung, während diejenigen Stellen des Moleküls, von denen die Elektronen abgesogen wurden, positiv aufgeladen werden. Beim p-Cinnamoylbrombenzol ist nun wohl der negative, nicht aber der positive Pol eindeutig festgelegt, wie aus den Resonanzformeln, von denen hier zwei formuliert werden, ersichtlich ist :



Die eigentlich aktivierende Gruppe, die CO-Gruppe, vermag sowohl aus dem einen wie aus dem andern Kern  $\pi$ -Elektronen anzusaugen. Dabei bilden sich die Grenzformen I und II, von denen jede ein positiviertes Kohlenstoffatom aufweist. Das nucleophile Reagens greift nun jene Stellen an, die infolge Elektronenmangel positiv aufgeladen sind.

Nach der obigen Formulierung ist zu erwarten, daß das nucleophile Reagens mit dem positivierten Kohlenstoffatom der Form I bedeutend häufiger zusammenstoßen wird als mit demjenigen der Form II, weil bei der Form I das positivierte Kohlenstoffatom weiter von der aufgerichteten Carbonylgruppe entfernt ist, als bei der Form II. Die abstoßende Wirkung der negativen Carbonylgruppe auf das nucleophile Reagens macht sich bei I weniger bemerkbar als bei II. Da die Zusammenstöße des angreifenden Reagens mit dem positivierten Kohlenstoffatom der Form I erfolglos verlaufen müssen, ergeben sich pro Zeiteinheit eine relativ geringe Anzahl Stöße, die zu einem Umsatz führen, wie das durch die kleine Aktionskonstante ausgedrückt wird.

#### 4. Hammett'sche Regel

Eine andere, viel umfassendere Beziehung, die über den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Substituenteneinfluß Aussagen macht, ist die in der Einleitung erwähnte HAMMETT'sche Regel<sup>2</sup>

$$\log \frac{k_s}{k} = \sigma \rho.$$

$k_s$  bedeutet eine Gleichgewichts- oder eine Geschwindigkeitskonstante für die substituierte Verbindung,  $k$  ist die entsprechende Konstante für die nicht substituierte Verbindung.  $\sigma$  ist die Substituentenkonstante, deren Wert nur von der Natur des Substituenten und seiner Stellung im Molekül abhängig ist.  $\rho$  wird als Reaktionskonstante bezeichnet.

Wenn der  $\sigma$ -Wert nur vom Substituenten abhängig ist, dann müssen die anderen Faktoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen (die funktionelle Gruppe, das angreifende Reagens, das Lösungsmittel und die Temperatur) in der Reaktionskonstanten enthalten sein.

Aus der oben erläuterten Wirkungsweise des aktivierenden Substituenten kann aus dem  $\sigma$ -Wert auf die Elektronenaffinität des Substituenten geschlossen werden. Vergleicht man die Substituentenkonstanten miteinander, so stellt man fest, daß die Aminogruppe, welche kein Bestreben hat, Elektronen anzuziehen, den kleinsten (negativsten)  $\sigma$ -Wert aufweist, während die stark elektronenansaugende Nitrogruppe den größten (positivsten)  $\sigma$ -Wert besitzt.

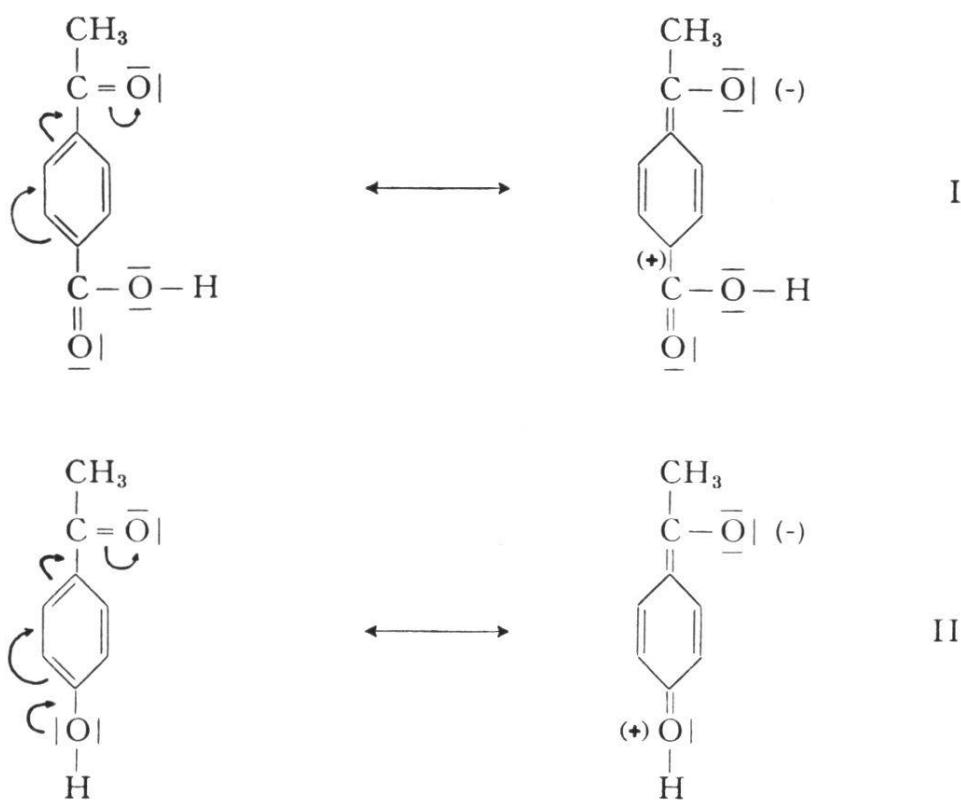
Die Substituentenkonstante kann nicht im strengen Sinn als eine

Konstante aufgefaßt werden, wie aus den bei HAMMETT angegebenen wahrscheinlichen Fehlern ersichtlich ist. Diese sind vermutlich dadurch bedingt, daß  $\sigma$  nicht nur allein vom Substituenten abhängig ist, sondern auch vom Reaktionstyp, vom angreifenden Reagens, vom Lösungsmittel und vom  $p_H$  des Mediums<sup>35</sup>. Daß das Reagens beim eigentlichen Reaktionsakt auch mit dem Substituenten in Wechselwirkung treten kann, wurde bei der Diskussion der Aktionskonstanten gezeigt. Diese Beeinflussung des Substituenten, die auch im  $\sigma$ -Wert zum Ausdruck kommen muß, wurde auf Resonanzerscheinungen zurückgeführt.

HAMMETT selbst stellte fest, daß bei Reaktionen von Phenol- und Anilinderivaten einigen para-ständigen Substituenten ein größerer  $\sigma$ -Wert zukommt, als bei Reaktionen der übrigen Benzolderivate. Ein höherer (positiverer)  $\sigma$ -Wert besagt, daß der Substituent eine stärker elektronenanziehende Wirkung ausübt. Das ist besonders dann möglich, wenn der Substituent, der Kern und die funktionelle Gruppe ein resonanzfähiges System bilden. Ein typisches Beispiel hierfür ist beim p-Nitrophenol oder beim p-Nitranilin gegeben. Die Nitrogruppe saugt aus dem Kern Elektronen an, während die funktionelle Gruppe ihrerseits die Tendenz hat, Elektronen an den Kern abzugeben.

SCHWARZENBACH und RUDIN<sup>36</sup> zeigten am Beispiel des p-Nitrophenols, daß Abweichungen von der HAMMETT'schen Regel auftreten, wenn diese auf ein resonanzfähiges System angewendet wird. Die HAMMETT'sche Regel ist nach SCHWARZENBACH nur dann gültig, wenn der Substituent eine rein elektrostatische Wirkung ausübt<sup>37</sup>.

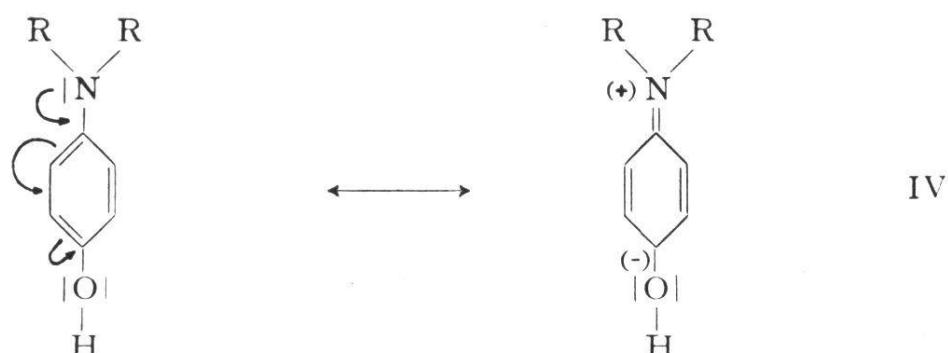
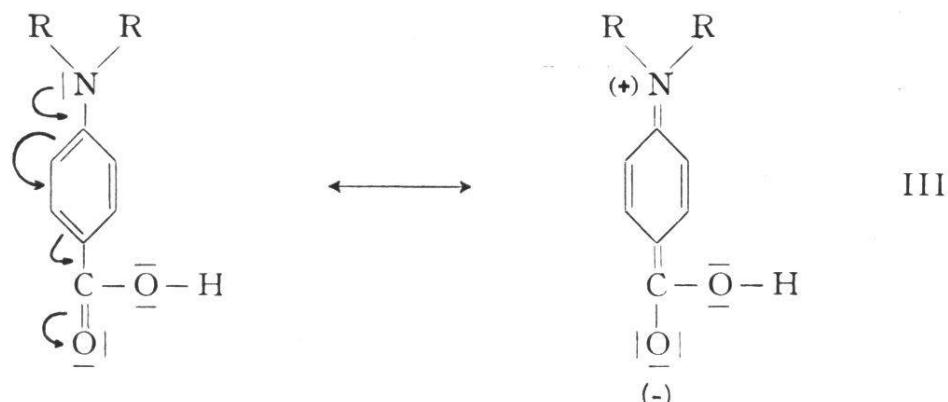
Will man die HAMMETT'sche Regel auch auf resonanzfähige Systeme anwenden, dann erweist es sich als notwendig, für den Substituenten einen zweiten  $\sigma$ -Wert einzuführen. Das ist auch verständlich, da derselbe Substituent in einem Resonanzsystem eine andere Wirkung ausübt als in einem System, wo keine oder nur beschränkte Resonanz möglich ist. Dabei verhalten sich Substituenten, die Elektronen aus dem Kern ansaugen, gegenüber bestimmten funktionellen Gruppen gerade umgekehrt wie Substituenten, die Elektronen an den Kern abgeben, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Während sich im p-Acetylphenol der Substituent ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) sozusagen voll entfalten kann, ist seine Wirkungsweise in der p-Acetylbenzoësäure gehemmt, da die Carboxylgruppe nicht in Resonanz treten kann. Soll die HAMMETT'sche Regel den Effekt der p-Acetylgruppe für beide Fälle richtig wiedergeben, dann müssen zwei  $\sigma$ -Werte verwendet werden, wobei die Substituentenkonstante für das System II einen größeren Wert haben wird als für das System I, da in letzterem die Wirkungsweise des Substituenten beschränkt ist. Tatsächlich erhält man für die p-Acetylgruppe (und auch für die anderen resonanzfähigen Substituenten) zwei verschiedene  $\sigma$ -Werte, und zwar ist die Substituentenkonstante, die aus der Dissoziationskonstanten der p-Acetylbenzoësäure ermittelt wird, kleiner als der  $\sigma$ -Wert, der aus der Dissoziationskonstanten des entsprechenden Phenols erhalten wird.

Welche von den beiden Substituentenkonstanten für eine bestimmte Reaktion zu verwenden ist, ergibt sich aus folgender Regel: Der kleinere  $\sigma$ -Wert ist für jene Reaktionen anzuwenden, wo die Resonanz sich infolge der besonderen Struktur der funktionellen Gruppe nicht oder nur beschränkt auswirken kann (z. B. bei Benzoesäure und ihren Derivaten), während der größere  $\sigma$ -Wert für resonanzfähige Systeme angewendet wird (z. B. Phenole und Aniline).

Bei den elektronenabgebenden Substituenten sind, wie schon ausgeführt, die Verhältnisse gerade umgekehrt:



Der negativeren (absolut größere)  $\sigma$ -Wert für die p-Aminogruppe ergibt sich aus der Dissoziationskonstanten der substituierten Benzoesäure, weil sich hier die Resonanz voll auswirken kann. Aus den Dissoziationskonstanten der entsprechend substituierten Phenole und Aniline erhält man die weniger negative (absolut kleinere) Substituentenkonstante. Entsprechend verwendet man die negativeren « Resonanz- $\sigma$ -Werte » für Systeme mit solchen funktionellen Gruppen, die ähnlich der Carboxylgruppe mit den elektronenabgebenden Substituenten in Resonanz treten können, und die weniger negativen  $\sigma$ -Werte für Phenol- und Anilinderivate.

Von den Substituenten, für welche die beiden  $\sigma$ -Werte bestimmt wurden, seien erwähnt die p-Nitro- <sup>38</sup>, die p-Cyan- <sup>39</sup>, die p-Acetyl- <sup>40</sup>, die p-Methylsulfonyl- <sup>41</sup>, die p-Trifluormethyl- <sup>42</sup> und die p-Sulfosäuregruppe <sup>43</sup>.

Die bei HAMMETT angeführten Reaktionen, an denen die Gültigkeit der Regel geprüft wurde, sind alles Seitenkettenreaktionen. In der Folge ist der Anwendungsbereich der Regel fast ausschließlich auf Reaktionen in der Seitenkette beschränkt geblieben. Erst in aller-

jüngster Zeit wurde die HAMMETT'sche Regel auf Reaktionen, die direkt am Kern stattfinden, angewendet, und zwar handelt es sich hauptsächlich um  $S_N$ -Reaktionen <sup>44</sup>. Soweit aus den wenigen bis jetzt vorliegenden Arbeiten geschlossen werden kann, ist die Regel auch bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am Kern anwendbar. Bei den Substituenten, die mit dem Rest des Moleküls in Resonanz treten können, ergeben sich nur mit den positiveren  $\sigma$ -Werten befriedigende Ergebnisse.

Die meisten der in der vorliegenden Untersuchung berücksichtigten Substituenten vermögen mit dem Kern und der funktionellen Gruppe in Resonanz zu treten. Um die Gültigkeit der HAMMETT'schen Regel

$-\log k_{110^\circ}$

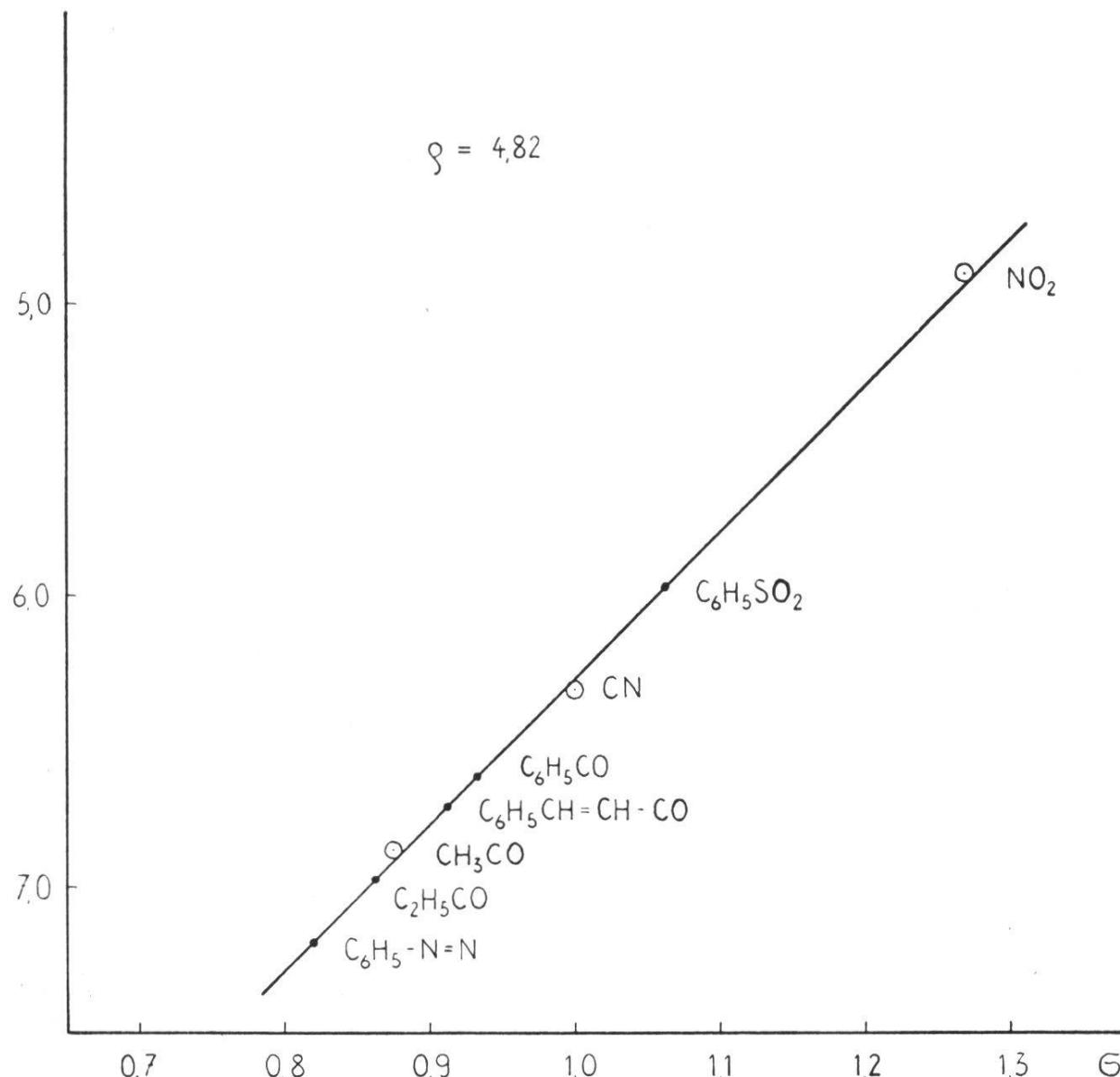


Fig. 3. Prüfung der HAMMETT'schen Regel.

für die untersuchte Reaktion zu prüfen, ist es daher notwendig, die « Resonanz- $\sigma$ -Werte » zu benutzen. Bei HAMMETT sind nur drei der in Frage kommenden Werte angeführt und zwar für p-NO<sub>2</sub> 1,27, für p-CN 1,000 und für p-CH<sub>3</sub>CO 0,874.

Trägt man log k gegen die entsprechenden  $\sigma$ -Werte auf, so muß im Fall der Gültigkeit der HAMMETT'schen Regel eine Gerade resultieren. Daß das tatsächlich der Fall ist, ist aus Figur 3 ersichtlich, wo log k<sub>110°</sub> für NO<sub>2</sub>, CN und CH<sub>3</sub>CO gegen  $\sigma$  aufgetragen ist. Für die bei 120° und bei 130° ausgeführten Messungen ergeben sich bei der graphischen Darstellung von log k gegen  $\sigma$  ebenfalls Geraden.

In Tabelle 5 sind die erstmals bestimmten « Resonanz- $\sigma$ -Werte » für die Substituenten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CH = CH - CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - N = N aufgeführt. Diese wurden aus der graphischen Darstellung ermittelt, indem der Schnittpunkt von log k des betreffenden Substituenten mit der Geraden aufgesucht wurde, worauf auf der Abszisse der zugehörige  $\sigma$ -Wert abgelesen werden kann. Zu Vergleichszwecken sind die von HAMMETT angegebenen  $\sigma$ -Werte in Klammer angeführt.

Tabelle 5

p-Substituent	$\sigma_{110^\circ}$	$\sigma_{120^\circ}$	$\sigma_{130^\circ}$	$\sigma_{\text{Mittel}}$
(NO <sub>2</sub> )				(1,27)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	1,055	1,055	1,055	1,06
(CN)				(1,00)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	0,92	0,92	0,925	0,92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH = CH - CO	0,905	0,905	0,895	0,90
(CH <sub>3</sub> CO)				(0,87)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	0,855	0,857	0,86	0,86
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - N = N	0,82	0,815	0,825	0,82

Ordnet man die Substituenten nach ihren  $\sigma$ -Werten, so ergibt sich die gleiche Reihe wie die aus den Geschwindigkeitskonstanten ermittelte (vgl. Seite 27). Auch hier ist deutlich der stärkere Einfluß der Nitrogruppe gegenüber den anderen Substituenten ersichtlich.

Sind die beiden  $\sigma$ -Werte für einen p-Substituenten bekannt, so gibt die Differenz derselben ein Maß für die « Resonanzfähigkeit » des betreffenden Substituenten. Die hier in Frage kommenden  $\sigma$ -Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt, wobei  $\sigma_{C_6H_5OH}$  und  $\sigma_{C_6H_5COOH}$  die aus den Phenolderivaten bzw. aus den substituierten Benzoesäuren ermittelten Substituentenkonstanten darstellen.

Tabelle 6

$\sigma$		p-Substituent		
	$\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CO}$	CN	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N}$
$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$	1,27	0,87	1,00	0,82
$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$	0,78	0,43	0,66	0,64 *)
$\Delta\sigma$	0,49	0,44	0,34	0,18

Aus der Tabelle 6 ist herauszulesen, daß der Sauerstoff eine größere Tendenz hat als der Stickstoff, die Mehrfachbindung aufzurichten, wie das für diese Elemente entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem zu erwarten ist.

Für die Methylsulfongruppe wurde  $\Delta\sigma$  zu 0,42 bestimmt, was auf einen starken Resonanzeffekt dieser Gruppe schließen läßt (vgl. S. 28).

Die Reaktionskonstante  $\rho$  wird aus der graphischen Darstellung (Figur 3) ermittelt, und zwar stellt  $\rho$  die Neigung der Geraden dar. Da  $\rho$  temperaturabhängig, und zwar umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, ergibt sich für steigende Reaktionstemperaturen eine kleinere Reaktionskonstante. Die Reaktionskonstante für  $110^\circ \text{C}$  hat den sehr hohen Wert von + 4,82. Für  $120^\circ$  bzw.  $130^\circ$  betragen die  $\rho$ -Werte + 4,73 bzw. + 4,70. Bei Seitenkettenreaktionen sind bisher keine so hohen  $\rho$ -Werte gefunden worden.

Aus der Reaktionskonstanten läßt sich auf die Empfindlichkeit schließen, mit der die Reaktion auf die Substituenteneinwirkung anspricht. Die hier untersuchte Reaktion zeigt eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit gegenüber Substituenteneinflüssen. Es sei hier bloß erwähnt, daß ein Unterschied im Aktivierungsvermögen der Acetyl- und der Propionylgruppe festgestellt werden konnte, was bei der HERTEL'schen Reaktion ( $\rho_{35^\circ} = -2,382$ ) nicht möglich ist.

BERLINER und MONACK finden für die Reaktion von o-Nitro-p-X-brombenzolen mit Piperidin bei  $25^\circ$  für  $\rho$  den Wert + 4,95. Für  $110^\circ$  wird die Reaktionskonstante etwas kleiner sein, sodaß sich eine gute Übereinstimmung der  $\rho$ -Werte für die von BERLINER und der hier untersuchten Reaktion ergibt. Zwischen den beiden Reaktionen besteht der Unterschied, daß BERLINER das Piperidin zugleich als Lösungsmittel benutzte, während ich hierfür Benzol verwendete. Außerdem enthalten die von BERLINER untersuchten Verbindungen in ortho-Stellung zur funktionellen Gruppe noch eine Nitrogruppe. Diese

\*) Dieser Wert (s. HAMMETT<sup>2 b)</sup>) scheint etwas zu groß zu sein.

Verschiedenheiten scheinen jedoch keinen oder jedenfalls nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionskonstante auszuüben.

Zu Vergleichszwecken seien noch die  $\rho$ -Werte für ähnliche Reaktionen angeführt. BEVAN<sup>44d</sup> bestimmte für die Reaktion von o-Nitro-p-X-fluorbenzol mit Natriumäthylat bei 49,6° die Reaktionskonstante zu + 3,3. Für die Reaktion von o-Nitro-p-X-chlorbenzol mit Natrium-methylat bei 25° fanden BUNNETT und Mitarbeiter<sup>44c</sup> einen  $\rho$ -Wert von + 3,9.

### 5. Miller'sche Theorie der $S_N$ -Reaktionen

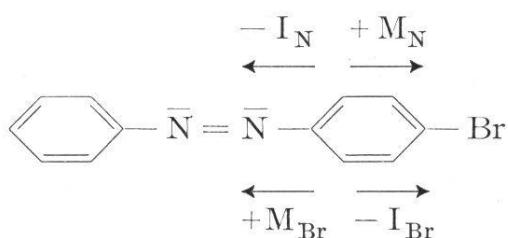
Neben den qualitativ recht zahlreichen Beobachtungen über nucleophile Substitutionsreaktionen liegen relativ wenige quantitative Angaben vor, und dementsprechend wurde auch selten der Versuch unternommen, auf Grund des vorhandenen Materials eine Theorie aufzustellen. Der erste derartige Versuch auf Grund neuerer theoretischer Vorstellungen geht auf INGOLD<sup>45</sup> zurück, der die Substituenten entsprechend ihrem polaren Charakter in vier Klassen einteilte. Eine umfassendere Theorie über  $S_N$ -Reaktionen wurde kürzlich von MILLER<sup>4</sup> veröffentlicht. Im Zusammenhang mit vorliegender Arbeit interessiert besonders der Teil über den Substituenteneinfluß, da sich Gelegenheit bietet, die Aussagen der Theorie auf ihre Gültigkeit zu prüfen.

Die nach der MILLER'schen Theorie zu erwartenden Effekte der Substituenten stimmen in den meisten Fällen mit den experimentellen Ergebnissen überein. Einzig für die Phenylsulfon- und besonders für die Benzolazogruppe bestehen Abweichungen.

Für die Phenylsulfongruppe wird nur der induktive Effekt als Ursache für die Aktivierung angenommen. Doch weist MILLER darauf hin, daß jeder Doppelbindungscharakter der Schwefel-Sauerstoff-Bindung zu einem erhöhten Aktivierungsvermögen der Sulfongruppe führen würde, da dann außerdem noch der mesomere Effekt wirksam wäre (vgl. Seite 28).

Für die Benzolazogruppe wird nach MILLER ein desaktivierender Einfluß erwartet, da diese Gruppe einen schwachen induktiven (— I, es werden Elektronen aus dem Kern angesogen) und einen starken mesomeren Effekt (+ M, es werden Elektronen an den Kern abgegeben) ausübt. Aus Tabelle 1 ist jedoch ersichtlich, daß die Benzolazogruppe einen merklichen aktivierenden Einfluß ausübt. Diese Diskrepanz möchte ich auf folgende Weise erklären :

In der Einleitung (Seite 16) wurde ausgeführt, daß das Aktivierungsvermögen eines Substituenten umso größer ist, je weiter der Substituent in der Substituentenreihe von der funktionellen Gruppe entfernt ist. Sind aber der Substituent und die reaktionsfähige Gruppe in der Substituentenreihe nahe beieinander, so darf der Einfluß der funktionellen Gruppe auf den Substituenten nicht mehr vernachlässigt werden. Dem ist besonders dann Rechnung zu tragen, wenn die polaren Effekte des Substituenten und der funktionellen Gruppe einander entgegenwirken. Das ist nun beim p-Bromazobenzol tatsächlich der Fall, was in folgendem Formelbild zur Darstellung gebracht wird :



Sowohl der Substituent als auch die funktionelle Gruppe weisen einen  $-I$  und einen  $+M$ -Effekt \*) auf, was in der Theorie von MILLER nicht berücksichtigt wird. Die hervorgerufenen polaren Effekte suchen sich daher zu kompensieren. Da ein Aktivierungsvermögen der Benzolazogruppe festgestellt wurde, muß der  $[-I_N, +M_{\text{Br}}]$ -Effekt den  $[+M_N, -I_{\text{Br}}]$ -Effekt überwiegen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Präparate

Für die kinetischen Untersuchungen wurden para-substituierte Brombenzole



mit folgenden Substituenten X gewählt : H,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ , CN,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\bar{N}=\bar{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$ , NO und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ . Diese Verbindungen waren alle

\*) Der Index N bezieht sich auf den Substituenten, der Index Br auf die funktionelle Gruppe.