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

Bibliographie

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: 12.12.2025

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

Farbänderung mehr zeigen. Der Umsatz der Halogenverbindung betrug nach 24 Stunden bei 20° 5 %, und stieg bei den folgenden Proben nicht weiter an. Daraus muß geschlossen werden, daß die Reaktion zwischen der Nitrosogruppe und dem Piperidin nach einem Tag praktisch quantitativ verlaufen ist. Der an Stelle der Nitrosogruppe getretene Substituent vermag offenbar bei 20° keinen Einfluß mehr auf die Beweglichkeit des Broms auszuüben, denn nach 120 Stunden wurde ebenfalls wie für die erste Probe nur ein Umsatz von 5 % festgestellt.

Obwohl sich infolge von Nebenreaktionen keine genauen Angaben über die Wirkung der Nitrosogruppe machen lassen, wurden dennoch vergleichende Messungen mit p-Nitrobrombenzol und p-Nitrosobrombenzol bei 20° und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden ausgeführt.

Der Umsatz betrug hierbei für

p-Nitrosobrombenzol 4,95 % p-Nitrobrombenzol 1,15 %

Wenn auch der Einfluß der Nitrosogruppe auf das para-ständige Bromatom sich nicht ganz auswirken kann, da mit zunehmender Zeit die Reaktion der Nitrosogruppe mit dem Piperidin den Ersatz des Bromatoms durch den Piperidinrest immer mehr konkurrenziert, so läßt sich doch deutlich der außerordentlich stark aktivierende Einfluß der Nitrosogruppe erkennen.

Literaturverzeichnis

- 1. Ch. K. INGOLD, Chem. Rev. 15, 225 (1934).
 - E. D. Hughes und Ch. K. Ingold, Soc. 1935, 244.
- 2. L. P. Hammett, Am. Soc. 59, 96 (1937).
 - L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry (New York 1940), S. 184 ff.
 - *) H. H. Jaffé, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
- 3. J. F. Bunnett und R. E. Zahler, Chem. Rev. 49, 276 (1951).
- 4. J. Miller, Rev. Pure Appl. Chem. 1, 171 (1951).
- 5. R. Huisgen, A. 559, 143 (1948).
 - A. HANTZSCH, B. 30, 2334 (1897).
- 6. R. J. W. Le Fèvre, Soc. 1931, 810.
 - D. L. Hammick und W. S. Illingworth, Soc. 1930, 2358, 2363.
- 7. A. Brewin und E. E. Turner, Soc. 1928, 334.
 - C. W. L. Bevan, Soc. 1951, 2340.

^{*)} Diese Publikation erschien nach Abschluß der vorliegenden Arbeit.

- 8. H. R. Todd und R. L. Shriner, Am. Soc. 56, 1382 (1934).
 - J. F. Bunnett und A. Levitt, Am. Soc. 70, 2778 (1948).
- 9. J. F. Bunnett, F. Draper, P. R. Ryason, P. Noble, R. G. Tonkyn und R. E. Zahler, Am. Soc. 75, 642 (1953).
- M. Schöpff, B. 23, 3440 (1890).
 Th. J. F. Mattaar, R. 41, 103 (1922).
- 11. J. F. Bunnett und A. Levitt, Am. Soc. 70, 2778 (1948).
- 12. M. Schöpff, B. 22, 3281 (1889); 24, 3771 (1891).
 - A. GROHMANN, B. 23, 3445 (1890); 24, 3808 (1891).
 - P. FISCHER, B. 24, 3785 (1891).
- 13. A. F. HOLLEMAN, W. J. DE MOOY und J. TER WEEL, R. 35, 1 (1916).
- 14. C. W. L. BEVAN, Soc. 1953, 655.
- 15. E. BERLINER und L. C. Monack, Am. Soc. 74, 1574 (1952).
- 16. H. F. J. LORANG, R. 46, 891 (1927).
 - H. LINDEMANN und A. PABST, A. 462, 24 (1928).
 - N. Campbell, W. Anderson und J. Gilmore, Soc. 1940, 446.
 - J. MILLER, Soc. 1952, 3550.
- 17. A. L. BECKWITH, J. MILLER und G. D. LEAHY, Soc. 1952, 3552.
- B. TRONOW und E. KRÜGER, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1270 (1926);
 C. 1927 II, 1145.
- 19. H. Franzen und E. Bockhacker, B. 53, 1174 (1920).
- 20. J. D. LOUDON, Soc. 1939, 902.
- 21. Y. OGATA und M. OKANO, Am. Soc. 71, 3212 (1949).
- 22. J. D. Loudon und N. Shulmann, Soc. 1941, 722.
- 23. O. L. Brady und F. R. Cropper, Soc. 1950, 507.
- 24. R. E. Wright und F. W. Bergstrom, J. Org. Chem. 1, 179 (1936).
- 25. L. CHARDONNENS und Mitarb., Helv. 16, 1295 (1933); 22, 822, 853, 1278, 1471 (1939); 23, 292, 1399 (1940); 28, 221 (1945); 29, 872 (1946); 33, 1175, 1648 (1950).
 - E. Kurth, Dissertation Fribourg 1951.
- 26. R. J. W. LE Fèvre und E. E. Turner, Soc. 1927, 1113.
- 27. A. SKRABAL, Homogenkinetik (Leipzig 1941), S. 11.
- 28. A. H. RHEINLANDER, Soc. 123, 3099 (1923).
- 29. Vgl. L. Horner und K. Scherf, A. 573, 35 (1951).
- 30. B. Eistert, Chemismus und Konstitution (Stuttgart 1948), Bd. 1, S. 32.
- H. Kloosterziel und H. J. Backer, R. 71, 295 (1952).
 F. G. Bordwell und G. D. Cooper, Am. Soc. 74, 1058 (1952).
- 32. E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. El. Ch. 45, 405 (1939) und frühere Arbeiten.
- 33. H. Zwicky, Dissertation Fribourg 1949.
- 34. W. HÜCKEL und H. HAVEKOSS, B. 62, 2041 (1929).
- 35. G. E. K. Branch und M. Calvin, The Theory of Organic Chemistry (New York 1944), S. 418.
 - D. E. PEARSON, J. F. BAXTER und J. C. MARTIN, J. Org. Chem. 17, 1511 (1952).
 - E. Berliner und L. C. Monack, loc. cit.

- 36. G. Schwarzenbach und E. Rudin, Helv. 22, 360 (1939).
- 37. Vgl. S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimmer, A. 579, 87 (1953).
- 38. L. P. HAMMETT, loc. cit.
- 39. J. D. Roberts und E. A. McElhill, Am. Soc. 72, 628 (1950).
 - L. P. HAMMETT, loc. cit.
- 40. F. G. Bordwell und G. D. Cooper, Am. Soc. 74, 1058 (1952).
 - L. P. HAMMETT, loc. cit.
- 41. H. Kloosterziel und H. J. Backer, R. 71, 295 (1952).
 - F. G. BORDWELL und G. D. COOPER, Am. Soc. 74, 1058 (1952).
- 42. J. D. Roberts, R. L. Webb und E. A. McElhill, Am. Soc. 72, 408 (1950).
- 43. Hch. Zollinger, Chimia 7, 89 (1953).
- 44. N. B. CHAPMAN und R. E. PARKER, Soc. 1951, 3301.
 - E. Berliner und L. C. Monack, loc. cit.
 - J. F. Bunnett und Mitarbeiter, loc. cit. 9.
 - C. W. L. BEVAN, Soc. 1953, 655.
 - F. L. J. SIXMA, R. 72, 543 (1953).
- 45. Ch. K. INGOLD, R. 48, 797 (1929).
- 46. R. Adams und C. R. Noller, Organic Syntheses, Col. Vol. I, 103 (1932).
- 47. B. L. ZENITZ und W. H. HARTUNG, J. Org. Chem. 11, 444 (1946).
- 48. H. L. Cone und C. P. Long, Am. Soc. 28, 521 (1906).
- 49. J. BÖESEKEN, R. 30, 137 (1911).
- 50. H. T. CLARKE und R. R. READ, Am. Soc. 46, 1001 (1924).
- 51. M. Gomberg und W. E. Bachmann, Organic Syntheses, Col. Vol. I, 109 (1932).
- J. J. RITTER und F. O. RITTER, Am. Soc. 52, 2817 (1930).
 H. WIELAND, B. 48, 1107 (1915).
- F. Bergmann, J. Weizman und D. Schapiro, J. Org. Chem. 9, 408 (1944).
 H. Meerwein, E. Büchner und K. van Emster, J. pr. [N. F.] 152, 251, 256 (1939).
- 54. J. O. RALLS, Am. Soc. 62, 3485 (1940).
 - E. P. Kohler und H. M. Chadwell, Organic Syntheses, Col. Vol. I, 71 (1932).
- 55. R. E. Lutz und M. R. Lytton, J. Org. Chem. 2, 74 (1937).
- 56. A. E. TSCHITSCHIBABIN, B. 44, 455 (1911).
- 57. A. BISTRZYCKI und J. GYR, B. 37, 659 (1904).
- 58. A. L. Wilds, Organic Reactions, Vol. II, 203 (1944).
- 59. C. W. L. Bevan, Soc. 1951, 2342.
- 60. R. J. W. LE Fèvre, Soc. 1931, 810.