

# Über die Wirkung von Substituenten auf die Eigenschaften funktioneller und chromophorer Gruppen

---

Von der  
Technischen Hochschule Danzig  
zur Erlangung  
der Würde eines Doctor rerum technicarum  
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Herta Lührmann

aus Köln

---

Referent: Prof. Dr. E. Hertel  
Korreferent: Prof. Dr. W. Klemm

Tag der Promotion: 5. 9. 1939

11 38630

D 86



Die Arbeit erschien in der „Zeitschrift für Elektrochemie“  
45, 405 bis 408 (1939).

Ein anderer Teil dieser Arbeit erschien in der „Zeitschrift  
für physikalische Chemie“ (B) 44, 261 bis 285 (1939).

B-ka GPG

D/G-233/57

## 1. Innere Feldwirkung von Substituenten auf die Fähigkeit zur Abgabe der Methylgruppe von 2,6-Dinitroanisolderivaten.

Aus dem Bestreben heraus, die Wirkung von Substituenten auf die elektrische Ladungsverteilung im Molekül (Dipolmoment), auf die Chromophore im Molekül (Absorptionsspektrum) und auf die Fähigkeit funktioneller Gruppen, chemische Reaktionen einzugehen (Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungswärme, Aktionskonstante, Gleichgewichte), unter einheitlichen Gesichtspunkten diskutieren zu können, war uns daran gelegen, einfache Reaktionen funktioneller Gruppen in die Hand zu bekommen. Wir studierten daher Reaktionen, bei denen nur eine Bindung gebildet wird (Anlagerung einer Methylgruppe bzw. eines Wasserstoffions in die vierte Koordinationsstelle eines tertiären Stickstoffatoms z. B.  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$  und nur eine Bindung gelöst wird (Abgabe einer Methylgruppe seitens einer Methoxygruppe). Den Erwartungen entsprechend fanden E. Hertel und J. Dressel<sup>1)</sup>, sowie E. Hertel und E. Dumont<sup>2)</sup>, daß hinsichtlich der Wirkung von Substituenten auf die Dimethylaminogruppe der Dimethylanilinderivate ein eindeutiger Parallelismus bezüglich der Geschwindigkeit der Methyladdition, ihrer Aktivierungswärme, der Basizität der Dimethylaminogruppe und des Dipolmoments auftritt, wenn die Substituenten  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in para-Stellung zur Dimethylaminogruppe eingeführt werden. Da sich die para-ständigen Substituenten in großer Entfernung von der funktio-

<sup>1)</sup> E. Hertel und J. Dressel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **23**, 281 (1933); E. Hertel und J. Dressel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **29**, 178 (1935).

<sup>2)</sup> E. Hertel und E. Dumont, Ztschr. physikal. Chem. (B) **30**, 139 (1935).

nellen Gruppe befinden, müssen die beobachteten Effekte als eine innere Feldwirkung aufgefaßt werden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun untersucht, ob der Effekt, den para-ständige Substituenten auf die Methoxygruppe des Anisols ausüben, analog dem auf die Dimethylaminogruppe ist, und zwar studierten wir die Fähigkeit der Methylgruppe des Anisols, sich in die vierte Koordinationsstelle der Dimethylaminogruppe anzulagern. Da Anisol selbst zu reaktionsträge ist, flankierten wir die Methoxygruppe durch zwei ortho-ständige Nitrogruppen. Als Acceptor wählten wir das Dimethyl-p-anisidin, weil es sehr rein dargestellt werden konnte und etwa sechsmal so schnell reagiert wie das Dimethylanilin. Die Reaktion wurde in Aceton als Medium bei 35° und 45° gemessen. Die Komponenten haben beide die Anfangskonzentration 0,1 molar. Der Reaktionsablauf wurde durch Verfolgen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Zwecks Umrechnung der erhaltenen Leitfähigkeitswerte auf Konzentration wird die Leitfähigkeit der quaternären Ammoniumsalze in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse wurde auf zwei Weisen vorgenommen:

1. wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion nach

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

berechnet und

2. wurde

$$k = \frac{1}{a^2} \cdot \lim_{t=0} \frac{dx}{dt}$$

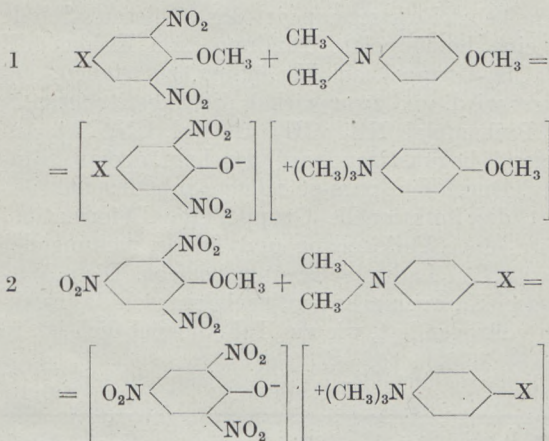
aus der graphischen Darstellung der Konzentration des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Zeit durch Extrapolation ermittelt.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse gibt Tab. 1 wieder, in der die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für 35° und 45° als Funktion der para-ständigen Substituenten in 2,6-Dinitroanisol aufgetragen sind. Die Werte beanspruchen Genauigkeit auf 3 bis 5%.

Tabelle 1.

|                         | NO <sub>2</sub> | Cl     | H       | CH <sub>3</sub> | NH <sub>2</sub> | NH·CO·CH <sub>3</sub> |
|-------------------------|-----------------|--------|---------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| k <sub>45</sub>         | 1,62            | 0,0128 | 0,0027  | 0,00096         | 0,00010         | 0,00104               |
| k <sub>35</sub>         | 0,65            | 0,0053 | 0 00095 | 0,00038         |                 | 0,00046               |
| $\frac{k_{45}}{k_{35}}$ | 2,49            | 2,42   | 2,84    | 2,53            |                 | 2,26                  |

Es zeigt sich eindeutig antibates Verhalten der para-ständigen Substituenten hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Fähigkeit der Methoxygruppe, ihre Methylgruppe abzugeben, und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Fähigkeit der Dimethylaminogruppe, eine weitere Methylgruppe aufzunehmen. In Tabelle 2 werden die Werte für k<sub>35</sub> für die Reaktionen



als Funktionen von X angegeben.

Tabelle 2.

|                | NO <sub>2</sub> | Hal    | H     | CH <sub>3</sub> | NH <sub>2</sub> bzw. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------------|-----------------|--------|-------|-----------------|---|
| k <sub>1</sub> | 0,65            | 0,0055 | 0,001 | 0,0004          | 0,00005   |
| k <sub>2</sub> | 0,00012         | 0,025  | 0,11  | 0,272           | 0,7   |

Die Produkte aus einander entsprechenden Werten für k<sub>1</sub> und k<sub>2</sub> sind von der gleichen Größenordnung 10<sup>-4</sup>. Das ist um so erstaunlicher, als zu berücksichtigen ist, daß der Zustand eines Sub-

stituenten im Dinitroanisol sehr verschieden ist von demjenigen, den er im Dimethylanilin annimmt, so ist die Aminogruppe im p-Phenylendiamin um mehrere Größenordnungen stärker basisch als im 2,6-Dinitro-4-aminoanisol. Durch Acetylieren der Aminogruppe wird ihre Wirkung stark herabgemindert, so daß die Acet-amidogruppe etwa die gleiche Wirkung ausübt wie die Methylgruppe (siehe Tab. 1).

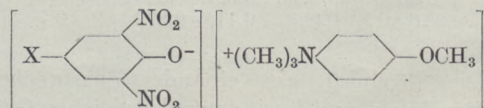
Hinsichtlich der Temperaturkoeffizienten konnten wir nicht so einfache Verhältnisse für Reaktion 1 feststellen, wie für Reaktion 2 gefunden wurden.

Die Deutung des Verhaltens der Substituenten sehen wir in einer inneren Feldwirkung, die der Substituent auf dem Weg über die Kernkohlenstoffatome auf das Zentralatom der funktionellen Gruppe ausübt. Sie besteht darin, daß die Neigung der Zentralatome ein Elektronenpaar der äußeren Schale für eine homöopolare Bindung zum Kohlenstoff der CH<sub>3</sub>-Gruppe zur Verfügung zu stellen, geändert wird, und zwar wirken die Substituenten in der Reihenfolge NR<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Hal, CN, NO<sub>2</sub> absteigend begünstigend auf die homöopolare Bindung. Durch den para-ständigen Substituenten erfährt die funktionelle Gruppe eine Deformation, die in einer Verlagerung und Beanspruchung der elektrischen Ladungseinheiten besteht. Diese Wirkung bleibt auch erhalten, nachdem sich die Reaktion vollzogen hat, wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, in

Tabelle 3.

| Konz.                | NO <sub>2</sub> | Cl  | H   | CH <sub>3</sub> | NH <sub>2</sub> |
|----------------------|-----------------|-----|-----|-----------------|-----------------|
| 2 · 10 <sup>-3</sup> | 2,7             | 2,4 | 2,2 | 1,9             | 1,6             |
| 4 · 10 <sup>-3</sup> | 5,0             | 4,1 | 3,8 | 3,0             | 2,8             |
| 6 · 10 <sup>-3</sup> | 7,1             | 5,7 | 5,1 | 4,0             | 3,9             |

der die Werte  $\kappa \cdot 10^4$  für die spezifische Leitfähigkeit der Salze



in reinem Aceton bei 35° C als Funktion von der Konzentration und X angegeben sind. Nach Tab. 3

wirken die Substituenten in der Reihenfolge zur Nitrogruppe hin fördernd auf die elektrolytische Dissoziation.

## 2. Einfluß der Stellung der Substituenten.

Aus Messungen, die H. Schlösser<sup>1)</sup> ausführte, geht hervor, daß die Methylgruppe auch von der meta-Stellung aus auf die funktionelle Dimethylaminogruppe im gleichen Sinne einwirkt wie von der para-Stellung her. Der Effekt ist allerdings nur etwa halb so groß. Führt man je eine Methylgruppe in die beiden meta-Stellungen ein, so unterstützen sie sich in ihrer Wirkung, die nahe an den Wert für die para-Stellung herankommt. In der ortho-Stellung hingegen wirkt eine Methylgruppe stark hemmend, und zwar ist diese Wirkung auf eine Erhöhung der Aktivierungswärme zurückzuführen. Je eine Methylgruppe in beiden ortho-Stellungen lassen eine Reaktion der Dimethylaminogruppe mit Trinitroanisol praktisch nicht mehr zustande kommen.

Tabelle 4.

Reaktion Dimethylanilin (bzw. Substitutionsderivat) + 2,4,6-Trinitroanisol in Aceton.

| Substituenten in Dimethylanilin | H      | CH <sub>3</sub> in p | CH <sub>3</sub> in m | CH <sub>3</sub> in m<br>CH <sub>3</sub> in m' | CH <sub>3</sub> in o | CH <sub>3</sub> in o<br>CH <sub>3</sub> in o' |
|---------------------------------|--------|----------------------|----------------------|---|----------------------|---|
| k <sub>15</sub>                 | 0,0158 | 0,0462               |                      |   |                      | unmeßbar<br>klein                             |
| k <sub>18</sub>                 |        |                      | 0,031                | 0,0472  | 0,0012               |   |
| k <sub>35</sub>                 | 0,108  | 0,272                | 0,1542               | 0,205   | 0,0076               |   |
| Aktivierungswärme               | 17,0   | 16,3                 | 16,8                 | 15,9  | 19                   |   |
| Log. Aktionskonstante           | 11,14  | 11,0                 | 11,1                 | 10,3  | 11,4                 |   |

Zur Prüfung der ortho-Effekte wurden noch die Reaktionen von Dimethylanilin, o-Dimethyltoluidin und o,o'-Dimethylxylydin mit Jod-methyl in Aceton gemessen. Die Ergebnisse registriert Tab. 5, die außerdem noch die Werte für die Reaktion von Jod-methyl mit m-Brom-dimethylanilin und m,m'-Dibrom-dimethylanilin enthält. Hierüber wird weiter unten gesprochen.

Zunächst sieht man, daß auch hier die Einführung einer ortho-ständigen Methylgruppe erhöhend

<sup>1)</sup> H. Schlösser, Diss., Bonn 1935.

Tabelle 5.

| Subst.          | H    | CH <sub>3</sub> in o | CH <sub>3</sub> in o<br>CH <sub>3</sub> in o' | Br in m | Br in m<br>Br in m' |
|-----------------|------|----------------------|---|---------|---------------------|
| k <sub>18</sub> | 0,37 | 0,027                |   | 0,037   |                     |
| k <sub>35</sub> | 0,82 | 0,1                  | ( 0,001 <sup>1</sup> )                        | 0,098   | 0,01                |
| Aktw.           | 8,3  | 13,8                 |   | 10,2    | ca. 12              |
| Log.            |      |                      |   |         |                     |
| Aktionskonst.   | 5,8  | 8,73                 |   | 6,23    | ca. 6,5             |

auf die Aktivierungswärme der Addition wirkt und die Reaktionsgeschwindigkeit auf den zehnten Teil herabgesetzt wird. Eine ortho-ständige Methylgruppe wirkt etwas stärker reaktionsgeschwindig-

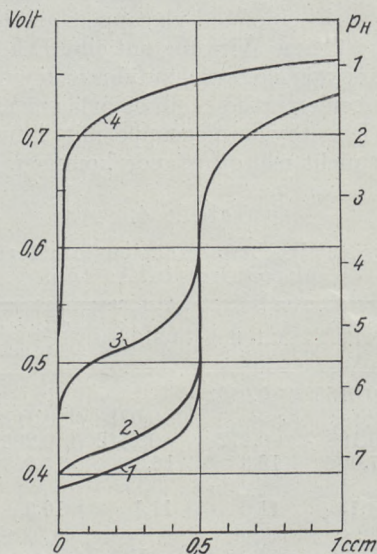


Fig. 1.

Kurven der elektrometrischen Titration von 0,5 molarer Base in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 0 bis 1 cm<sup>3</sup> 1 n-HClO<sub>4</sub> in Eisessig:

Kurve 1: Dimethylanilin, identisch mit o,o-Dimethylylidin.

Kurve 2: m-Brom-dimethylanilin.

Kurve 3: m,m-Dibrom-dimethylanilin.

Kurve 4: reines Lösungsmittel.

Die Spannungen sind gemessen gegen die Kalomel-elektrode (gesättigte wäßrige KCl-Lösung).

<sup>1</sup>) Ein Reaktionsprodukt konnte nicht gefaßt werden.



keitsvermindernd als ein meta-ständiges Bromatom. Zwei meta-ständige Bromatome unterstützen sich in ihrer Wirkung und setzen die Reaktionsgeschwindigkeit auf den hundertsten Teil herab. Zwei ortho-ständige Methylgruppen hingegen wirken bedeutend stärker (kann nicht mehr gemessen werden). Nun geht aus der elektrometrischen Titration nach dem von E. Hertel und J. Dressel angegebenen Verfahren (Fig. 1) hervor, daß durch die Einführung ortho-ständiger Methylgruppen die Basizität der Dimethylaminogruppe praktisch nicht geändert wird, während sie durch die Einführung meta-ständiger Bromatome erheblich vermindert wird. Für Dimethylanilin und seine meta-Bromderivate gehen also Methylierungsfähigkeit und Basizität symbat, während das für die ortho-Methylderivate

Tabelle 6.

|             | 2, 4-Dinitroanisol  | 2, 6-Dinitroanisol  | 2,4,6-Trinitroanisol |
|-------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| $k_{35}$    | 0,000065            | 0,0010              | 0,65                 |
| $k_{45}$    | 0,00014             | 0,0027              | 1,62                 |
| $K_{25}^1)$ | $0,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | ca. $10^{-1}$        |

nicht der Fall ist. Für das Verhalten der ortho-Methylderivate kann also ihre Wirkung auf das innere Feld nicht allein verantwortlich gemacht werden. Sie ließe — entsprechend der Wirkung der Methylgruppe als para- und meta-Substituent- und entsprechend der hohen Basiszität der Dimethylaminogruppe im Xylidin eine gegenüber dem Dimethylanilin erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit erwarten. Im Hinblick auf die erhöhte Aktivierungswärme bei nicht herabgesetzter Aktionskonstante muß angenommen werden, daß die Methylgruppe ein äußeres Feld entwickelt, daß sich dem Feld der Dimethylaminogruppe überlagert und so zur Herabminderung ihrer Reaktionsfähigkeit Veranlassung gibt.

Während nun ortho-ständige Methylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe als Methylacceptor entschieden abschir-

<sup>1)</sup>  $K_{25}$  bedeutet die Dissoziationskonstante der entsprechenden Phenole in Wasser.

men wirken, ist dies bei ortho-ständigen Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit der Methoxygruppe als Methyl-donor keineswegs der Fall. Ebenso wie von den beiden Isomeren 2,6-Dinitro-

Tabelle 7.

Ablauf der Reaktionen von Dimethylanisidin mit para-substituierten 2,6-Dinitroanisolderivaten.

| Substanz<br>x                  | Temperatur<br>°C | Zeit<br>t | Leitfähigkeit<br>× 10 <sup>5</sup> | Umsatz<br>x · 10 <sup>5</sup> | Konstante<br>k |
|--------------------------------|------------------|-----------|------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| Cl                             | 35°              | 23,5      | 17,4                               | 13                            | 0,0056         |
|                                |                  | 43,5      | 27,9                               | 23,5                          | 0,0055         |
|                                |                  | 65,5      | 37,1                               | 34,6                          | 0,0055         |
|                                |                  | 74,3      | 41,0                               | 39,7                          | 0,0056         |
|                                |                  | 98,2      | 50,1                               | 52                            | 0,0056         |
|                                | 45°              | 8         | 15,9                               | 10,8                          | 0,0136         |
|                                |                  | 14        | 24,3                               | 18,7                          | 0,0136         |
|                                |                  | 32        | 44,6                               | 41,2                          | 0,0135         |
|                                |                  | 50,6      | 62,0                               | 63,5                          | 0,0134         |
|                                |                  | 98,3      | 97,9                               | 120                           | 0,0138         |
| H                              | 35°              | 25        | 3,7                                | 2,4                           | 0,00095        |
|                                |                  | 51        | 6,8                                | 4,8                           | 0,000947       |
|                                |                  | 88,5      | 10,8                               | 8,2                           | 0,00094        |
|                                |                  | 118,2     | 13,8                               | 11,1                          | 0,000947       |
|                                |                  | 168,5     | 18,2                               | 15,8                          | 0,00095        |
|                                | 45°              | 24,5      | 10,2                               | 6,9                           | 0,00281        |
|                                |                  | 49,5      | 17,7                               | 13,7                          | 0,00281        |
|                                |                  | 95,5      | 29,3                               | 26,1                          | 0,00281        |
|                                |                  | 143,5     | 35,9                               | 38,5                          | 0,00280        |
|                                |                  | 187       | 46,3                               | 49,4                          | 0,00279        |
| CH <sub>3</sub>                | 35°              | 48,6      | 3,1                                | 2                             | 0,000415       |
|                                |                  | 72        | 4,1                                | 2,9                           | 0,000411       |
|                                |                  | 95        | 4,9                                | 3,7                           | 0,000396       |
|                                |                  | 151       | 7,1                                | 5,9                           | 0,000392       |
|                                |                  | 175,5     | 7,9                                | 6,8                           | 0,000390       |
|                                | 45°              | 32        | 4,6                                | 3,0                           | 0,00096        |
|                                |                  | 101,5     | 11,3                               | 9,6                           | 0,000957       |
|                                |                  | 150       | 14,9                               | 13,7                          | 0,000927       |
|                                |                  | 201       | 18,4                               | 18,1                          | 0,000917       |
|                                |                  | 239       | 2,7                                | 2,4                           | 0,000122       |
| NH <sub>2</sub>                | 45°              | 101       | 1,6                                | 1,4                           | 0,000134       |
|                                |                  | 172,8     | 2,4                                | 2,1                           | 0,000122       |
|                                |                  | 200       | 2,7                                | 2,4                           | 0,000122       |
|                                |                  | 239       | 3,2                                | 2,9                           | 0,000121       |
| NH · CO ·<br>· CH <sub>3</sub> | 35°              | 53        | 3,4                                | 2,4                           | 0,000458       |
|                                |                  | 77        | 4,5                                | 3,4                           | 0,000449       |
|                                |                  | 139,5     | 7,5                                | 6,3                           | 0,000458       |
|                                |                  | 173       | 9,0                                | 7,9                           | 0,000463       |
|                                |                  | 28,5      | 3,8                                | 2,5                           | 0,000856       |
|                                | 45°              | 75        | 8,6                                | 6,8                           | 0,000917       |
|                                |                  | 116       | 12,5                               | 11,0                          | 0,000962       |
|                                |                  | 140       | 14,8                               | 13,6                          | 0,000981       |
|                                |                  | 167,5     | 17,3                               | 16,7                          | 0,001014       |

phenol die stärkere Säure gegenüber 2,4-Dinitrophenol ist, begünstigt auch die Nitrogruppe in ortho-Stellung die Fähigkeit der Methoxygruppe, ihre Methylgruppe abzugeben.

Tabelle 8.

Ablauf der Reaktion von p-Dimethylanisidin mit 2,4-Dinitroanisol.

| Temperatur<br>°C | Zeit<br>t | Leitfähigkeit<br>× 10 <sup>5</sup> | Umsatz<br>× 10 <sup>4</sup> | Konstante<br>k |
|------------------|-----------|------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| 35°              | 118,7     | 1,14                               | 0,9                         | 0,0000835      |
|                  | 125       | 1,19                               | 1,04                        | 0,0000837      |
|                  | 152       | 1,37                               | 1,2                         | 0,0000803      |
|                  | 170,3     | 1,5                                | 1,35                        | 0,0000793      |
|                  | 192       | 1,65                               | 1,5                         | 0,0000823      |
| 45°              | 99        | 2,26                               | 2                           | 0,000202       |
|                  | 138       | 2,88                               | 2,6                         | 0,000188       |
|                  | 148,5     | 3,03                               | 2,7                         | 0,000186       |
|                  | 187       | 3,56                               | 3,3                         | 0,000177       |

Tabelle 9.

Ablauf der Reaktionen von 2,4,6-Trinitroanisol mit substituierten Dimethylanilin-Derivaten.

| Substanz<br>x        | Temperatur<br>°C                             | Zeit<br>t            | Leitfähigkeit<br>× 10 <sup>4</sup> | Umsatz<br>× 10 <sup>4</sup> | Konstante<br>k |      |         |
|----------------------|--|----------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------|------|---------|
| CH <sub>3</sub> in o | 18°  | 63                   | 0,70                               | 7,7                         | 0,00123        |      |         |
|                      |  | 89                   | 0,93                               | 10,7                        | 0,00122        |      |         |
|                      |  | 110,3                | 1,1                                | 13,2                        | 0,00121        |      |         |
|                      |  | 133,7                | 1,4                                | 16,1                        | 0,00123        |      |         |
|                      |  | 25                   | 2,6                                | 17,6                        | 0,00746        |      |         |
|                      | 35°  | 52,5                 | 3,53                               | 36,5                        | 0,00753        |      |         |
|                      |  | 102,4                | 4,80                               | 68,7                        | 0,00740        |      |         |
|                      |  | 151                  | 5,87                               | 98,0                        | 0,00751        |      |         |
|                      |  | 217                  | 7,05                               | 135,5                       | 0,00755        |      |         |
|                      |  | CH <sub>3</sub> in m | 18°                                | 5                           | 1,94           | 14,9 | 0,03025 |
| 7,7                  | 2,809  |                      |                                    | 23,0                        | 0,03060        |      |         |
| 11,5                 | 3,98   |                      |                                    | 35,0                        | 0,0315         |      |         |
| 17,5                 | 5,62   |                      |                                    | 53,0                        | 0,0319         |      |         |
| 6,5                  | 13,96  |                      |                                    | 80,7                        | 0,152          |      |         |
| 35°                  | 12   |                      | 18,26                              | 135,4                       | 0,148          |      |         |
|                      | 25   |                      | 26,51                              | 251,6                       | 0,154          |      |         |
|                      | 60,5   |                      | 37,31                              | 428                         | 0,146          |      |         |
|                      | CH <sub>3</sub> in m<br>CH <sub>3</sub> in m |                      | 18°                                | 19,2                        | 2,57           | 21,6 | 0,0471  |
|                      |  |                      |                                    | 20                          | 2,66           | 22,5 | 0,0472  |
| 23,3                 |  | 3,02                 |                                    | 26,1                        | 0,0473         |      |         |
| 27,7                 |  | 3,50                 |                                    | 30,8                        | 0,0474         |      |         |
| 15                   |  | 10,46                |                                    | 63,0                        | 0,223          |      |         |
| 35°                  |  | 20                   | 11,92                              | 79,7                        | 0,221          |      |         |
|                      |  | 40,7                 | 16,69                              | 137,5                       | 0,222          |      |         |
|                      |  | 96                   | 23,48                              | 229,8                       | 0,218          |      |         |

Aus der Tabelle 6 geht hervor, daß die Einführung einer ortho-ständigen Nitrogruppe in 2,4-Dinitroanisol dessen Reaktionsfähigkeit gegenüber para-Dimethylanisidin auf das 10000fache steigert. Die Steigerung, die die Reaktionsfähigkeit der Methoxygruppe des 2,6-Dinitroanisols durch Einführung einer para-ständigen Nitrogruppe erfährt, beträgt etwa das 600fache. Die Nitrogruppe wirkt also in ortho-Stellung etwa 20mal so stark auf die Methoxygruppe als in para-Stellung. Zieht man in Betracht, daß die Azidität von p-Nitrophenol und o-Nitrophenol nahezu die gleiche und die des  $\beta$ -Dinitrophenols nur wenig größer als die des  $\alpha$ -Dinitrophenols ist, so gelangt man leicht zu der Auffassung, daß die Wirkung der ortho-ständigen Nitrogruppen im wesentlichen auf innerer Feldwirkung beruht, daß eine abschwächende Wirkung eines äußeren Feldes kaum anzunehmen ist.

### Zusammenfassung.

1. Substituenten verändern das innere Feld eines Benzolkerns, so daß die an ein Kernkohlenstoffatom gebundenen Zentralatome von funktionellen Gruppen deformiert werden, wodurch ihre Reaktionsfähigkeit geändert wird.

2. In der Reihenfolge  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Hal}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NR}_2$  wirken die Substituenten auf die Zentralatome O bzw. N in der Methoxy- bzw. Dimethylaminogruppe fortschreitend begünstigend auf die Neigung dieser Zentralatome, ein Elektronenpaar zur homöopolaren Bindung des Kohlenstoffatoms einer Methylgruppe zur Verfügung zu stellen.

3. In meta- und para-Stellung wirken die Substituenten gleichsinnig, von der para-Stellung aus jedoch stärker. Substituenten in beiden meta-Stellungen unterstützen sich in ihrer Wirkung in ziemlich strenger Superposition.

4. Ortho-ständige Substituenten wirken durch innere Feldwirkung deformierend auf das Zentralatom der funktionellen Gruppe und durch Überlagerung ihres äußeren Feldes abschirmend auf das Feld der funktionellen Gruppe. Diese abschirmende Wirkung kann die deformierende Wirkung

stark übertreffen, wie das bei Methylgruppen gegenüber der Dimethylaminogruppe der Fall ist, sie kann aber auch ganz zurücktreten gegenüber der inneren Feldwirkung (Nitrogruppen neben Methoxyl).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Überlassung von Meßinstrumenten und Gewährung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.





## Lebenslauf.

Am 23. 4. 1912 wurde ich, Herta Lührmann, als Tochter des Oberturnlehrers Karl Lührmann und seiner Ehefrau Johanne geb. Dünhof in Köln geboren. Ich bin evangelischer Konfession und arischer Abstammung.

Ostern 1932 bestand ich die Reifeprüfung am Oberlyzeum in Köln-Mülheim. An der Universität in Köln begann ich das Studium der Chemie und legte im Juni 1936 das 2. Verbandsexamen ab. In Bonn begann ich bei Herrn Prof. Dr. E. Hertel die vorliegende Doktorarbeit. Als Herr Prof. Hertel einen Ruf an die Technische Hochschule nach Danzig erhielt, folgte ich ihm nach hier.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38690

Politechniki Gdańskiej

## Lebenslauf

Am 28. 4. 1912 wurde ich, Herrs Lübrmann,  
als Tochter des Oberlehrers Karl Lübrmann  
und seiner Ehefrau Johanne geb. Büchel in Köln  
geboren. Ich bin evangelischer Konfession und  
einer Abtastung.  
Okt. 1932 bestand ich die Reifeprüfung am  
Gymnasium in Köln-Mülheim. An der Universität  
in Köln begann ich das Studium der Chemie und  
legte im Jahr 1936 das 2. Vorprüfungsamt ab. In  
Bonn begann ich bei Herrn Prof. Dr. E. Hettel die  
vorliegende Doktorarbeit. Als Herr Prof. Hettel  
einen Ruf an die Technische Hochschule nach  
Danzig erhielt, folgte ich ihm nach hier.