Der Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen

Von A. V. Willi

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern
(Leiter: Prof. Dr. med. G. Schönholzer)

Schluß

C. Die Hammettsche Regel

1. Empirische Grundlagen

An Reaktionen aromatischer Verbindungen zeigen sich sehr deutlich Zusammenhänge zwischen den Wirkungen der gleichen Substituenten auf verschiedene Vorgänge. So sinken die Aziditätskonstanten aromatischer Säuren ausnahmslos in der folgenden Rangordnung der Substituenten: *p*-NO_2, *m*-NO_2, *m*-Cl, *p*-Cl, H, *m*-CH_3, *p*-CH_3, *p*-OCH_3, *p*-NH_2. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um Benzoesäuren, Phenylessigsäuren, Phenole oder Aniliniumionen handelt. Die gleiche Reihenfolge gilt z. B. auch für die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse von Benzoesäureestern und Benzamiden. Die Daten für die saure Hydrolyse von Benzamiden sowie für die Alkylierung von N,N-Dimethylanilinen steigen dagegen in der angegebenen Reihenfolge. Wie Hammett gefunden hat, gelten diese Beziehungen für *meta*- und *para*-Substituenten sogar quantitativ – allerdings mit einer gewissen Streuung. Bei graphischer Darstellung der Werte für log k der betreffenden Reaktionen in Abhängigkeit von $\log(K/K_0)$ für die Azidität substituierter Benzoesäuren werden gerade Linien erhalten (Abb. 2). Es gilt also:

$$\log k = \log k_0 + \varrho \cdot \log(K/K_0) \qquad (9)$$

oder:

$$\log(k/k_0) = \varrho \cdot \sigma \qquad (10a)$$

$$\log(K/K_0) = \varrho \cdot \sigma \qquad (10b)$$

Gleichung (10) ist die allgemein übliche Form der Hammettschen Regel[27]. Darin bedeutet σ ein nur vom Substituenten abhängiger Parameter, während die Konstante ϱ für die betreffende Reaktion und für die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) charakteristisch ist. Die σ-Werte sind nach Gleichung (11) definiert durch die Substituenteneffekte auf die thermodynamische Aziditätskonstante von Benzoesäure in Wasser bei 25°:

$$\sigma \equiv \log(K/K_0)_{\text{Benzoesäuren}} \qquad (11)$$

Diese Definition ist gleichbedeutend mit der Festlegung, daß für die Aziditätskonstanten der substituierten Benzoesäuren unter den erwähnten Bedingungen $\varrho = 1$ betragen soll. Die Gültigkeit von Gleichung (10) wurde im Jahre 1937 von Hammett an 52 verschiedenen Reaktionen aromatischer Verbindungen demonstriert. Dabei handelte es sich teils um Geschwindigkeitskonstanten, teils um Gleichgewichtskonstanten. 16 Jahre später führte Jaffé[31] eine Neuuntersuchung der Hammettschen Regel durch, in der er 204 Reaktionen als Bei-

[31] H. H. Jaffé, *Chem. Rev. 53* (1953) 191. Dort weitere Referenzen.

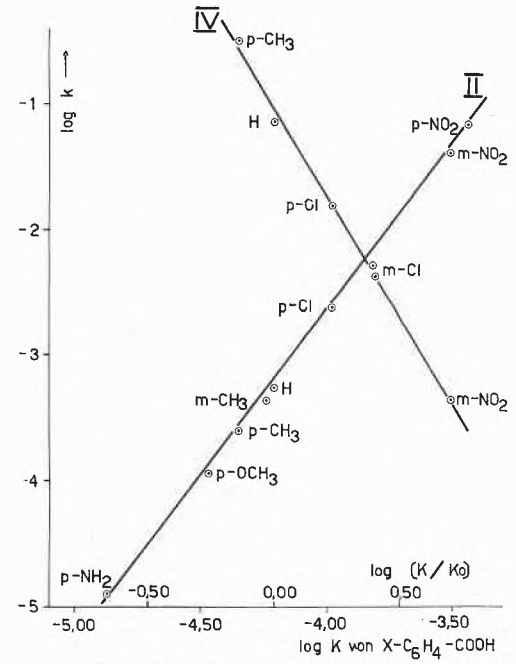


Abb. 2. HAMMETT-Beziehung

II: Basische Hydrolyse substituierter Benzoesäureäthylester in 85prozentigem Äthanol, 25°

IV: Benzoylierung substituierter Aniline in Benzol, 25°

spiele erwähnte – unter Weglassung aller Meßreihen mit Daten für weniger als vier verschiedene Substituenten. Ferner konnte die HAMMETT-Beziehung auch auf experimentelle Daten ganz anderer Art angewandt werden, nämlich auf Substituentenwirkungen auf Infrarotabsorptionsfrequenzen, Absorptionslinien der magnetischen Kernresonanz und polarographische Halbwellenpotentiale[31].

In allen Beispielen zeigt sich eine mehr oder weniger starke Streuung der Punkte um die Regressionslinie. So wird zur Bestimmung der ϱ-Werte die Methode der kleinsten Quadrate angewandt.

Zur Ermittlung neuer σ-Werte hat man bisher an verschiedenen Reaktionen mit bekannten ϱ-Werten für den betreffenden Substituenten $\log(k/k_0)$ bestimmt und dann aus den nach Division durch ϱ erhaltenen Zahlen das Mittel gebildet. Die so gewonnenen Resultate hingen manchmal stark davon ab, welche Reaktionen dann zufällig gerade gemessen worden waren. Daher ist man neuerdings wieder dazu übergegangen, sich streng an die ursprüngliche Definition der σ-Werte (Gleichung 11) zu halten[32] und diese allein aus den Aziditätskonstanten der Benzoesäuren abzuleiten – wenigstens so weit das möglich ist.

Bei Reaktionen an Phenolen, Anilinen und Sulfoniliden weichen die experimentellen Daten für mesomeriefähige Elektronenakzeptorsubstituenten (p-NO_2 u.a.) stark von Gleichung (10) ab. Die HAMMETTsche Regel bleibt jedoch erhalten, wenn man für jeden der betreffenden Substituenten einen anderen viel höheren σ-Wert einführt[27, 31], z.B. $+1{,}27$ statt $+0{,}778$ für p-NO_2. Dieser mit σ^- bezeichnete Wert ist nur auf die erwähnten Reaktionen an mesomeriefähigen Elektronendonorgruppen anzuwenden, während für alle anderen Reaktionen an Seitenketten (d.h. nicht direkt am Benzolring) das normale σ gilt. Die entsprechende Duplizität der σ-Werte besteht offenbar auch für mesomeriefähige Substituenten mit Elektronendonoreigenschaften. So findet man für p-NH_2 und p-$N(CH_3)_2$ an Reaktionen von Anilinen, Sulfonaniliden und Phenolen viel schwächer negative Substituentenkonstanten[14, 33–36] als an Reaktionen von Carbonsäurederivaten (Esterhydrolyse u.a.).

Weitere Abweichungen von der HAMMETTschen Regel in ihrer ursprünglichen Form zeigen sich bei Reaktionen, die über Zwischenstufen mit positiven Ladungen (bzw. Oktettlücken) auf direkt an den aromatischen Ring gebundenen Atomen verlaufen, z.B. bei der Solvolyse von Arylmethylhalogeniden, der aromatischen Nitrierung und Halogenierung (Angriff von NO_2^+ oder Hal^+) sowie bei der Decarboxylierung nach dem S_E2-Mechanismus (Angriff von H^+). Alle diese Reaktionen werden durch Elektronendonorsubstituenten beschleunigt, die von der *para*-Stellung aus viel stärker wirken als auf Grund ihrer σ-Werte zu erwarten. Aus den Solvolysegeschwindigkeiten von substituierten Phenyldimethylcarbinylchloriden haben BROWN und OKAMOTO[37] für eine Reihe von *para*-Substituenten die sogenannten σ^+-Werte ermittelt, nachdem ϱ mit Hilfe der Daten für die *meta*-Substituenten festgelegt worden war. Die σ^+-Werte sind in allen Fällen stärker negativ oder schwächer positiv als die entsprechenden σ-Werte, sofern es sich nicht um Substituenten mit Mesomerie-Elektronenakzeptoreigenschaften (NO_2) handelt (Tabelle 7). Die Geschwindigkeiten von aromatischen Substitutionsreaktionen und von Solvolysereaktionen der Arylmethylhalogenide folgen der HAMMETTschen Regel bedeutend besser bei Anwendung von σ^+.

Tab. 7. Substituentenkonstanten

	meta	*para*			
	σ	σ^-	σ	σ^+	σ'
NO_2	+0,710	+1,270	+0,778	+0,790	
CN	+0,56	+1,000	+0,660	+0,659	+0,579
$COOC_2H_5$..	+0,37	+0,678	+0,45	+0,482	+0,297
J	+0,352		+0,276	+0,135	
Br	+0,391		+0,232	+0,150	+0,454
Cl	+0,373		+0,227	+0,114	
F	+0,337		+0,062	−0,073	
CH_3.....	−0,069		−0,170	−0,311	
$C(CH_3)_3$ ...	−0,10		−0,197	−0,256	
OCH_3	+0,115		−0,268	−0,778	
OH	+0,121		−0,37	−0,92	+0,283
NH_2	−0,161	−0,426	−0,660	−1,3	
	(−0,02)				
$N(CH_3)_2$...		−0,2	−0,83	−1,7	

[32] D.H.McDANIEL und H.C.BROWN, *J. Org. Chem. 23* (1958) 420.

[33] A.V.WILLI und W.MEIER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 318.

[34] Ref. 27b, S. 188.

[35] S.HÜNIG, H.LEHMANN und G.GRIMMER, *Liebigs Ann. Chem. 579* (1953) 87.

[36] F.G.BORDWELL und P.J.BOUTAN, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 854.

[37] Y.OKAMOTO und H.C.BROWN, *J. Org. Chem. 22* (1957) 485. H.C.BROWN und Y.OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1913, *80* (1958) 4979.

2. *Theoretische Deutung*

Die einfache mathematische Form und der weite Gültigkeitsbereich der HAMMETTschen Regel läßt die Vermutung entstehen, daß diese im wesentlichen auf die Feldeffekte der Substituenten zurückzuführen ist – abgesehen von den Fällen, auf die σ^- oder σ^+ Anwendung findet[3]. HAMMETT selber hat die Auffassung vertreten, daß daneben auch induktive und mesomere Effekte eine wichtige Rolle spielen. Jedoch hat er auch die Konsequenzen der elektrostatischen Deutung eingehend behandelt. Es ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (2), (3) und (10):

$$-2{,}3\,RT\,\varrho\sigma = \frac{e\cdot\mu\cdot\cos\vartheta}{r^2\cdot D_e}\,N_L \qquad (12)$$

Da die Eigenschaften des Substituenten (Betrag und Orientierung des Dipols) im σ-Wert und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen im ϱ-Wert enthalten sein sollen, kann man folgendermaßen schreiben:

$$\sigma = a\cdot\mu\cdot\cos\vartheta \qquad (13)$$

$$\varrho = \frac{-N_L\cdot e}{2{,}3\,R\cdot T\cdot a\cdot r^2\cdot D_e} \qquad (14)$$

Wie es Gleichung (14) fordert, sind alle ϱ-Werte mehr oder weniger stark von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig. HAMMETT[27] hat ferner gefunden, daß die ϱ-Werte für die alkalische Hydrolyse der Benzoesäureester und der Zimtsäureester den Quadraten der Abstände vom *para*-Substituenten zum Carbonyl-C-Atom umgekehrt proportional sind, d. h.:

$$\varrho_B : \varrho_Z = r^2{}_Z : r^2{}_B$$

Diese Beziehung ist keineswegs allgemeingültig, doch es besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen der Größenordnung des ϱ-Wertes und der Entfernung der reagierenden Gruppe vom aromatischen Ring (Tabelle 8).

Die Zimtsäureester sind deshalb zum Vergleich herangezogen worden, weil die Seitenkette durch die Doppelbindung eine gewisse Starrheit erhalten hat, so daß der geometrische Abstand vom Substituenten zur reagierenden Gruppe besser definiert ist. Andererseits weist JAFFÉ[31] darauf hin, daß gerade durch die ungesättigte Seitenkette innere Effekte besser fortgepflanzt werden.

Was die Temperaturabhängigkeit von ϱ anbetrifft, so ist eine Proportionalität zu $1/T$ vor allem dann zu erwarten, wenn die Substituenteneinflüsse keine Feldeffekte sind. Ein solcher linearer Zusammenhang besteht nach JAFFÉ[31] für eine ganze Reihe von Reaktionskonstanten. Wenn Feldeffekte im Spiele sind, dann ist zu berücksichtigen, daß auch die Dielektrizitätskonstante sich mit der Temperatur ändert. An der Azidität der Benzoesäuren ist der Einfluß des Temperaturkoeffizienten von D auf die Temperaturabhängigkeit des Substituenteneffektes nachgewiesen[27]. (Es gilt Gleichung 7 mit $B_X \approx 0$ und mit einem Faktor α, der dem theoretischen Wert $[dln\ D/dT]^{-1} \approx -200$ sehr nahekommt. Das ist nur bei Gültigkeit von Gleichung 4 bzw. Gleichung 12 möglich.)

Verfeinerte Berechnungen von Substituentenwirkungen auf elektrostatischem Wege sind nach den Methoden von KIRKWOOD und WESTHEIMER[38] sowie von SARMOUSAKIS[39] durchführbar. Die organische Molekel in der Lösung wird dabei durch ein Ellipsoid mit der inneren Dielektrizitätskonstante D_i angenähert, das sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante D befindet. Der Substituentendipol steht auf der Oberfläche des Ellipsoids. Bei den pK-Werten der Benzoesäuren und Bicyclo-octancarbonsäuren erhält man mit $D_i = 2$ größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Substituenteneffekten.

Trotzdem sprechen eine Reihe von Beobachtungen dafür, daß am Zustandekommen der HAMMETT-Beziehung der Feldeffekt nicht allein beteiligt ist. So nimmt ϱ für die Aziditätsgleichgewichte aromatischer Säuren in Wasser in der folgenden Rangordnung stark zu: Benzolsulfonanilide[40], Phenole, Aniliniumionen, N,N-Dimethylaniliniumionen (Tabelle 8). Dabei steigt ϱ von 1,7 auf 3,5, obgleich der Abstand vom aromatischen Ring (bzw. vom Substituenten) zum sauren Proton in allen vier Beispielen praktisch der gleiche ist. Die mesomeren und induktiven Effekte müssen also in den Dimethylaniliniumionen ziemlich stark sein.

Tab. 8. ϱ-Werte für Aziditätskonstanten in Wasser

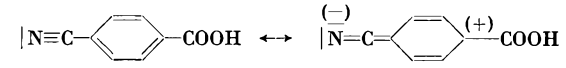
Säure	Temp.	ϱ
Pyridiniumion[31]	25°	5,71
Benzolsulfonanilid *[40]	20°	1,74
Phenol[12]	25°	2,11
Aniliniumion[13]	25°	2,77
N,N-Dimethylaniliniumion[14]	20°	3,54
Benzylammoniumion[31]	25°	0,72
Benzoesäure	25°	1,00
Benzolsulfonamid[40]	20°	1,06
Phenylessigsäure[31]	25°	0,49
β-Phenylpropionsäure[31]	25°	0,21
Zimtsäure[31]	25°	0,47

* substituiert am Anilinring

Ferner ergeben sich wichtige Schlußfolgerungen aus dem Vergleich der Substituenteneffekte in den Bicyclo-[2,2,2]-octancarbonsäuren und in den Benzoesäuren[10]. Im Bicyclooctancarbonsäuresystem besteht auch eine HAMMETT-Beziehung zwischen den Daten für die Azidität und den entsprechenden Daten für die Esterhydrolyse. Dort können nur Feldeffekte vorkommen, denn es ist kaum anzunehmen, daß induktive Effekte noch über eine Kette von 6 Atomen mit Einfachbindungen fortgepflanzt werden. Wenn man den ϱ-Wert für die Azidität der 4-substituierten 1-Carbonsäuren dem ϱ-Wert

[38] J. G. KIRKWOOD und F. H. WESTHEIMER, *J. Chem. Physics 6* (1938) 506, 513.
[39] J. N. SARMOUSAKIS, *J. Chem. Physics 12* (1944) 277.
[40] A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 46.

für die Azidität der Benzoesäuren im gleichen Lösungsmittel gleichsetzt, dann lassen sich für die Substituenten in der 4-Stellung der Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäure sogenannte σ'-Werte ermitteln. Da sich der Durchmesser des Bicyclooctansystems von demjenigen des Benzolringes nicht wesentlich unterscheidet, müßte $\sigma' \approx \sigma(para)$ sein, sofern auch im aromatischen System nur Feldeffekte wirksam sind. Auf Grund der Daten in Tabelle 7 liegen zwar σ' und $\sigma(para)$ meist in der gleichen Größenordnung, doch es besteht in keinem einzigen Fall auch nur annähernde Gleichheit. Die größte Abweichung tritt bei OH auf. Im aliphatischen System ist nur der azidifizierende Feldeffekt dieses Substituenten wirksam, während in der substituierten Benzoesäure ein nichtanteiliges Elektronenpaar von *p*-OH zusätzlich einen basifizierenden mesomeren Effekt erzeugt, der das Vorzeichen des Gesamteffektes umkehrt. Für $COOC_2H_5$ und CN ist dagegen $\sigma(para) > \sigma'$. Diese Substituenten üben offenbar als Elektronenakzeptoren mesomere Effekte aus, die auf dem C-Atom 1 des Benzolringes eine partielle positive Ladung erzeugen. Von dieser gehen dann sekundäre Feldeffekte und induktive Effekte aus, die zu einer weiteren Aziditätserhöhung führen.



Weiterhin gehen in den Benzoesäuren von den Substituenten möglicherweise auch (induktive) Ketteneffekte aus.

JAFFÉ[41] hat wellenmechanische Berechnungen von Substituentenwirkungen ausgeführt, die durch das Elektronensystem eines Benzolringes fortgepflanzt werden. Mit Hilfe einer Molekülbahnmethode erhielt er Werte für die Änderungen der Elektronendichte am C-Atom 1 des Ringes, die sich als proportional zu den σ-Werten von Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung erwiesen.

Einen anderen Weg schlug SIXMA[42] ein, der für verschiedene π-Elektronensysteme (bestehend aus Benzolring + reagierender Gruppe) die Lokalisationsenergien zur Bildung bestimmter Übergangszustände berechnete. Durch Störungsrechnungen ermittelte er die Änderungen der Energie der π-Elektronensysteme im Anfangs- und im Übergangszustand unter dem Einfluß der Dipolfelder der Substituenten. Für Substituenten, die keine wesentlichen mesomeren Effekte ausüben, waren die berechneten Änderungen der Lokalisationsenergien den experimentellen σ-Werten proportional.

Nach dem Modell von JAFFÉ sind die Änderungen der Elektronendichte unter dem Einfluß der Substituenten bereits in der Molekel vorhanden, bevor der Übergangszustand gebildet wird. Sie pflanzen sich vom C-Atom 1 auf die reaktionsfähige Seitenkette fort. Eine experimentelle Prüfung dieser Vorstellung ist durch die Messung von physikalischen Größen möglich, die von der Elektronendichte an einem bestimmten Atom des Systems beeinflußbar sind. Die Verschiebungen der Linien der magnetischen Kernresonanz von ^{19}F in substituierten Fluorbenzolen sind tatsächlich den σ-Werten annähernd proportional[43]. Die Linienverschiebungen der magnetischen Protonenresonanz in substituierten Benzolen gehen dagegen weder den σ-Werten noch den σ^+-Werten parallel[44]. Daraus ergeben sich die beiden Folgerungen:

a) Die durch einen Substituenten erzeugten Änderungen der Elektronendichte hängen bisweilen von der Natur der an das C-Atom 1 gebundenen Gruppe ab.
b) Für die chemische Reaktionsfähigkeit ist auch der Einfluß des Substituenten auf die potentielle Energie des Übergangszustandes von wesentlicher Bedeutung. Die Elektronendonor- oder -akzeptoreigenschaften des Substituenten kommen also häufig erst unter der Einwirkung des angreifenden Reagens voll zur Geltung. Gerade solche «Polarisierbarkeitseffekte»[16] können für das Zustandekommen der HAMMETT-Beziehung wichtig sein.

Somit setzt sich der Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität aromatischer Verbindungen zusammen aus Feldeffekten und aus inneren (induktiven und mesomeren) Effekten, von denen die letzteren sowohl als «Polarisationseffekte»[16] schon vor der Reaktion in der Molekel vorhanden sein als auch erst bei Bildung des Übergangszustandes als «Polarisierbarkeitseffekte» auftreten können. Wenn trotzdem so eine einfache Beziehung wie die HAMMETTsche Regel gültig ist, so weist das darauf hin, daß an der Wirkung des gleichen Substituenten auf verschiedene Reaktionen die Anteile der einzelnen Effekte immer ungefähr in dem gleichen Verhältnis zueinander stehen.

3. Grenzen der Gültigkeit der HAMMETT*schen Regel*

Die HAMMETT-Beziehung versagt für *ortho*-Substituenten. Das ist meist auf Einflüsse auf die Aktivierungsentropie zurückzuführen ($\Delta\Delta S^{\ddagger} \neq 0$), die die größenordnungsmäßige Übereinstimmung von $\Delta\Delta F^{\ddagger}$ und $\Delta\Delta E$ verunmöglichen[27]. Diese Wirkungen auf die Entropie sind durch Störungen der geometrischen Konfiguration oder der Solvatation des Übergangszustandes unter dem sterischen Einfluß des *ortho*-Substituenten zu deuten. Dabei verändert dieser gewöhnlich auch noch die potentielle Energie des Übergangszustandes durch sterische Spannung *(steric strain)* bei Annäherung des Reaktionspartners, durch sterische Hinderung der Mesomerie der funktionellen Gruppe am Benzolring oder durch den Einfluß auf die Solvatationsenergie[45].

Selbst wenn $\Delta\Delta S^{\ddagger} = 0$ ist, kann bisweilen die HAMMETT-Beziehung deshalb nicht zustandekommen, weil das Verhältnis Feldeffekt : induktiver Effekt : mesomerer Effekt sich von Reaktion zu Reaktion stark ändert. So wird der bei *ortho*-Substituenten sehr bedeutende induktive Effekt mit wach-

[41] H. H. JAFFÉ, *J. Chem. Physics 20* (1952) 279, 778, 1554, *21* (1953) 415.
[42] F. L. J. SIXMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72* (1953) 673.
[43] H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL, B. R. MCGARVEY und L. H. MEYER, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 4809.
[44] P. L. CORIO und B. P. DAILEY, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3043.
[45] D. H. MCDANIEL und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3756.

sender Entfernung der reagierenden Gruppe (Verlängerung der Seitenkette) viel stärker abklingen als der Feldeffekt. Andererseits ist der Feldeffekt stark von der Orientierung des Dipols abhängig. Umkehrung seines Vorzeichens tritt bei *o*-substituierten Benzoesäuren ein, jedoch nicht bei *o*-substituierten Pyridiniumionen, wie Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen[21].

In der Zersetzungsreaktion erster Ordnung von Phenyldiazoniumionen[46] versagt die HAMMETTsche Regel auch für die *meta*- und *para*-Substituenten. Das ist gerade eines der wenigen Beispiele, in dem für ein aromatisches System weder $\Delta\Delta S^{\ddagger} = 0$ noch $\Delta\Delta H^{\ddagger} = \beta \cdot \Delta\Delta S^{\ddagger}$ gilt.

Schließlich treten dann Abweichungen von der HAMMETT-Beziehung auf, wenn die experimentelle Geschwindigkeitskonstante einer mehrstufigen Reaktion in komplizierter Weise von den Konstanten für die einzelnen Stufen abhängt, z. B.:

$$k = k_1 k_2/(k_{-1} + k_2)^{47,48}.$$

4. *Die σ-Werte*

Die HAMMETT-Beziehung reduziert das Problem der Substituentenwirkungen auf viele verschiedene Reaktionen auf das Problem der σ-Werte. Eine qualitative Behandlung der Beteiligung der verschiedenen Effekte an den Gesamtwirkungen der wichtigsten Substituenten ist durchführbar und wird im folgenden gegeben.

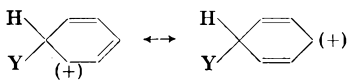
F, Cl, Br, J: Die Substituenten haben Dipolmomente mit den positiven Enden am aromatischen Ring, der Feldeffekt und der induktive Effekt werden also zu positiven σ führen. Der Vergleich von *σ(para)* mit *σ(meta)* sowie mit σ′ von 4-Br weist deutlich auf das Vorhandensein eines zusätzlichen, aus der *para*-Stellung wirkenden, aziditätsschwächenden Effektes hin [$\sigma(para) < \sigma' \sim \sigma(meta)$]. Dieser kommt bei Angriff von elektrophilen Reagenzien noch stärker zum Ausdruck, da $\sigma^+(para) < \sigma(para)$, und zwar am stärksten bei *p*-F, wo sogar das Vorzeichen von σ^+ negativ geworden ist. Wie bei NH_2 und OR handelt es sich hier offenbar auch um einen mesomeren Effekt, der die nichtanteiligen Elektronenpaare der Halogenatome zum Benzolring hin verschiebt[16,49]. Es ist hauptsächlich ein Polarisierbarkeitseffekt, denn die Protonenresonanzlinie des Benzols zeigt unter der Wirkung von Cl oder Br als Substituent keine Verschiebung[44].

OH und OR: Hier sind die *σ(meta)* positiv und die *σ(para)* bzw. $\sigma^+(para)$ negativ. Die naheliegende Erklärung dafür ist gegeben durch das Gegeneinanderwirken von positiven Feldeffekten und elektronenanziehenden induktiven Effekten einerseits und elektronenabstoßenden mesomeren Effekten andererseits[16]. Von der *para*-Stellung aus haben die letzteren die Oberhand.

NH_2, NHR und NR_2: Diese Gruppen gehören zu den wenigen, die als aromatische Substituenten Dipolmomente mit dem negativen Pol am Ring-C-Atom besitzen. Da ferner auch nichtanteilige Elektronenpaare vorhanden sind, wirken der Feldeffekt, der induktive Effekt und der mesomere Effekt in der gleichen Richtung. Der basifizierende Einfluß ist aus der *para*-Stellung am stärksten, weil von dort aus der mesomere Effekt voll in Erscheinung tritt. Nach PRICE und LINCOLN[50] sind die mesomeren Effekte auch an den negativen σ für *m*-NH_2 und *m*-$N(CH_3)_2$ beteiligt, indem sie die Elektronendichte an den *ortho*- und *para*-ständigen C-Atomen erhöhen, die diese Einwirkungen in Form von sekundären Feldeffekten oder induktiven Effekten zur reagierenden Gruppe weiterleiten. Wenn die funktionelle Gruppe ebenfalls nichtanteilige Elektronenpaare besitzt, dann wird offensichtlich der mesomere Effekt der Substituenten NH_2 und $N(CH_3)_2$ unterdrückt. So beeinflussen diese Substituenten die *pK*-Werte von Anilinen, Phenolen und Benzolsulfonaniliden aus der *meta*-Stellung nur sehr wenig und aus der *para*-Stellung mit den viel schwächer negativen σ^--Werten[14,33-36]. Andererseits kommen bei aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktionen starke mesomere Polarisierbarkeitseffekte zur Geltung, so daß *p*-NH_2 und *p*-$N(CH_3)_2$ die negativsten σ^+-Werte aufweisen, die heute bekannt sind.

CH_3 und Alkyl: Eine theoretische Deutung der Wirkungen der Alkylsubstituenten läßt sich heute noch nicht mit vollkommener Sicherheit geben. Die aromatisch gebundene CH_3-Gruppe besitzt ein schwaches Dipolmoment mit dem negativen Pol am Benzolring. So sind ziemlich kleine negative Feldeffekte und elektronenabstoßende induktive Effekte zu erwarten. Die letzteren treten bei der magnetischen Protonenresonanz des Toluols in Erscheinung und beeinflussen die *o*-, *m*- und *p*-Stellungen gleich stark[44]. Eine mögliche Erklärung dafür, daß $\sigma(p\text{-}CH_3)$ negativer als $\sigma(m\text{-}CH_3)$ ist, wäre die bessere Übertragung des Feldeffektes von der *para*-Stellung aus, da dort der Dipol günstiger orientiert ist und die Feldlinien größtenteils durch die organische Molekel mit der kleinen Dielektrizitätskonstante fortgepflanzt werden. Es läßt sich jedoch nicht beweisen, daß das wirklich so ist. Ferner liegt damit noch keine Deutung für das noch stärker negative $\sigma^+(p\text{-}CH_3)$ vor. Am σ^+-Wert muß ein starker Elektronendonor-Polarisierbarkeitseffekt beteiligt sein, der vielleicht in schwächerem Maße schon in *σ(para)* vorhanden ist. Heute wird von vielen Autoren angenommen, daß dieser durch Hyperkonjugation zustandekommt. Da jedoch σ^+ für *t*-Butyl beinahe ebenso stark negativ ist wie für Methyl, gelangt man zu dem wenig befriedigenden Resultat, daß die C–C-Hyperkonjugation fast ebenso bedeutend sein müßte wie die C–H-Hyperkonjugation[51].

Eine andere Deutung wird von PRICE[52] gegeben. Danach werden durch Mesomerie sowohl im Arylmethylkation als auch in der Zwischenstufe der S_E2-Reaktion partielle positive Ladungen auf den C-Atomen in *ortho*- und *para*-Stellung erzeugt. Die Strukturen der Übergangszustände liegen denjenigen der



betreffenden Zwischenstufen sehr nahe. Ihre Bildung ist erleichtert, wenn ein *para*- oder *ortho*-Substituent durch seinen induktiven Polarisierbarkeitseffekt als Elektronendonor die positive Partialladung auf dem benachbarten C-Atom des Ringes teilweise neutralisieren kann. Ein *meta*-Substituent wird dagegen nur wenig Einfluß haben.

NH_3^+ bzw. NR_3^+: Bei diesen Substituenten mit einer positiven Ionenladung herrscht der Feldeffekt vor, daneben tritt vermutlich auch ein elektronenanziehender induktiver Effekt auf. Beide Wirkungen sind in der *meta*-Stellung größer als in der *para*-Stellung. Trotzdem sind NH_3^+ und NR_3^+ in elektrophilen Substitutionsreaktionen *meta*-dirigierend[16], sie erschweren also den Angriff auf die *para*-Position in stärkerem Maße. Es gilt also: $\sigma^+(para) > \sigma(meta) > \sigma(para)$. ROBERTS *et al.*[8] geben dafür folgende Erklärung: Die potentielle Energie der Zwischenstufe der S_E2-Reaktion wird aus elektrostatischen Gründen viel höher sein, wenn der Substituent mit der ganzen

[46] DE LOS DE TAR und A. R. BALLENTINE, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3916.

[47] D. S. NOYCE, A. T. BOTTINI und S. G. SMITH, *J. Org. Chem. 23* (1958) 752.

[48] A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1193.

[49] L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1948.

[50] C. C. PRICE und D. C. LINCOLN, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5838.

[51] H. C. BROWN, J. D. BRADY, M. GRAYSON und W. H. BONNER, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 1897.

[52] C. C. PRICE, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5833.

positiven Ladung direkt an ein C-Atom mit positiver Partialladung in *ortho-* oder *para*-Stellung gebunden ist. Die Feldwirkung aus der *meta*-Stellung ist viel schwächer, weil dann die positiven Ladungen durch ein dazwischenliegendes C-Atom getrennt sind.

NO_2, COOR, CN, COR u. a.: Alle diese Gruppen sind Dipole, deren positive Enden zum aromatischen Ring hin gerichtet sind. Ferner haben sie die Fähigkeit, mittels ihrer mesomeren Effekte Elektronen anzuziehen. $\sigma(para)$ ist deshalb größer als $\sigma(meta)$, weil die Mesomerie das *para*-ständige Ring-C-Atom beeinflußt, das dann den Elektronenzug durch einen sekundären Effekt auf die reagierende Seitenkette überträgt. In ähnlicher Weise – allerdings in schwächerem Maße – kann der mesomere Effekt von der *meta*-Stellung aus auf die reagierende Gruppe einwirken[1,53]. Da $\sigma^+(para) \approx \sigma(para) > \sigma(meta)$, sind die genannten Substituenten in elektrophilen Substitutionsreaktionen (negative ϱ-Werte) *meta*-dirigierend.

Wenn die funktionelle Gruppe ein Elektronenpaar zum aromatischen Ring hin verschieben kann, dann ist der mesomere Effekt dieser Substituenten besonders stark [$\sigma^-(para) > \sigma(para)$].

Auf Grund aller dieser qualitativen Betrachtungen lassen sich einige Aussagen darüber machen, in welcher Weise die verschiedenen Arten der Substituentenwirkungen von der chemischen Natur der betreffenden Atomgruppen abhängig sind. Bei Vergleich der $\sigma(meta)$-Werte erkennt man, daß für die Feldeffekte und induktiven Effekte die Rangordnung besteht, die der PAULINGschen «Elektronegativität»[49] der Zentralatome der Substituenten entspricht, nämlich:

$$F > OH > NH_2 > CH_3$$

In dieser Reihenfolge sinkt die positive Kernladung und damit die elektronenanziehende Wirkung. Dabei liegt der Einfluß von NH_2 auf das aromatische System in der Nähe von Null (bei Unterdrückung der Mesomerie), während derjenige von CH_3 ein negatives Vorzeichen besitzt (Elektronenabstoßung). Das entspricht der höheren Elektronegativität des aromatischen C gegenüber dem aliphatischen, die nach MULLIKEN[54] durch den höheren *s*-Charakter der Bindungselektronen (sp^2 statt sp^3) bedingt ist. Da die Valenzelektronen um so stärker vom Kern angezogen werden, je kleiner die Elektronenhülle ist, besteht ferner die Rangordnung[49]:

$$F > Cl > Br > J$$

Diese geht aus den σ-Werten nicht so deutlich hervor, weil offenbar überlagerte mesomere Effekte hineinspielen.

Atomgruppen, die infolge ihres mesomeren Effektes Elektronen anziehen, haben alle ungesättigten Charakter. Eine theoretische Diskussion ihrer Wirkungen ist von INGOLD[16] durchgeführt worden.

Die Rangordnung der Substituenten mit nichtanteiligen Elektronenpaaren nach der Stärke ihrer elektronenabstoßenden Wirkung geht am deutlichsten aus den Differenzen $\sigma^+(para) - \sigma(meta)$ hervor:

$$NH_2 > OH > F > Cl > Br > J$$

Das Absinken von NH_2 bis F ist auf die zunehmende Elektronegativität zurückzuführen[16]. Innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems kommen andere Einflüsse zur Geltung. So wird eine Doppelbindung dann am leichtesten gebildet, wenn die *p*-Elektronenbahnen der beteiligten Atome am besten aufeinanderpassen, d.h. wenn die Elektronenhüllen ungefähr gleich groß sind. Auf diese Weise erklärt REMICK[55] die vom F zum J fallende Tendenz für die mesomere Elektronenverschiebung auf ein C-Atom zu.

D. Versuche der quantitativen Zerlegung der Substituentenwirkungen in Beiträge der einzelnen Effekte

TAFT hat eine Zerlegung der experimentellen σ-Werte in je einen aus der Summe von Feldeffekt und induktivem Effekt bestehenden Parameter σ_I und einen den mesomeren Effekt enthaltenden Parameter σ_R durchgeführt[53]. Die σ_I-Werte sind aus Substituentenwirkungen auf aliphatische Reaktionen an Verbindungen des Typs $X—CH_2—R$ abgeleitet. Dabei ist die Skala so angepaßt, daß die σ_I-Werte für OH, Br, $COOC_2H_5$ und CN mit den auf das Bicyclooctansystem anzuwendenden σ'-Werten[10] identisch werden. Infolgedessen sind alle σ_I auf Benzolderivate direkt übertragbar. TAFT nimmt an, daß die *meta-* und die *para*-Stellung durch den Feldeffekt und den induktiven Effekt zusammen gleich stark beeinflußt werden. Der Resonanzparameter ergibt sich dann aus:

$$\sigma(para) - \sigma_I = \sigma_R \qquad (15)$$

Weiterhin findet man für die meisten Substituenten:

$$\sigma(meta) - \sigma_I \approx {}^1/_3\,\sigma_R \qquad (16)$$

Durch Kombination von (15) und (16) mit der HAMMETT-Beziehung erhält man:

$${}^3/_2[\log(k_m/k_0) - {}^1/_3 \log(k_p/k_0)] = \varrho\,\sigma_I \qquad (17)$$

Die linke Seite von Gleichung (17) stellt den Beitrag des Feldeffektes und des induktiven Effektes zum gesamten experimentellen Substituenteneffekt dar. Der Beitrag des mesomeren Effektes ist eliminiert. Für Substituenten mit σ^- oder σ^+ ergeben sich aus (15) σ_R^-- oder σ_R^+-Werte. Gleichung (16) ist dann durch:

$$\sigma(meta) - \sigma_I = {}^1/_{10}\,\sigma_R^- \quad (\text{bzw. } {}^1/_{10}\,\sigma_R^+)$$

zu ersetzen, und an (17) sind die entsprechenden Änderungen anzubringen. Gleichung (17) ermöglicht eine Korrelation von Reaktivitätsdaten aromatischer Verbindungen zu den «induktiven» Parametern σ_I. Die Gültigkeit dieser linearen Beziehung konnte bisher an zwanzig verschiedenen Reaktionen demonstriert werden.

Bei Anwendung der TAFTschen Parameter ist zu beachten, daß σ_I neben dem Feldeffekt den induktiven

[53] R.W.TAFT jr. und I.C.LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2436.

[54] R.S.MULLIKEN, *J. Chim. Physique 46* (1949) 497. *J. Chem. Physics 2* (1934) 782, *3* (1935) 573.

[55] A.E.REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, Wiley, New York 1943.

Effekt nur soweit enthält, als dieser durch Einfachbindungen fortgepflanzt wird[53]. Der Beitrag des induktiven Effektes eines Substituenten, der mit Hilfe eines sekundären mesomeren Effektes durch den Benzolring weitergeleitet wird, gelangt in den σ_R-Wert.

In einem anderen Versuch zur Abtrennung der Feldeffekte von den inneren Effekten[56] werden frühere Ideen von WYNNE-JONES[5] und von MINNICK und KILPATRICK[4] wiederaufgenommen. Mit Hilfe von Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich die Abhängigkeit von $\log(K/K_0)$ von $1/D$ untersuchen. Die Änderung des gesamten Substituenteneffektes wird dabei der Änderung des Feldeffektes als Funktion der Dielektrizitätskonstante gleichgesetzt (Gleichung 4). Auf $1/D = 0$ extrapolierte Werte für $\log(K/K_0)$ dürfen jedoch nicht mit den inneren Effekten identifiziert werden. $1/D = 0$ ist nicht gleichbedeutend mit $1/D_e = 0$, da ja der Feldeffekt auch durch die organische Molekel mit der Dielektrizitätskonstante D_i weitergeleitet wird. Eine quantitative Abtrennung des Feldeffektes ist also auf diese Weise nicht möglich.

Trotzdem läßt sich zeigen, daß in den Wirkungen der Substituenten p-COO^- und m-COO^- auf die Azidität von Phenol sowohl basifizierende Feldeffekte als auch starke azidifizierende innere (mesomere) Effekte vorhanden sind.

Weiterhin liefert die Änderung von $\log(K/K_0)$ beim Übergang von einem bestimmten Lösungsmittel zu einem anderen ein brauchbares *relatives* Maß für den Feldeffekt. Mit dessen Hilfe läßt sich feststellen, daß nicht nur die Gesamtwirkungen, sondern auch die Feldeffekte der Substituenten m-Cl, p-Cl, m-NO_2 und p-NO_2 in den Anilinen stärker als in den Phenolen und in den N,N-Dimethylanilinen stärker als in den Anilinen sind. Da in den Abständen der Dipole von den sauren Protonen keine Unterschiede bestehen, müssen zumindest in den Anilinen und Dimethylanilinen neben den primären noch sekundäre Feldeffekte vorhanden sein. Diese sind auf die Anwesenheit der Wechselwirkungsdipolmomente zurückzuführen, die im Benzolring durch die kombinierte Wirkung von Elektronendonor- und Akzeptorgruppen erzeugt werden. Auch der induktive Effekt der Halogene kann in den Anilinen und Dimethylanilinen eine zusätzliche Elektronenverschiebung hervorrufen, und zwar auch von der *meta*-Stellung aus. (Die Inkremente der Dipolmomente sind meßbar[18].) Der induktive Effekt von Hal wirkt dabei zunächst auf das benachbarte C-Atom und wird von dort aus über einen sekundären mesomeren Effekt auf das N-Atom weitergeleitet und beeinflußt dessen Basizität. Außerdem kommt der erwähnte sekundäre Feldeffekt des polarisierten aromatischen Systems zum Ausdruck.

Damit liefern diese Resultate weitere Evidenz für das Vorhandensein innerer induktiver Effekte. Diese werden allerdings nur dann über längere Atomketten weitergeleitet, wenn sie in Wechselwirkung mit starken mesomeren Effekten treten können.

[56] A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2032.