

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

Symposium over Carboniumion-reacties

gehouden op 14 en 15 Maart 1952 te Leiden

door de Sectie voor Organische Chemie

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Prof. Dr. L. J. Oosterhoff, Inleidende beschouwingen over vorming en stabiliteit van carboniumionen	849	Personalia.	906
Dr. Ir. B. M. Wepster, Aliphatische en aromatische substitutie	857	Verenigingsnieuws.	906
Dr. F. L. J. Sixma, Intramoleculaire omzettingen	869	Mededelingen van het Secretariaat. — Secties. — Chemische Kringen.	
Dr. G. W. A. Rijnders, Carboniumionreacties bij koolwaterstoffen	881	Mededelingen van verschillende aard	907
Dr. J. de Jonge, Carbonium-ionreacties bij diazonium- en diazoverbindingen	887	Wij ontvingen.	907
Dr. Ir. P. H. Hermans, Algemene nabespreking	899	Vraag en Aanbod.	907
Boekbespreking.		Aangeboden betrekkingen	908
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	906	Verbetering.	908
		Agenda van vergaderingen	908

Inleidende beschouwingen over vorming en stabiliteit van carboniumionen

door L. J. Oosterhoff

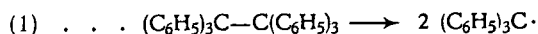
547.53.024 : 541.5

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam.

The main arguments for the hypotheses of carboniumions as intermediates in chemical reactions are reviewed.

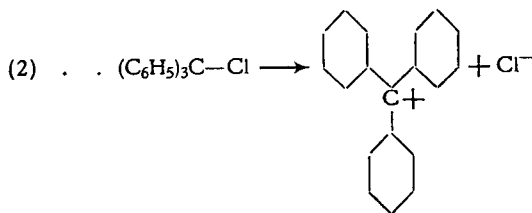
Definitie.

Vele chemische reacties verlopen door tussenkomst van instabiele verbindingen zoals radicalen en ionen. Zij vertonen het gemeenschappelijk kenmerk, dat reagerende moleculen in delen uiteenvallen, die in andere rangschikking weer tot stabiele producten verenigd worden. Indien de splitsing van een molecuul in twee delen tot stand komt door het verbreken van één chemische binding, dan kan het elektronenpaar, dat deze verbinding verzorgt, zich op tweeërlei wijze over de beide brokstukken verdelen. Wanneer elk deel één van de beide elektronen met zich mee voert, ontstaan in het algemeen twee radicalen, die gekenmerkt zijn door een oneven aantal elektronen en chemisch gesproken door een vrije valentie. Als voorbeeld noemen we



Het kan ook voorkomen, dat het elektronenpaar

gebonden blijft aan een van de delen waarin het molecuul uiteenvalt. Er ontstaat dan een positief en een negatief ion.

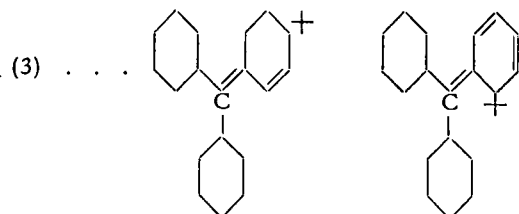


In de structuurformule, die in vergelijking (2) voor het positieve triphenyl-methyl ion is opgeschreven, bevindt de positieve lading zich bij het methylkoolstofatoom. Een koolstofatoom, dat door verlies van een elektron positief is geworden, houdt nog drie valentie-elektronen over voor het vormen van drie chemische bindingen en is dus in dit opzicht gelijkwaardig geworden aan het boriumatoom. De drie valentie-

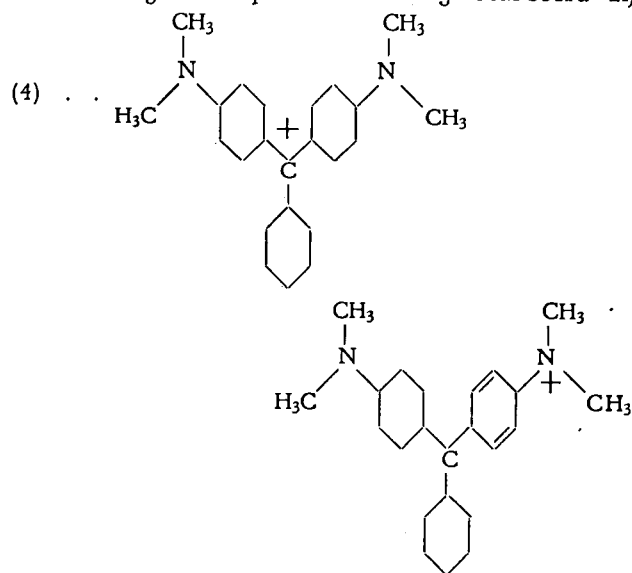
streepjes, die van het methyلكoolstofatoom uitgaan en elk een elektronenpaar vertegenwoordigen, vormen, samen met het + teken voor de positieve lading een duidelijk symbool voor deze situatie.

Verbindingen, die een positief koolstofatoom bevatten, noemt men vaak carboniumionen. Soms spreekt men van carbeniumionen. Voor een verbinding met de structuurformule uit vergelijking (2) past dus de naam triphenylcarboniumion.

In werkelijkheid vormt de aangegeven structuurformule echter geen juiste beschrijving van het positieve ion dat uit triphenylmethylchloride kan ontstaan. Men kan met evenveel recht structuurformules voorstellen, die er aldus uitzien:



In de mesomerie- of resonantietheorie tracht men de werkelijke situatie te benaderen door de structuur te beschrijven als een tussentoestand of superpositie van formules zoals die, welke in (2) en (3) zijn getekend. In al deze formules bevindt de positieve lading zich steeds bij een koolstofatoom en de naam carboniumion blijft dus toepasselijk. Welke naam moeten wij echter toekennen aan de positieve ionen, die uit verbindingen als malachietgroen kunnen ontstaan? Hier kan in sommige grensstructuren de positieve lading ook op de stikstof gelocaliseerd zijn,



en men zou dus ook de naam ammoniumverbinding kunnen voorstellen.

Deze paar voorbeelden zullen reeds voldoende duidelijk maken, dat men dikwijls in twijfel zal staan of de naam carboniumion terecht of ten onrechte gebruikt wordt. Vaak zal dit een kwestie van smaak zijn en afhankelijk van omstandigheden. Al naar gelang van de reacties of eigenschappen die men op het oog heeft kan het gemakkelijker zijn een zelfde ion in het ene geval als carboniumion aan te duiden, in het andere geval van een andere naam te voorzien.

Een vage en wellicht bruikbare definitie is: een carboniumion is een positief ion, waarbij althans een deel van de lading duidelijk merkbaar bij één of meer koolstofatomen is gelocaliseerd.

Ionen in de organische chemie.

In de anorganische chemie is men reeds lange tijd vertrouwd met het voorkomen van ionen. Vele verbindingen zijn in vaste toestand uit ionen opgebouwd en in oplossing kan de aanwezigheid van ionen gemakkelijk uit het electrisch geleidingsvermogen worden afgeleid. In de organische chemie geldt hetzelfde voor zouten en ook voor zuren en basen, die, opgelost in water, alcohol en dergelijke oplosmiddelen, het geleidingsvermogen voor de electrische stroom belangrijk vergroten.

De meeste organische verbindingen vertonen deze eigenschappen niet. In vergelijking tot de echte anorganische ionenverbindingen hebben zij een meer gelijkmatige ladingsverdeling in het molecuul. De bindingen hebben een overwegend covalent karakter, waarmee de mogelijkheid van valentieverzadiging nauw verbonden is. Atomen, die al hun valenties verzadigd hebben, oefenen naar buiten nog slechts krachten uit die klein zijn vergeleken met de valentiekrachten. Dit komt bijvoorbeeld tot uiting in de lagere smeltpunten en grote vluchtigheid van organische verbindingen in vergelijking met overeenkomstige anorganische verbindingen.

Wanneer men nu veronderstelt, dat een van de stappen in een organische reactie een splitsing in ionen is, dan is dit ogenschijnlijk niet in overeenstemming met hetgeen men, op grond van het covalente karakter van de organische binding, geneigd is te verwachten. Aangezien een directe aanwijzing voor het voorkomen van deze ionen, bijvoorbeeld door een geleidingsvermogen-meting, meestal niet verkregen kan worden, moet men een reeks andere argumenten kunnen aanvoeren om de veronderstelling een overtuigende basis te geven.

Een aantal van deze argumenten willen wij thans noemen en van een toelichting voorzien.

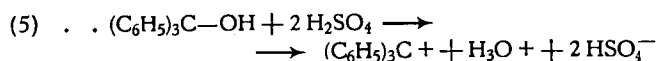
Invloed van milieu en van katalysatoren.

In de eerste plaats zal men verwachten dat de vorming van carboniumionen wordt begunstigd door oplosmiddelen, waarvan bekend is dat zij de splitsing van een verbinding in ionen bevorderen. Dergelijke *ioniserende oplosmiddelen* zijn gewoonlijk gekarakteriseerd door een hoge diëlectriciteitsconstante (water: 80; aceton: 27), maar ook vloeistoffen met een betrekkelijk lage diëlectriciteitsconstante zoals kresol ($D = 5$) kunnen deze eigenschap vertonen. De moleculen van het oplosmiddel kunnen zich rondom de ionen groeperen op zodanige wijze, dat een energetisch gunstige configuratie ontstaat. In extreme gevallen ontstaan goed gedefinieerde complexen, in het bijzonder wanneer complexvormers zoals BF_3 , AlCl_3 en SnCl_4 worden toegevoegd, die in de organische chemie ook wel als Friedel-Crafts katalysatoren bekend staan. Deze kunnen bijvoorbeeld met halogeonionen complexen vormen ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$) waarbij de stabiliteit te danken is aan de aantrekking tussen het positieve metaalion en het negatieve halogeonion.

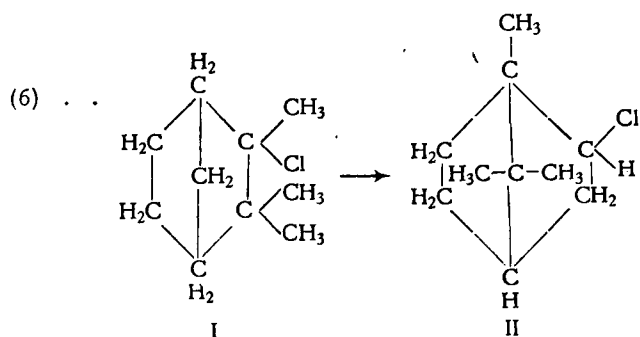
In overeenstemming met deze voorstelling van het tot stand komen van een splitsing in ionen zijn de verschijnselen, die men met triphenylmethylchloride kan waarnemen¹⁾. Een oplossing in benzeen of chloroform is kleurloos en is een slechte geleider voor de electrische stroom. Gebruikt men echter vloeibaar SO_2 als oplosmiddel, dan ontstaat een uitstekend ge-

leidende vloeistof. In mindere mate is dit ook het geval voor een oplossing in kresol, of wanneer aan een niet geleidende oplossing wat SO_2 of SnCl_4 wordt toegevoegd. Bovendien treedt in al deze gevallen een intensief gele kleur op, die karakteristiek is voor het positieve triphenylmethylium.

Ook uit de moleculaire vriespuntsdaling kan men soms de vorming van ionen afleiden ⁴⁾. De gele oplossing van triphenylcarbinol in geconcentreerd zwavelzuur heeft een vriespuntsdaling, die de aanwezigheid van vier deeltjes verraadt voor ieder molecuul triphenylcarbinol, dat in de oplossing is gebracht:

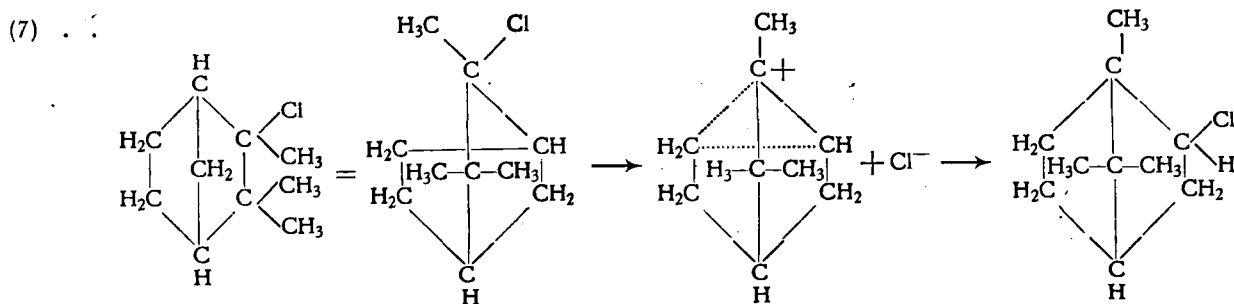


Door Meerwein en van Emster ²⁾ is gevonden dat de isomerisatie van campheenhydrochloride (I) in isobornylchloride (II) wordt versneld zowel door ioniserende oplosmiddelen als door Friedel-Crafts katalysatoren. De katalytische activiteit van het op-



losmiddel loopt slechts in grote trekken parallel met de diëlectriciteitsconstante, maar nauwkeurig parallel met de ioniserende werking, die uit de experimenten van Hantzsch ¹⁾ over de dissociatie van triphenylmethylechloride kan worden afgeleid. De conclusie van Meerwein, dat de isomerisatie wordt mogelijk gemaakt door de vorming van ionen, lijkt dus alleszins gerechtvaardigd. Later is door Bartlett c.s. ³⁾ aangetoond, dat in vele oplosmiddelen HCl , dat door afsplitsing uit campheenhydrochloride ontstaat, aan het tot stand komen van de ionisatie meewerkt. Deze complicatie brengt echter geen verandering in de juistheid van de redenering van Meerwein.

Het veronderstelde reactieschema wordt in beeld gebracht door de reactievergelijking (7).



Reacties van de zo juist-besproken soort, waarbij men alle redenen heeft om van het voorkomen van ionen als instabiel tussenproduct overtuigd te wezen, maar waarbij men deze ionen wegens hun geringe

concentratie niet met de gebruikelijke methodes kan aantonen, worden door Meerwein *krypto-ionen-reacties* genoemd.

De overeenkomst van de invloed van oplosmiddelen en katalysatoren, enerzijds op de ionisering van triphenylmethaan-verbindingen, anderzijds op een isomeriseringsreactie, vormt de grondslag voor de veronderstelling, dat dit een ionenreactie is. We zullen thans laten zien hoe een soortgelijke analogie-redenering licht kan werpen op het mechanisme van sommige additie- en substitutiereacties.

Invloed van de structuur van het carboniumion.

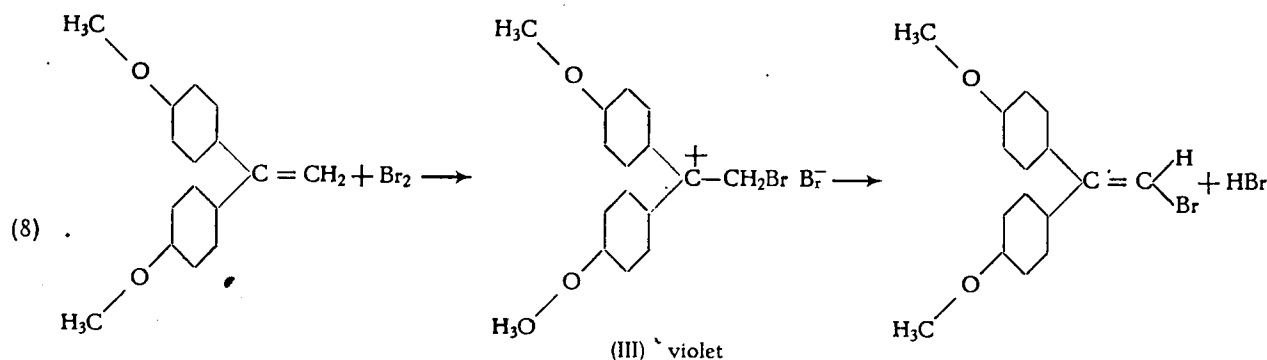
De vorming van carboniumionen is slechts ten dele afhankelijk van de aard van het milieu en van verbindingen, die met het negatieve ion stabiele complexen kunnen vormen. Van even groot belang is de structuur van het carboniumion, wat geïllustreerd wordt door het grote verschil in gedrag tussen gemakkelijk aan te tonen ionen van het triphenylmethyl type en de zo juist genoemde krypto-ionen.

De stabiliteit van het triphenylmethylium moet worden toegeschreven aan het reeds genoemde mesomerie-effect. De mogelijkheid van een groot aantal ongeveer gelijkwaardige structuurformules betekent, dat de bindingselectronen niet gebonden zijn aan een configuratie, die aan één bepaalde structuurformule beantwoordt, maar zich op andere wijze kunnen verdelen, wat aan de stabiliteit van het molecuul ten goede komt. Bij het triphenylmethylium is de positieve lading niet langer volledig bij het centrale koolstof-atoom gelocaliseerd, maar verdeeld over het gehele molecuul.

Deze stabilisering van een positief ion door mesomerie vindt men in sterke mate bij de triphenylmethaan-kleurstoffen, die vaak bestendige carboniumzouten met zuurresten van zwakke zuren vormen of zelfs bestendige hydroxyden. De stabiliteit van deze ionen is te danken aan de substitutie in de phenylkernen van groepen zoals $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die ook als positieve auxochromen bekend staan. Het zijn voor het merendeel groepen, die gemakkelijk electronen afstaan, en daardoor behulpzaam zijn om een positieve lading over een groter gebied te verspreiden. We gaven reeds enkele mesomere formules voor malachietgroen, waaruit blijkt op welke wijze deze auxochromen aan een verdeling van de positieve lading kunnen meewerken.

Tot de positieve auxochromen behoort eveneens de

CH_3 -groep, ofschoon deze niet op dezelfde wijze als de NH_2 -groep aan mesomere structuren kan deelnemen. We zullen later op de eigenschappen van deze substituent terugkomen.

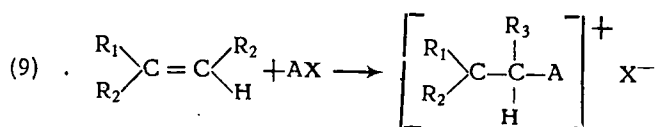


Wizinger⁵⁾ heeft van het inzicht in de positiverende werking van deze auxochromen partij getrokken om ons inzicht in de reactiviteit van onverzadigde en aromatische systemen te verdiepen. Zowel van de additie aan de dubbele binding als van de substitutie in een aromatische kern wordt tegenwoordig verondersteld, dat zij via ionen als tussenstadium verlopen, zoals in de voordracht van Wepster uitvoeriger ter sprake zal komen. Wizinger heeft laten zien, dat men bij aethenen, die aan een zijde sterk gepositieerd zijn, de tussenproducten zo kan stabiliseren, dat het ionenkarakter met behulp van de kleur of anderszins kan worden aangetoond.

Het uitgangspunt van zijn onderzoekingen vormde een door Gattermann ontdekte reactie tussen dianisylaethen en Br₂. Vast dianisylaethen geeft met broomdamp een violetkleuring, die echter spoedig weer verdwijnt. Men kan het experiment een paar maal herhalen, doch daarna houdt de kleuring op. Het blijkt dat reactie (8) optreedt.

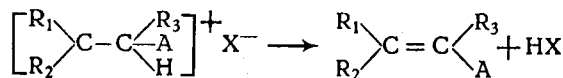
In plaats van additie aan de dubbele binding vindt hier substitutie plaats. De intermediaire kleur wordt toegeschreven aan het onbestendige, uit ionen bestaande tussenproduct. Hiervoor zijn twee redenen: ten eerste weet men uit de kleurstofchemie, dat een intensieve kleur bij verbindingen van het type, waar het hier om gaat, een aanwijzing is voor het optreden van carboniumionen, en ten tweede weet men dat de positiverende werking van twee anisylgroepen als voldoende groot mag worden beschouwd om het voorkomen van een instabiel ion, (III) plausibel te maken. Bovendien loopt de stabiliteit van de gekleurde verbinding geheel parallel aan de intensiteit van de positivering. Indien de CH₃O-groepen worden vervangen door het sterker positieve auxochroom (CH₃)₂N—, wordt de gekleurde ionenverbinding zelfs houdbaar. Bij ongesubstitueerd diphenylaethen vindt substitutie plaats zonder dat een tussenproduct kan worden waargenomen.

Door extrapolatie komt Wizinger tot de conclusie, dat het aromatisch karakter niet gebonden is aan een ringvormige structuur, maar wordt veroorzaakt door de positivering van onverzadigde verbindingen. Men kan zich een geleidelijk verlopende reeks van steeds meer gepositieerde aethenen denken, die alle als eerste stap van een additie- of substitutie-reactie reageren volgens het schema:



Al naar gelang van de positivering kunnen we voor de volgende stap drie gevallen onderscheiden:

1. Het positief en het negatief ion verenigen zich tot een covalente verbinding: normale additie.
2. Het negatief ion onttrekt aan het positief ion een proton: aromatische substitutie.



3. De beide ionen vormen een ionen additieproduct als in (9) is aangegeven.

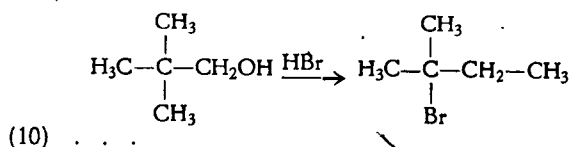
Er zijn nog vele andere argumenten voor het intermediair optreden van carboniumionen bij aromatische substitutie of bij additie van olefinen. Bij de aromatische substitutie kan genoemd worden, dat de reactie wordt bevorderd, enerzijds door invoering van positieve auxochromen, die tevens als ortho-para-richtende groepen bekend staan en anderzijds door Friedel-Crafts katalysatoren. In de voordracht van Wepster zal op addities en substituties nog worden teruggekomen.

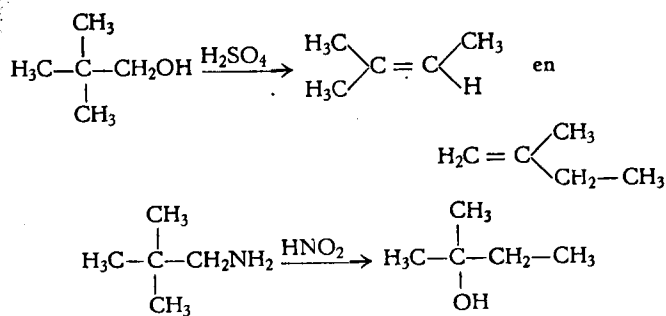
Alifatische carboniumionen.

Bij het betoog dat wij tot nu toe hebben gevolgd werd steeds aansluiting gezocht bij het gedrag van aromatische verbindingen, omdat daarbij carboniumionen vaak expliciet kunnen worden aangetoond. Wij willen nu onze aandacht op de alifatische verbindingen richten en nagaan welke gronden kunnen worden aangevoerd voor de veronderstelling omtrent het optreden van carboniumionen.

Wij zagen reeds, dat de isomerisering van camphēenhydrochloride in isobornylchloride als een krypto-ionenreactie moet worden beschouwd. Deze conclusie was gebaseerd op de aard van de oplosmiddelen en katalysatoren die voor deze reactie nodig zijn. Nu zijn er zoveel voorbeelden bekend, dat ioniserende agentia (oplosmiddelen, Friedel-Crafts katalysatoren, sterke zuren) isomeriseringen van het koolstofskelet teweeg brengen, dat men omgekeerd, zij het ook met enige reserve, het optreden van een isomerisering van het skelet, maar ook andere isomeriseringen zoals de verhuizing van een substituent of een dubbele binding, vaak als een aanwijzing mag beschouwen voor de intermediaire vorming van een carboniumion.

Zeer illustratief zijn de reacties van neopentylverbindingen, die uitvoerig door Whitmore⁶⁾ zijn onderzocht. Als voorbeelden noemen we





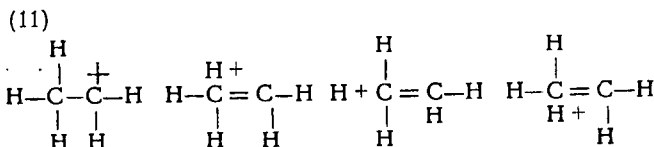
De laatste reactie is van belang, omdat in de aromatische chemie de reactie tussen aminen en HNO_2 tot isoleerbare ionenverbindingen, de diazoniumzouten kan leiden, zoals in de voordracht van de Jonge uitvoerig ter sprake zal komen. Ook hier ligt het voor de hand bij de analoge alifatische reactie carboniumionen als tussenproduct te veronderstellen.

Intramoleculaire omzettingen, die het onderwerp vormen van de voordracht van Sixma, ziet men zo vaak als begeleidend verschijnsel van substituties, addities en dissociaties, dat men de vorming van carboniumionen, ook in de alifatische chemie als een normaal verschijnsel is gaan beschouwen. De vraag rijst of het mogelijk is om evenals bij de verbindingen, die aromatische kernen bevatten, een verklaring te geven van het veelvuldig verschijnen van carboniumionen op grond van hun elektronenstructuur.

Theoretische beschouwingen over de stabiliteit van carboniumionen.

Zodra een koolstofatoom, dat een positieve lading draagt, onmiddellijk gebonden is aan een systeem van geconjugeerde dubbele bindingen kan men een aantal mesomere grensstructuren opschrijven, waarbij de positieve lading bij verschillende koolstofatomen, soms ook bij andere atomen als stikstof of zuurstof, terecht komt. Met dit verschijnsel van mesomerie is een stabilisering van het ion verbonden, wat zowel empirisch als op grond van de quantumtheorie van de chemische binding kan worden gefundeerd. Met behulp van de resonantiethorie kan de stabiliteit van het allylion $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]^+$ van het benzylion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ en van soortgelijke carboniumionen, althans in grote trekken, worden begrepen.

Voor carboniumionen als het tertiair butylion, wat toch vrij gemakkelijk wordt gevormd, kan men langs deze weg echter geen verklaring geven. We stuiten hier op dezelfde moeilijkheid, die we reeds ontmoetten bij de verklaring van de werking van een $-\text{CH}_3$ -groep als positief auxochroom. Door Baker en Nathan⁷⁾ is hiervoor het begrip hyperconjugatie ingevoerd, dat naderhand door Mulliken⁸⁾ scherper is geformuleerd en door Baughan, Evans en Polanyi⁹⁾ is gebruikt bij de verklaring van de verschillen in reactiviteit van alkylhalogeniden. Voor een ion als het positieve aethylion kan men formeel een aantal resonantiestructuren opschrijven:



Men moet hierbij in het oog houden, dat, wanneer in een van deze formules een dubbele binding voorkomt, dit symbool niet dezelfde betekenis heeft als in een normale structuurformule. Hoofdzak is dat

duidelijk wordt gemaakt, dat men zich op soortgelijke wijze als bij geconjugeerde systemen een voorstelling kan maken van de verspreiding van de positieve lading door het gehele molecuul. Het is aan twijfel onderhevig of langs deze weg een quantitative verklaring van het grote verschil in stabiliteit van bijvoorbeeld het methylion en het tertiaire butylion mogelijk is. Een schatting, die door Baughan, Evans en Polanyi⁹⁾ is gemaakt, is naderhand niet door de experimentele bepaling van de ionisatie-energie van radicalen in de gasfase bevestigd.

Wij geven er daarom de voorkeur aan ons thans te beperken tot een berekening van de verschillen in stabiliteit van de positieve alkylionen in oplossing, waarbij van de zo juist genoemde experimenteel bepaalde ionisatie-energieën gebruik wordt gemaakt, zoals door Evans¹⁰⁾ is gedaan.

Uit het werk van Ingold en medewerkers (zie voordracht van Wepster) is komen vast te staan dat in een ioniserend oplosmiddel sommige alkylhalogeniden spontaan kunnen ioniseren, waarna het alkylion zeer snel allerlei reacties kan uitvoeren. Deze monomoleculaire ionisatie, die vaak de snelheidsbepalende stap in het gehele reactieproces is en daardoor een reactie van de eerste orde teweeg brengt, gaat het gemakkelijkst bij de tertiaire halogeniden, en wordt moeilijker in de volgorde sec. propyl-, ethyl- en methylhalogenide. Een reactie als de hydrolyse van methylchloride komt daarom ook niet tot stand als een monomoleculaire reactie maar als een bimoleculaire reactie van een methylchloride molecuul met bijvoorbeeld een OH^- -ion.

Men kan de energie, die nodig is om een alkylhalogenide RX in oplossing te ioniseren berekenen uit andere grootheden op de volgende wijze. Eerst denken wij ons het molecuul $\text{R}-\text{X}$ uit de oplossing in de gasfase gebracht, waarvoor de verdampings-energie (S) nodig is, en gesplitst in een R -radicaal en een X -aatom. Deze dissociatie-energie (R_{RX}) is bijvoorbeeld bekend uit thermische kraakreacties. Vervolgens denken we ons, dat het R -radicaal wordt geïoniseerd en het vrijkomende electron met het halogeenatoom een X^- -ion vormt. Hiervoor is nodig de ionisatie-energie (I) van het radicaal en er komt vrij de elektronenaffiniteit (E) van het halogeenatoom.

De ionisatie-energie van radicalen kan worden afgeleid uit onderzoeken met de massaspectrometer¹²⁾. In dit instrument worden ionen gemaakt door moleculen of radicalen te beschieten met electronen van verschillende energie. De elektronenaffiniteiten van halogenen zijn bekend uit de anorganische chemie.

De vierde stap is het in de oplossing brengen van de positieve en negatieve ionen, waarbij de solvatatie-energieën (S_+ en S_-) vrijkomen. Dit zijn energieën, waarvan men slechts een ruwe schatting kan maken. De waarden van de verschillende grootheden zijn in tabel I verzameld.

Men ziet hieruit, dat de verschillen in de energieën, die nodig zijn om de moleculen in oplossing in ionen te splitsen, vrijwel gelijk zijn aan de verschillen in ionisatie-energie van de radicalen in de gasfase en dat de substitutie van methylgroepen aan het positieve koolstofatoom van een carboniumion een zeer grote stabiliserende werking heeft. Aan de ene kant kan ons dit verbazen, omdat wij weten dat een methylgroep als auxochroom een duidelijke maar

Tabel I.
Volgens A. G. Evans,¹⁰⁾ iets gewijzigd op grond
van nieuwere gegevens.

R	SRCl	DRCl	IR	ECl	S +	S ₋	Q
CH ₃	6	81	230	86	82	64	87
CH ₃ CH ₂	6	79	200	86	78	64	57
(CH ₃) ₂ CH	6	77	170	86	74	64	29
(CH ₃) ₃ C	6	75	159	86	69	64	21

SRCl : energie, nodig voor het verdampen van RCl

DRCl : energie, nodig voor de dissociatie RCl → R + Cl

IR : energie, nodig voor de ionisatie van R

ECl : electronenaffiniteit van Cl

S₊ : energie, die vrijkomt bij het oplossen van een R + ~ion
in water

S₋ : energie, die vrijkomt bij het oplossen van een Cl₋ ~ion
in water

Q : energie, nodig voor de reactie RCl_{aq} → R_{aq}⁺ + Cl_{aq}⁻
(Q = SRCl + DRCl + IR - ECl - S₊ - S₋)
energieën in kcal/mol.

geenszins opvallend grote invloed uitoefent. Daarbij moet men echter bedenken, dat in de alifatische carboniumionen de methylgroep direct aan het positieve koolstofatoom gebonden is en daardoor een grotere werking kan uitoefenen dan wanneer een benzeen-kern er tussen geschakeld is.

Op grond van de berekende dissociatie-energieën van de alkylhalogeniden in oplossing is het inderdaad plausibel, dat de tertiaire butylverbindingen monomoleculair kunnen dissociëren in ionen, terwijl dit niet mogelijk is voor de methylhalogeniden.

Binding tussen carboniumion en negatief ion.

Wij hebben een aantal chemische en fysische argumenten voor het intermediair ontstaan van carboniumionen bij chemische reacties de revue laten passeren. Uiteraard zijn in deze inleiding slechts enkele facetten van carboniumionenreacties belicht. De andere zullen in de volgende voordrachten tot hun recht komen, terwijl er tevens gelegenheid zal zijn om op de problemen, die reeds genoemd werden in ander verband weer terug te komen. Er is echter één vraag, die ik in deze inleiding nog zou willen stellen en bespreken: Moet men een reactievergelijking als bijv. (7) letterlijk opvatten en dus veronderstellen dat het carboniumion enige tijd, los van het negatieve ion, vrij kan bestaan of is dit slechts een gemakkelijke schrijfwijze, die omtrent de vrijheid van het ion niets impliceert?

De beantwoording van deze vraag hangt af van de reactie, die men beschouwt. In de laatste jaren zijn verschillende onderzoeken verricht met het doel hieromtrent een beter inzicht te verkrijgen. Wij willen hier enkele resultaten van het werk van Hückel¹¹⁾ vermelden.

In vergelijking (7) werd reeds aangegeven, dat uit campheenhydrochloride via carboniumionen het isobornylchloride ontstaat. Indien het ion geheel vrij

komt van het Cl⁻-ion zou men kunnen verwachten dat nog twee andere reacties zouden optreden: ten eerste de vorming van bornylchloride, dat zich van isobornylchloride onderscheidt doordat het chlooratoom en het waterstofatoom, dat zich aan hetzelfde koolstofatoom bevindt, van plaats zijn verwisseld en bovendien de racemicering van campheenhydrochloride. Geen van beide processen vindt echter plaats. Daarentegen kan het campheenhydrochloride wel racemiceren, wanneer een sterke complexvormer als SnCl₄ wordt toegevoegd, waardoor het Cl⁻-ion vermoedelijk volledig uit het molecuulverband wordt vrijgemaakt. Er kan dan een Nametkin-omlegging plaats vinden volgens (12).

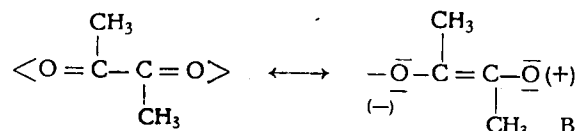
Aan een model kan men gemakkelijk verduidelijken, dat voor de Wagner-Meerwein-omlegging van campheenhydrochloride in isobornylchloride het Cl⁻-ion niet volledig van het carboniumion verwijderd behoeft te worden. Dit is wel het geval voor de verwisseling van Cl met een methylgroep in de cis-positie, die in (12) is aangegeven.

Discussie:

Prof. Oosterhoff voegt aan zijn voordracht nog toe, dat men de naam carbenium-ion kan verdedigen door te letten op de wijze, waarop deze ionen uit onverzadigde verbindingen kunnen ontstaan. Een aethyl-ion kan ontstaan uit een aetheen-molecuul door additie van een proton aan het elektronenpaar, dat de tweede binding tussen de beide koolstofatomen verzorgt. Dit is analoog aan de vorming van een ammonium-ion uit NH₃ door additie van een proton aan het eenzame elektronenpaar van de stikstof. In beide gevallen gaat het optreden van de positieve lading gepaard met een vergroting van het aantal covalente bindingen, wat meestal als kenmerk van onium-verbindingen wordt beschouwd. De e in carbenium herinnert er aan dat men is uitgegaan van een onverzadigde verbinding.

Dr. J. J. Jennen (Antwerpen) merkt op:

Er is nog een andere reden, waarom wij menen dat carbenium- boven carbonium-ion dient verkozen te worden. Niet alleen heeft de carboniumkoolstof een electronen sextet, doch vroeg of laat vindt men een zuurstof met electronen sextet, die men om analogiereden liefst de naam oxEnium-zuurstof zal geven. Een enig voorbeeld lijkt ons diacetyl, waarvoor Calvin en Wood¹⁾ een grensvorm B aannemen, die eigenlijk een zuurstof met electronen sextet bezit:



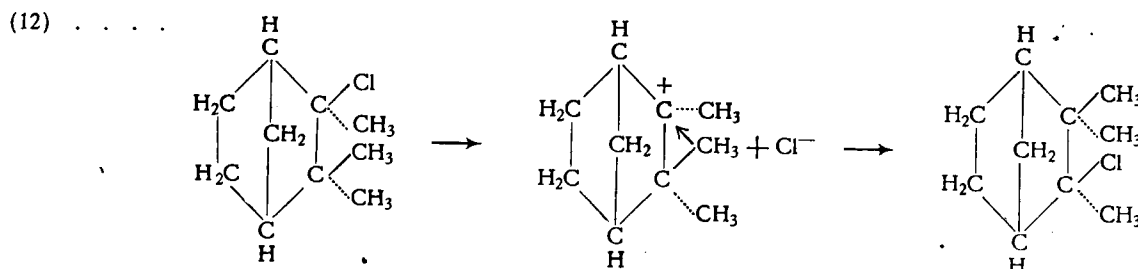
Men kan het woord carbonium nochtans behouden. Wanneer men in een bimoleculaire reactie een transition state tussen koolstof met sextet (= carbenium) en koolstof met octet aanneemt, dan heeft daar de koolstof een septet. Voor deze laatste koolstof hebben wij²⁾ de naam „Carbonium-perichroom” van König verkozen.

¹⁾ Calvin en Wood, J. Am. Chem. Soc. 62, 3152 (1940).

²⁾ J. Jennen, Mededel. Vlaam. Chem. Ver. 13, 99, 101 (1951), zie ook tabel op blz. 140.

Dr. Ir. B. M. Wepster voegt hieraan toe:

De term carbonium-ion kan ook als volgt verdedigd worden. Water en ammoniak kunnen uit de grondtoestand van het



zuurstofatoom resp. het stikstofatoom gevormd gedacht worden door binding van twee resp. drie waterstofatomen. Additie van een proton levert dan oxonium- resp. ammoniumionen. Koolstof in de grondtoestand is tweewaardig, combinatie met twee waterstofatomen leidt dan tot CH_2 (spectroscopisch bekend); additie van een proton levert hier CH_3^+ dat dus in aansluiting op de nomenclatur bij zuurstof en stikstof carbonium-ion genoemd mag worden. Het bezwaar, dat bij de vorming van het carbonium-ion verandering in hybridisatie plaats heeft, kan bestreden worden met op te merken, dat deze ook optreedt bij de vorming van de andere onium-ionen. Tegenover het bezwaar, dat de, gegeven argumenten een sterk formeel karakter bezitten, kan gesteld worden, dat de argumenten tegen de term carbonium-ionen eveneens formeel van aard zijn.

Dr. J. van Dranen opent de discussie over hyperconjugatie met de opmerking:

Het probleem van de hyperconjugatie moet men zien in het algemene verband van het vraagstuk in welke mate wij met onze golfmechanische methodes kleine effecten kunnen bepalen.

De volgende effecten denkt men o.a. met het begrip hyperconjugatie te kunnen verklaren.

1. De hydreringswarmte van methylderivaten van aethen daalt naarmate het aantal methylgroepen groter is (invloed per methylgroep 1 à 2.5 kcal/mol.)
2. De afstand voor een C—C binding van een methylgroep geconjugueerd met een meervoudige binding is kleiner dan de afstand in aethaan (invloed enige honderdsten Å).
3. Het o.p. richtende karakter van toluen kan hiermede verklaard worden (verschil in activeringsenergie enige kcal/mol.).

Teneinde deze effecten golfmechanisch te verklaren (Mulliken) combineert men de drie 1s-golf functies van de drie H-atomen van de methylgroep tot een symmetrische F-orbital en 2 quasi- π -orbitals, die hetzelfde symmetrie-karakter hebben als de P_x - en P_y -orbitals van de dubbele binding. Hierdoor kunnen dus de quasi- π -electronen van de methylgroep conjugeren met de π -electronen van de meervoudige binding waardoor dus een energie-winst (daling) optreedt ten opzichte van het niet geconjugueerde systeem.

Het is nu mogelijk ook zonder op het begrip hyperconjugatie in te gaan enkele algemene opmerkingen te maken in verband met de grootte van het energie-effect. Het is helaas een feit, dat de golfmechanische berekeningen voor chemische systemen steeds een fout van de orde van grootte van 0.5—1 eV bevatten. Dit wordt veroorzaakt door de omstandigheid dat men gedwongen is in de gebruikte golf functies het correlatie-effect te verwaarlozen¹⁾ (d.w.z. het feit, dat door de Coulombse afstoting de electronen elkaars golf functies beïnvloeden; golfmechanisch uit zich dit door het ontbreken van de r_{12} , afstand der electronen term).

Wat betreft de meer experimentele waarde van de stabilisatie of resonantie-energie kan opgemerkt worden dat deze bepaald wordt door gebruik te maken van het feit dat de bindings-energie van een bepaalde binding constant is, zodat men de totale bindingsenergie van een structuur (beter woord is electronen-configuratie) door een eenvoudige optelling kan berekenen. Zolang het nu gaat om resonantie-energieën van aromatische moleculen tussen de 30 en 100 kcal/mol. is dit geoorloofd, maar het probleem wordt anders indien men steunende op deze constantheid en additiviteit effecten van enkele kcal gaat onderzoeken.

Wil men deze constantheid van bindingsenergie zowel als van afstand nader onderzoeken dan moet men wel degelijk rekening houden met een ander verschijnsel, nl. het verschil in hybridisatie.

In de oorspronkelijke hybridisatie-opvatting van Pauling werd het radiaal afhankelijk gedeelte van de s- en de p-functies aan elkaar gelijk gesteld.

In ruwe benadering gaat dit wel, maar gaat men nu kleine effecten onderzoeken dan doet het feit, dat het maximum van de s-golf functies dichter bij de kern ligt zijn invloed gelden.

Uit de volgende tabel blijkt de verre van te verwaarlozen invloed hiervan²⁾.

molecuul	binding	afstand	dissociatie-energie
CH_4	sp^3	1.094 Å	104 kcal
C_2H_4	sp^2	1.087 Å	106 kcal
C_2H_2	sp	1.059 Å	121 kcal

Aan elk onderzoek betreffende hyperconjugatie moet dus een discussie voorafgaan in hoeverre een eventuele verandering in hybridisatie zijn invloed doet gelden.

Tegen het construeren van de quasi- π -orbitals zijn ook nog wel enige, tot nu toe weinig onderkende, bedenkingen in te

brengen. Noemt men de 1s-functies van de waterstofatomen a, b en c en de valentiefuncties van het koolstofatoom van de methylgroep resp. t_a , t_b en t_c , dan verandert men de ladings-verdeling van de methylgroep niet door deze andere hybridisatie indien deze golf functies orthogonaal t.o.v. elkaar zouden zijn. Het zou dan nl. alleen op een andere distributie aankomen (in plaats van a^2 , t_a^2 , b^2 , t_b^2 ; etc. op a^2 , b^2 , ..., p_x^2 , p_y^2 , ...). Door het verre van orthogonaal zijn (de overlap of non-orthogonality integraal is bijv. voor a en $t_a = 0.72$) kunnen de overlap-ladingen at_a etc. naar verhouding aanzienlijk zijn en deze veranderen wel ($at_a, bt_b, \dots \rightarrow a, b, a, c$) door de constructie van quasi-orbitals. Zonder hierop verder in te gaan kan opgemerkt worden dat deze kwestie weer min of meer in orde zou komen, indien men ge-antisymmetriseerde golf functies zou gaan gebruiken, maar dit doet men niet en het is ook praktisch onmogelijk³⁾.

Verder is het ook zo dat de quasi- π -orbitals die aldus ontstaan zijn wel het juiste symmetriekarakter bezitten om te conjugeren, maar overigens een geheel andere ladingsverdeling en energie vertegenwoordigen dan de gewone π -golf functie van het koolstofatoom, zodat de conjugatie heel weinig effectief kan zijn.

Tevens moet men er rekening mee houden dat door wijzigingen in electro-negativiteit zowel door substitutie van een methylgroep voor een H-atoom als door veranderingen in hybridisatie het inductie-effect zijn invloed kan doen gelden. Dit effect kan in vele gevallen zeker wel van dezelfde grootte-orde zijn als het effect dat men door hyperconjugatie beschreven denkt. Wij zouden veel beter dan thans op de hoogte moeten zijn van de verschillen in electronegativiteit van de atomen in het molecule om de waarde van de hyperconjugatie te kunnen bepalen.

¹⁾ J. van Dranen, Proefschrift blz. 16, Amsterdam 1951.

²⁾ A. D. Walsh, The labile molecule (Faraday Soc.) blz. 18 (1947).

³⁾ Enigszins paradoxaal kan men zeggen dat indien onze golf-mechanische methodes zo nauwkeurig zouden zijn dan wij de hyperconjugatie-energie zouden kunnen berekenen, wij de hyperconjugatie als benaderingsmethode niet meer nodig zouden hebben.

Vervolgens merkt Dr. E. C. Kooyman op:

- a) Nemen we hyperconjugatie aan ter verklaring van de stabiliteit van bijv. het tert. butyl-ion, dan moet dus — indien structuren van het type (11) merkbaar van belang zijn — de pluslading voor een belangrijk deel op de waterstof-atomen overgaan. Hiermede moet een stijging in solvatatie-energie gepaard gaan in de richting primair-secundair-tertiair. In tabel I is juist aangenomen, dat een daling optreedt. Bij optreden van hyperconjugatie moeten de verschillen tussen Q-waarden dus nog groter worden. Tertiaire halogeniden zouden dus wel zeer instabiel worden.
- b) De verschillen tussen de verschillende I_R -waarden (tabel I) zijn van de orde van grootte van de resonantie-energie in benzeen. Het is opmerkelijk, dat hiervoor nog geen bevredigende quantenmechanische verklaring is te geven, te meer daar deze verschillen toch verantwoordelijk moeten worden geacht voor de zeer sterke voorkeur tot vorming van tertiaire carbonium-ionen (zie bijv. voordracht Dr. Sixma en Dr. Rijnders). Voor het allylradicaal is I_R zelfs groter dan voor het C_2H_5 radicaal (nl. 208 kcal¹⁾); de stabilisatie van het allylion is dus relatief kleiner dan voor het radicaal.

¹⁾ M. Swarc, Disc. Faraday Soc. 10, 336 (1951).

Over hetzelfde punt zegt Prof. Ketelaar:

De hyperconjugatie is m.i. een ongelukkige vinding, die geen wezenlijke verklaring inhoudt. De wijziging in de C—H-binding in de reeks aethaan, aethen en aethyn, die zeer aanzienlijk is, is in de eerste plaats het gevolg van een wijziging van de bindingsgraad (wijziging van de hybridisatie).

Antwoord:

Zoals uit deze discussie-opmerkingen blijkt, is er weinig vertrouwen in de mogelijkheid om de invloed van alkylgroepen op de stabiliteit van carbonium-ionen met behulp van hyperconjugatie te verklaren.

Ook in mijn voordracht heb ik er reeds op gewezen dat de quantitative verklaring van de verschijnselen die men in de literatuur graag de benaming „hyperconjugatie” samenvat, nog zeer onbevredigend is. Ik zou in het huidige stadium van de theorie echter niet willen beweren, dat dit begrip in beginsel

geen wezenlijke verklaring zou inhouden. Inderdaad is het echter nuttig in gedachten te houden, dat naast hyperconjugatie ook andere verklaringsmogelijkheden de aandacht verdienen, zoals wijziging van de hybridisatie en verschil in polarisatie van de σ -bindingen, waar ook Dr. van Dranen aan het eind van zijn opmerking op heeft gewezen.

Met Dr. Kooyman ben ik het eens dat men er zich over mag verwonderen, dat nog geen bevredigende quantenmechanische verklaring van de stabiliteitsverschillen tussen carbonium-ionen is gegeven, aangezien de effecten van dezelfde orde van grootte zijn als de resonantie-energieën van systemen met geconjugeerde dubbele bindingen.

Ik betwijfel of het op het ogenblik mogelijk is om uit solvatatie-energieën van koolwaterstoffen of carbonium-ionen iets omtrent de ladingsverdeling of veranderingen van de ladingsverdeling in de C—H-bindingen te concluderen. De verschillen in solvatatie-energie, die in tabel I zijn vermeld, hangen samen met de grootte van de ionen.

Verder merkt Prof. Ketelaar nog op:

1°. Bij de krypto-ionenreacties moet men zich voorstellen, dat tot de „overgangstoestand” de polaire configuraties de overheersende bijdrage leveren in tegenstelling tot de uitgangstoestand, zonder dat er dus sprake is van ionen. Door de grotere solvatatie-energie, in de daarvoor geschikte oplosmiddelen, van de polaire overgangstoestand vergeleken met de uitgangstoestand wordt de activeringsenergie verlaagd en dus „loopt” de reactie in dit oplosmiddel.

2°. Bij het gebruik van „appearance”-potentialen voor de ionisatie-potentiaal bedenke men wel dat de eersten de z.g. verticale ionisatie-energie geven en niet de soms vrij belangrijke rearrangement-energie (ruimtelijk en van de trillingsenergie).

Antwoord:

Inderdaad zal het voor vele reacties, die men gemakshalve onder het extreme geval van volledige ionisatie rangschikt, beter zijn om van polarisatie te spreken. De criteria voor deze onderscheiding zijn echter nog niet ver genoeg ontwikkeld om met vrucht te worden gehanteerd. Het probleem van de vrijheid van de carbonium-ionen hangt hier natuurlijk nauw mee samen.

De in tabel I vermelde ionisatie-energieën zijn afgeleid uit „appearance potentials” van de ionen in het massaspectrum van koolwaterstoffen, gecombineerd met andere (thermische) gegevens. Het is moeilijk na te gaan in hoeverre de ionen, waarop deze ionisatie-energieën betrekking hebben, dezelfde configuratie hebben als de overeenkomstige carbonium-ionen, die bij chemische reacties in vloeistoffen voorkomen. Indien de energieverandering, die tengevolge van de configuratieverandering zou kunnen optreden, het gevolg is van een wijziging van de ruimtelijke factoren en van trillingsenergie, zou men verwachten dat de verschillen tussen de in de tabel genoemde ionen nog groter zouden worden.

Indien ook een verandering van hybridisatie optreedt is het moeilijker de invloed op de in de tabel vermelde getallen te schatten.

Experimenteel blijkt echter dat het voor de ionisatie-energie meestal geen verschil maakt uit welke koolwaterstof de ionen ontstaan. Ook is de overeenstemming met ionisatie-energieën, afgeleid uit spectroscopische gegevens, zeer goed.

Indien men te maken zou hebben met belangrijke wijzigingen van de energie-inhoud van carbonium-ionen ten gevolge van configuratieveranderingen, zou men genoemde overeenstemming niet verwachten.

Prof. J. P. Wibaut vraagt:

Hoe wordt de dissociatie-energie ($D(RCl \rightarrow R + Cl)$) berekend uit de thermische ontleding van RCl: deze dissociatie verloopt toch: $C_nH_{2n+1}Cl \rightarrow HCl + C_nH_{2n}$.

Spreker wijst ook op Baeyer's onderzoeken over een verbinding met positieve koolstof (C_6H_5)₃CCl (halochromie van Baeyer).

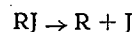
Antwoord:

Voor het bepalen van de dissociatie-energie van alkylhalogeniden is door Polanyi en medewerkers gebruik gemaakt van de analyse van het reactieverloop van de dissociatie van bijv. alkyljodiden. Het bleek dat de gemeten reactiesnelheid vaak mag worden geïdentificeerd met de snelheid van de eerste stap in het reactieproces, namelijk de monomoleculaire dissociatie:

¹⁾ Hantzsch, A., Ber. 54, 2573 (1921).

²⁾ Meerwein, H., Emster, K. van, Ber. 55, 2500 (1922).

³⁾ Bartlett, P. D., Pöckel, I., J. Am. Chem. Soc. 60, 1585 (1938); Bartlett, P. D., Gill, J. D., J. Am. Chem. Soc. 63, 1273 (1941).



Wanneer men veronderstelt dat voor de omgekeerde reactie geen activeringsenergie nodig is, mag men de *activeringsenergie* voor de dissociatie gelijk stellen aan de *dissociatie-energie*. Uit deze dissociatie-energie, gecombineerd met de vormingswarmte van het alkyljodide en van jodiumatomen, kan men de vormingswarmte van het alkylradicaal berekenen. Voor andere alkylhalogeniden, waarvoor het reactieverloop een zo eenvoudige interpretatie meestal niet toelaat, kan men de dissociatie-energie berekenen, wanneer men de gegevens omtrent de vormingswarmte combineert met de op de zojuist genoemde wijze bepaalde energie-inhoud van het alkylradicaal.

De hier geschetste methode is met veel onzekerheden behept; op de interpretatie van het reactieverloop is critiek vaak mogelijk, evenals op de wijze, waarop een schatting van de activeringsenergie is gemaakt.

Wanneer men de resultaten vergelijkt met de gegevens, die men uit onderzoeken met de massaspectrometer heeft afgeleid, dan blijkt dat de orde van grootte en de volgorde van de dissociatie-energie door Polanyi bepaald, voor berekeningen, zoals in mijn voordracht geschetst, goed bruikbaar zijn.

Dr. J. van Alphen vraagt:

Vergeet Wizinger bij zijn beschouwingen niet de methoxygroepen? Men kan nl. de aetheengroep in het dianisylaetheen weglaten en verkrijgt dan het 4,4'-dimethoxydiphenyl, een stof met volkomen analoge eigenschappen (vergelijk Rec. trav. chim. 49, 769 (1930); 50, 415, 657, 1111 (1931)), zodat zijn verschijnselen niets met het carboniumion te maken hebben, maar veroorzaakt worden door oxoniumverbindingen.

Antwoord:

In mijn voordracht heb ik er op gewezen, dat bij zuurstof- of stikstofhoudende verbindingen het vaak van de omstandigheden of van persoonlijke voorkeur af kan hangen of men de aanduiding carboniumion zal kiezen of de naam oxoniumion of ammoniumion zal gebruiken. De positieve lading is over de atomen van het molecuul verdeeld en zolang wij niet beter over deze verdeling zijn ingelicht heeft het weinig nut er over te twisten, welke naam de meest passende is.

Ik geloof niet, dat Wizinger de aanwezigheid van zuurstof- of stikstofatomen vergeet, maar hij houdt er van om in het kader van zijn beschouwingen de aandacht op de aetheengroep te concentreren. Inderdaad krijgt zijn betoog daardoor een zekere eenzijdigheid.

Uit het feit, dat men analoge verschijnselen kan waarnemen, indien de aetheengroep ontbreekt, zoals blijkt uit Uw onderzoeken over de indirecte substitutie, mag men echter niet concluderen dat deze verschijnselen niets met het carboniumion te maken hebben. Het geconjugeerde systeem van het diphenyl is ten minste zo belangrijk als de aanwezigheid van de zuurstofatomen.

Prof. S. C. J. Olivier vraagt:

Wanneer de hydrolyse van methylchloride ook in zuur milieu beschouwd moet worden als een bimoleculaire reactie impliceert dit, dat deze hydrolyse (bijv. met 0.1, 0.2 molair zoutzuur) langzaam moet gaan naarmate de zuurgraad groter wordt. Is dit werkelijk geconstateerd? Dit zou in strijd zijn met wat algemeen wordt waargenomen bij de hydrolyse van halogeniden in zuur milieu waarbij, zover mij bekend, nooit enige invloed van H-ionen wordt waargenomen.

Dr. Ir. B. M. Wepster merkt naar aanleiding van deze vraag op:

Bij de bedoelde hydrolyse kunnen — en zullen — als nucleofiel agens fungeren: OH(−), H₂O en H₃O(+); van deze serie is het negatieve ion uiteraard het krachtigste reagens, terwijl het positieve ion onder de gebruikelijke omstandigheden geen rol van enige betekenis zal spelen. In alkalisch milieu treedt in hoofdzaak het hydroxyl-ion op als reagens en vertoont de bimoleculaire reactie een kinetiek van de tweede orde. Verlagen wij nu de pH dan ontstaat tenslotte de situatie dat de concentratie van hydroxyl-ionen zo klein is, dat de (langzamere) hydrolyse vrijwel geheel door de aanval van H₂O moleculen voltrokken wordt; de bimoleculaire reactie vertoont dan een kinetiek van de eerste orde, en de snelheid is dus ongevoelig voor verdere verlaging van de pH (verg. ook het volgende artikel, sub 3).

⁴⁾ Hammett, L. P., Deyrup, A. J., J. Am. Chem. Soc. 55, 1900 (1933).

⁵⁾ Wizinger, R., J. prakt. Chem. 154, 1 (1939).

⁶⁾ Whitmore, F. C., Rothrock, H. S., J. Am. Chem. Soc. 54, 3431 (1932).

⁷⁾ Baker, J. W., Nathan, W. S., J. Chem. Soc. 1935, 1840.

- 8) Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Brown, W. G., J. Am. Chem. Soc. 63, 41 (1941).
 9) Baughan, E. C., Evans, M. G., Polangi, M., Trans. Faraday Soc. 37, 377 (1941).
 10) Evans, A. G., The Reactions of Organic Halides in Solution, Manchester, 1946.

- 11) Hückel, W., Angew. Chem. 55, 227 (1942); Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse (1949) 59.
 12) Stevenson, D. P., Hydrocarbons, Discussion of the Far. Soc. no. 10 (1951) 35.

Aliphatische en aromatische substitutie

door B. M. Wepster

541.6:542.9

Laboratorium voor Organische Chemie der Technische Hogeschool, Delft.

The chief principles of substitution on reactions in aliphatic and aromatic compounds are discussed in the following five chapters:

1. Introduction.
2. Substitution types (nucleophilic and electrophilic).
3. Duality of mechanisms (monomolecular and bimolecular).
4. Aliphatic compounds.
5. Aromatic compounds.

The discussion is mainly based on the theories of Ingold and Hughes and their collaborators and is illustrated by simple examples.

1. Inleiding.

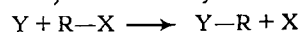
Een kort onderzoek naar hetgeen men bij een bespreking van aliphatische en aromatische substitutie zou kunnen behandelen, is voldoende om te beseffen, dat in een bestek als het huidige, een uiteenzetting van de desbetreffende theorie en praktijk uitermate onvolledig moet blijven. Dit geldt reeds als men alleen de klassieke („overall”) substitutie-reacties op zou willen nemen, doch dringt zich nog sterker op als men zich realiseert, dat vele onderdelen van reacties welke door de gemiddelde organicus niet als substitutie-reacties geassocieerd worden, gemakkelijk als zodanig herkend kunnen worden; hier zij thans alleen herinnerd aan de „additie” van broom aan een alkeen welke volgens recente opvattingen¹⁾ beschreven kan worden als een electrophiele additie, gevolgd door een nucleophile substitutie, eventueel ook als twee opeenvolgende substituties. Deze speelruimte van onderwerpen wordt slechts in geringe mate verkleind door de naam van dit symposium; immers het carbonium-ion kan, gelijk hieronder nader zal blijken, zowel reagens als reagerende stof zijn, het kan tijdens de reactie omgezet worden, maar ook gevormd (en weer verder omgezet). Met andere woorden, wij moeten ons niet alleen bezig houden met nucleophile, maar tevens met electrophiele substitutie-reacties.

Deze voordracht heeft wellicht het meeste nut, indien wij ons beperken tot het aangeven van de voornaamste principes, welke substitutie-reacties beheersen; daarbij zal de aandacht geconcentreerd worden op de klassieke substitutie-reacties, terwijl gepoogd zal worden de principes zoveel mogelijk met direct bruikbare, huiselijke voorbeelden te illustreren.

Is dus enerzijds de taak dit overzicht te geven, lastig te noemen, anderzijds is deze opgave in de laatste 15 à 20 jaren stellig aanzienlijk vereenvoudigd door een zo grote vooruitgang in het begrijpen van substitutie-reacties, dat een goed bruikbare classificatie mogelijk is geworden. In het volgende zal gebruik gemaakt worden van een beschouwingswijze en een nomenclatuur welke grotendeels door de belangrijkste school op dit gebied — die van Ingold en Hughes — ontwikkeld is.

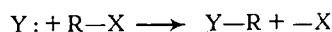
2. Substitutie-typen¹⁾²⁾.

Beschouwen wij de heterolytische substitutie:

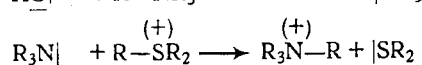
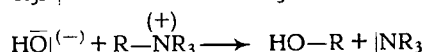
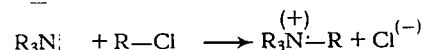
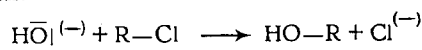


dan zijn hier twee mogelijkheden:

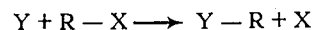
- (a) Y levert beide electronen van de binding Y—R, terwijl X beide electronen van de binding R—X met zich neemt:



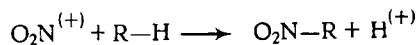
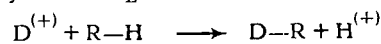
In dit geval reageert Y tengevolge van een affiniteit voor kernen, voor electronenarme plaatsen; Y is een *nucleophile reagens*, de substitutie een *nucleophile substitutie*, symbool S_N . De ladingstoestanden van Y en X zijn hier thans niet essentieel (verg. 4;3,4); voorbeelden:



- (b) X laat beide electronen van de R—X binding achter en Y levert geen electronen voor de Y—R binding:



Hier reageert Y tengevolge van een affiniteit voor electronen, voor electronenrijke plaatsen; Y is een *electrophiel reagens*, de substitutie een *electrophiele substitutie*, symbool S_E . Voorbeelden:



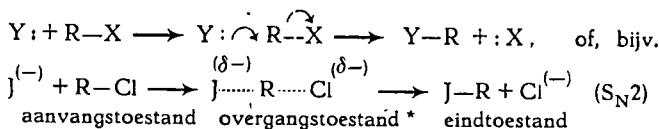
De vraag of type a) dan wel b) op zal treden, hangt uiteraard van vele factoren af. Voor een S_N reactie is het noodzakelijk dat Y een vrij electronendoublet bezit, maar omgekeerd behoeft een reagens met vrije paren niet nucleophiel te reageren (vb. $NO_2^{(+)}$). De aard van X is evenzeer van groot belang, hier speelt natuurlijk de neiging tot het medenemen van een electron (Cl) respectievelijk de „tegenzin” hiertoe (H), een rol. Wat betreft het karakter van R, zij hier gewezen op het feit, dat bij

verzadigde verbindingen de S_N reactie de meest voorkomende, de als regel vlotst verlopende is (hydrolyse alkylhalogeniden), terwijl daarentegen bij onverzadigde verbindingen de S_E reacties overheersen (nitratie van benzeen). De oorzaak van dit opmerkelijke feit kunnen wij zoeken in de elektronenverdelingen van de verbindingstypen in kwestie⁴⁾. Bij onverzadigde verbindingen moet een nucleofiel reagens, om de desbetreffende koolstofkern te bereiken, een laag van π -electronen doordringen; de kernen liggen hier ingebed in een bij dit reactietype beschermende laag van negatieve lading. Ten opzichte van een electrophiel reagens geldt deze stereo-electronische hindering, zoals vanzelf spreekt, niet. Bij verzadigde verbindingen zijn alle electronen in hun σ -bindingen in sterke mate tussen de kernen gelocaliseerd en derhalve zijn enerzijds de kernen bij nadering van nucleofiele reagentia relatief onbeschermd, terwijl anderzijds electrophiele reagentia de sterkte van de σ -bindingen tot hun nadeel ondervinden. Wij komen later nog op dit beeld terug (5:4,2).

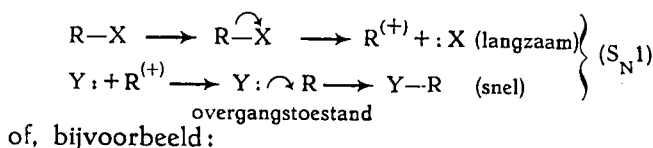
3. Dualiteit van mechanismen²⁾³⁾.

Vooral op grond van reactiesnelheidsmetingen is men tot de conclusie gekomen, dat zowel bij S_N als bij S_E reacties twee mechanismen onderscheiden moeten worden, en wel S_N1 en S_N2 reacties, respectievelijk S_E1 en S_E2 reacties. Wij zullen ons in deze algemene discussie tot de S_N1 en S_N2 reacties beperken, de andere zijn analoog.

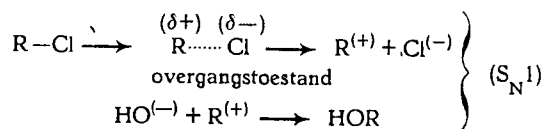
(3:1). S_N2 . — Bij dit mechanisme verloopt de reactie in één trap, tijdens welke de electronenparing tussen Y en R („bond making”) synchroon verloopt met het verbreken van de binding tussen R en X („bond breaking”). Dit proces wordt veelal als volgt geformuleerd:



Het cijfer 2 wordt aan S_N toegevoegd om aan te geven dat de reactie bimolecuair is, d.w.z. dat de covalenties van twee moleculen (ionen) bij de reactie in het spel zijn; deze moleculariteit behoeft niet in eenvoudig verband te staan met de kinetische orde welke de reactie onder bepaalde omstandigheden vertoont⁵⁾.



of, bijvoorbeeld:



*) De term „transition state” wordt hier vertaald als „overgangstoestand”; het reeds in 1913 in analoge zin door F. E. C. Scheffer gebruikte „tussentoestand” is thans om verschillende redenen minder passend.

(3:2). S_N1 . — Bij dit mechanisme verloopt de reactie in twee trappen, waarbij de eerste, een ionisatie van $R-X$, de snelheid van de reactie bepaalt, terwijl de tweede trap een snelle volgreactie is. Dit proces is als volgt te formuleren:

Het cijfer 1 wordt aan S_N toegevoegd om aan te geven dat de trap die de snelheid bepaalt, een monomoleculaire reactie is, waarbij dus de covalenties van slechts één molecuulsoort betrokken zijn.

De hierboven besproken mechanismen zijn in fig. 1 geïllustreerd.

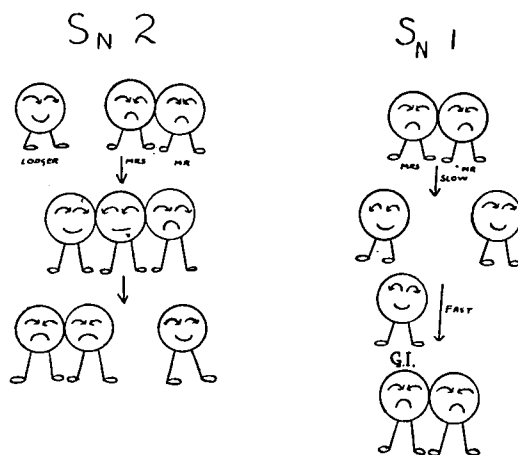


Fig. 1. Wandplaat ter illustratie van de S_N2 en S_N1 mechanismen, door een onbekende meester van University College, Londen, naar aanleiding van de uitreiking van de Davy-medal, 1946, aan Prof. C. K. Ingold.

(3:3). Argumenten voor de dualiteit van mechanismen. — Het is wellicht nuttig, reeds hier enkele experimentele bewijzen voor de besproken dualiteit van mechanismen te vermelden. Gezien het feit dat de oudere conceptie van de S_N2 reactie geen moeilijkheden met zich brengt, zij dit alleen gedaan voor de S_N1 reactie³⁾.

(a) Bij hydrolyse van tert.butylchloride in waterig alcoholisch milieu in tegenwoordigheid van een kleine overmaat kaliumhydroxyde, wordt een kinetiek van de eerste orde waargenomen, de concentratie van het hydroxyde is niet van belang⁶⁾. Een dergelijke kinetiek zou ook verkregen worden indien de reactie bimolecuair was, met water of alcohol als substituerend agens. Het is echter niet denkbaar dat H_2O of $EtOH$ als nucleofiel agens zou werken bij aanwezigheid van een zo grote concentratie van de zo veel sterker nucleofiele $OH^{(-)}$ ionen.

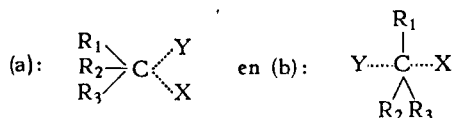
(b) Indien men dezelfde hydrolyse uitvoert in mierenzuur van zodanige sterkte (bijv. 99.5 %), dat de concentraties van tert.butylchloride en water vergelijkbaar zijn, dan blijkt de hydrolysesnelheid onafhankelijk van de waterconcentratie te zijn⁷⁾; analoge proeven met radioactieve indicatoren bevestigen het monomoleculaire verloop⁸⁾.

Hiermede zijn de argumenten geenszins uitgeput, doch het zou thans te ver voeren hier nader op in te gaan. Wel zij er de nadruk op gelegd dat de dualiteit van mechanismen de sleutel is, welke de oplossing heeft gegeven voor de verklaring van vele schijnbare tegenstrijdigheden in de literatuur, en tevens ook aanleiding is geweest tot vele nieuwe onderzoekingen. De onderscheiding van deze mechanismen is te beschouwen als een van de belangrijkste aanwinsten van de theoretische organische chemie.

4. Aliphatische verbindingen *).

In het volgende zullen een aantal essentiële details van substitutie-reacties in aliphatische verbindingen ter sprake gebracht worden.

(4:1). S_N2 . — *Stereochemie, sterische hindering*. A priori komen hier twee reactiemogelijkheden in aanmerking: a) een waarbij de substituent Y ook in stereochemisch opzicht de plaats van X inneemt; b) een waarbij dit niet het geval is, doch inversie optreedt. De corresponderende overgangstoestanden kunnen als volgt uitgebeeld worden:



Mechanisme b) blijkt nu op theoretische gronden energetisch veel voordeliger dan a) ⁹⁾, en experimenteel werk is hiermede ook steeds in overeenstemming. De volgende waarnemingen zijn in dit verband afdoende:

1°. Het „kooimolecule” 1-chloor-apocamphaan vertoont geen neiging tot reactie volgens het S_N2 (of S_N1) mechanisme ¹⁰⁾. Dit is, als schema b) juist is, geheel begrijpelijk, want hierbij hoort een nadering van Y aan de „achterzijde” van $R_1R_2R_3CX$ en deze naderingsrichting is geheel geblokkeerd als gevolg van de onderlinge verbinding van de groepen R_1 , R_2 en R_3 . Indien daarentegen schema a) een normale reactieweg zou voorstellen, dan zou voor de verbinding in kwestie wel stellig een zekere reactiviteit verwacht mogen worden.

2°. Bij de bimoleculaire reactie van een optisch actief halogenide met radioactieve halogeen-ionen, waarbij de substitutie zich afspeelt aan het optisch actieve koolstofatoom, blijkt het verlies van optische activiteit geheel parallel te lopen met de vermindering van de concentratie van radioactieve ionen; met andere woorden, elke substitutie gaat gepaard met optische inversie ³⁾.

Het is duidelijk dat het voorgaande de verklaring van de inversie volgens Walden in zich bergt, en metterdaad kan dit vroeger zo mysterieuze verschijnsel thans als in hoofdlijnen begrepen beschouwd worden ¹¹⁾ ³⁾. Tevens kan men dus, indien men zeker is van een S_N2 mechanisme, met stelligheid besluiten tot het optreden van inversie volgens Walden. Als toepassing hiervan zij vermeld, dat op deze basis kortgeleden is aangetoond ¹²⁾, dat de d-(+)-glycerol-aldehyde-standaard voor, koolhydraten en hydroxyzuren in logisch verband staat met de l-(-)-serine-standaard voor peptiden en aminozuren.

Beschouwen wij nogmaals schema b), dat dus een beeld geeft van de overgangstoestand van een S_N2 reactie. De ruimtelijke bouw is zodanig dat Y, C en X op een rechte lijn liggen, of althans zo goed mogelijk, en dat de overige (co)valenties van C liggen in een vlak loodrecht op deze lijn. Dit beeld heeft het mogelijk gemaakt de merkwaardige reactiviteit van neopentylverbindingen te begrijpen. Het opmerkelijke gedrag van deze verbindingen zij hier geïllustreerd met de volgende verhoudingen van S_N2 snelheids-

constanten voor reactie met natriumaethylaat in absolute alcohol, bij 55°, in de reeks van β -methylgesubstitueerde aethylbromiden ³⁾ ¹³⁾:

Et	nPr	iBu	neo Pen
4:1	9:1	7000:1	

Het neopentylbromide vertoont derhalve zeer weinig neiging tot reactie volgens een S_N2 mechanisme. Dit blijkt nu een gevolg te zijn van de sterische verhoudingen in de overgangstoestand: de cumulatie van methylgroepen aan het β -standige koolstofatoom veroorzaakt, vooral bij invoering van de laatste methylgroep, een zeer aanzienlijke sterische hindering als gevolg van het feit, dat de tussentoestand niet is op te bouwen zonder dat aanzienlijke compressie van van der Waals sferen optreedt. Hierdoor stijgt de activeringsenergie van isobutylbromide, 22.8 Cal/mol, tot 26.2 Cal/mol. bij neopentylbromide.

Ten aanzien van dit type van sterische hindering zij nog verwezen naar enkele analoge gevallen welke reeds lang bekend waren, te weten het gebrek aan reactiviteit van 2,2-dimethyl-1,3-dibroompropan en van pentaeritrylbromide (ten opzichte van kaliumcyanide en natrium-malonester bijvoorbeeld). In deze verbindingen valt een „tweevoudig”, respectievelijk „alzijdig” neopentylsysteem te onderkennen.

(4:2). S_N1 . — (4:2.1). *Eerste trap, ionisatie*. — Bij de eerste trap van het S_N1 mechanisme wordt een carbonium-ion gevormd. Enkele kinetische argumenten ten gunste van dit mechanisme zijn reeds eerder genoemd, maar toch stond men aanvankelijk nogal sceptisch tegenover de idee. Met name vroeg men zich af, lettende op de grote ionisatie-energieën van de desbetreffende bindingen — omtrent 200 Cal/mol — of het energetisch gezien wel redelijk was ionisatie aan te nemen ³⁾. Het antwoord op deze vraag is, dat in oplossing de gevormde ionen zodanig gesolvateerd zijn, dat de ionisatie-energie (betrekkende hebbende op de gasfase) goeddeels gecompenseerd wordt. Men bedenke bijvoorbeeld, dat de roosterenergie van natriumchloride 181 Cal/mol bedraagt, en dat desondanks water in staat is het kristal af te breken. In eerste aanleg heeft bovenstaande argumentatie uit de aard der zaak alleen betrekking op de ionisatiewarmte en niet op de activeringsenergie van de ionisatie. Wij moeten ons dus voorstellen, dat reeds de tussentoestand een aanzienlijke solvatatie-energie bezit, hetgeen overigens ook alleszins aannemelijk te noemen is (zie 4:3.4).

Bij het S_N1 mechanisme speelt dus het oplosmiddel een beslissende rol, en mede daarom is wel de term multi- of polymoleculair mechanisme voorgesteld. Het bezwaar tegen een dergelijke nomenclatuur is natuurlijk, dat dan alle reacties polymoleculair zouden zijn, aangezien het oplosmiddel altijd een rol speelt ¹⁴⁾.

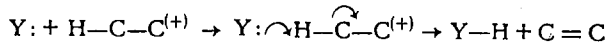
(4:2.2). — *Het carbonium-ion*. — De ruimtelijke bouw van een carbonium-ion in gastoestand is niet met zekerheid bekend ¹⁵⁾. In oplossing is de meest stabiele toestand stellig diegene waarin de drie aan koolstof gebonden kernen met het koolstofatoom in één vlak liggen. Het meest overtuigende argument hiervoor is wellicht het gedrag van derivaten van kooimoleculen als 1-chloor-apocamphaan ¹⁰⁾, dat geen neiging vertoont tot reacties volgens het S_N1 mechanisme (verg. 4:1.1°). De enige houdbare verklaring is die, welke uitgaat van het feit, dat een eventueel gevormd carbonium-ion in dit geval pyramidaal moet

*) De reacties van vinyl-derivaten zullen niet besproken worden. De gebruikelijke vergelijking met aromatische verbindingen ²⁾ is door het werk van Reppe en medewerkers zwak komen te staan (zie bijvoorbeeld de bereiding van vinylaether); de situatie is echter niet geheel helder, nader onderzoek is stellig gewenst.

zijn, en niet kan overgaan in de (stabielere) vlakke configuratie. Omgekeerd kan men hieruit dus besluiten, dat een „normaal” carbonium-ion vlak zal zijn.

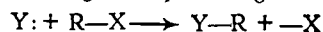
De redenen voor deze coplanariteit zijn minder duidelijk. Hierboven werd reeds aangeduid, dat het niet bekend is, welke de meest stabiele configuratie is voor drie bindingen uitgaande van een positief geladen koolstofatoom. Voor carbonium-ionen welke gecompliceerder zijn dan methyl wordt veelal opgemerkt, dat hyperconjugatie de coplanaire bouw stabiliseert, juist zoals (eerste-orde) conjugatie dit doet¹⁶⁾. Een andere factor zal evenwel zijn het verschil in solvatatie-energie tussen pyramidale en vlakke bouw. Daar de energieën betrokken bij de solvatatie veel groter zijn dan die bij de hyperconjugatie (orde van grootte 100 resp. 10 Cal/mol), lijkt het ons zeker mogelijk en — lettende op het ontbreken van S_N1 reactiviteit bij 1-chloor-apocamphaan — zelfs waarschijnlijk, dat voor de vlakke-structuur van carbonium-ionen solvatatie een belangrijker rol speelt dan hyperconjugatie.

(4;2,3). — *Tweede trap, vorming van producten.* — Het lot van de gevormde carbonium-ionen beslist uiteraard over de producten van de reactie; hiervoor is dus, gegeven een S_N1 reactie, de aard van X in eerste aanleg niet van belang. Wij moeten er nu rekening mee houden, dat het carbonium-ion op verschillende wijzen kan reageren. Bij reactie met het oplosmiddel spreekt men van „solvolyse”, bij reactie met toegevoegd reagens heeft men uiteraard te maken met gewone substitutie. Maar bovendien zijn ook de mogelijkheden van alkeen-vorming en omlegging (gevolgd door verdere reactie) aanwezig^{17) 18)}. De vorming van alkeen, welke immers als een substitutie aan waterstof van een β -standig koolstofatoom van een carbonium-ion is te beschouwen, zij hier nog schematisch geïllustreerd (zie ook 4;6,3°):

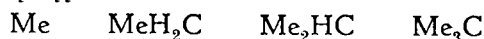


De omleggings-reacties komen in de voordracht van Dr Sixma ter sprake.

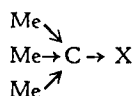
(4;3). S_N1 en S_N2 . — *De invloed van de structuur en van de omgeving*^{2) 3)}. Na de bovenstaande bespreking van enkele van de grondslagen van S_N1 en S_N2 reacties, kunnen wij thans overgaan tot een meer gedetailleerde beschouwing betreffende het mechanisme dat bepaalde substitutie-reacties onder bepaalde omstandigheden zullen vertonen. Wij zullen daartoe achtereenvolgens de invloed van factoren van verschillende aard nagaan op de algemene reactie:



(4;3,1). — *Invloed van variatie van R.* — (a) *Inductief effect.* In de reeks R =



wordt, als gevolg van de substitutie van H door Me, dat een +I-effect vertoont, de partieel negatieve lading op het centrale koolstofatoom groter. Wat betreft de S_N1 reactie, deze zal hierdoor, gaande van links naar rechts in deze reeks, bevorderd worden, immers de ionisatie van X wordt door dit inductief effect voorbereid; bijvoorbeeld



Het verloop van de S_N2 reactie in deze reeks is niet met zekerheid te voorspellen, aangezien een partieel

negatieve lading op het C-atoom enerzijds de nadering van Y: moeilijker maakt, anderzijds echter de afsplitsing van :X bevordert. Gewoonlijk overheerst het eerste effect en wordt dus de S_N2 reactie in deze reeks geleidelijk langzamer.

Op deze gronden is het dus niet onredelijk, te verwachten, dat in bepaalde gevallen bij het eerste lid van de reeks een S_N2 mechanisme gevolgd zal worden, terwijl het laatste lid een S_N1 mechanisme vertoont. Zulks is metterdaad realiseerbaar; in alkalische 80 % alcohol, bij 55°, reageert methylchloride (en aethylchloride) in hoofdzaak volgens het S_N2 mechanisme, tert.butylchloride vrijwel uitsluitend volgens S_N1 , terwijl isopropylchloride volgens beide mechanismen tegelijk reageert¹⁹⁾. Ten overvloede zij hierbij aangetekend, dat een dergelijke verandering van mechanisme in de reeks niet altijd zal optreden. Zo vertonen alle leden van de reeks S_N2 reacties met natriumaethylaat in absolute alcohol (verg. 4;6,3°), terwijl zij in vochtig mierenzuur alle een vrijwel zuivere S_N1 hydrolyse ondergaan (3;3,6).

(b) *Sterische effecten.* — Hierboven werd reeds opgemerkt, dat neopentylhalogeniden een uitermate geringe neiging tot reageren volgens het S_N2 mechanisme vertonen, als een gevolg van sterische hindering in de overgangstoestand. Deze sterische hindering zal evenwel niet, of in veel mindere mate, gelden voor het S_N1 mechanisme, zodat deze verbindingen zich veelal zullen „redden” via deze mogelijkheid tot reactie. Metterdaad blijken zij redelijk reactief onder omstandigheden welke voor S_N1 reacties gunstig zijn¹³⁾. Indien dus de S_N2 reactie op de achtergrond gedrongen wordt door sterische factoren, kunnen ook primaire halogeniden het S_N1 mechanisme volgen.

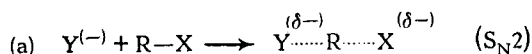
(4;3,2). — *Invloed van variatie van X.* — Algemeen geldt: hoe groter de electronegativiteit van X, hoe sneller de reactie. In dit effect van X moeten wij de zin van vele van ouds bekende preparatieve methodes tot verhoging van de reactiviteit zoeken. Men denke aan de uitputtende methylering, of de dehydratatie van alcoholen onder invloed van zuur, waarbij oxonium-verbindingen gevormd worden. Voorts is het redelijk, de grootste invloed bij S_N1 reacties te verwachten, omdat daarbij immers de electronegativiteit van X in een reeks RX' , RX'' , enz. alleen-beslissend is. Hoe sterker electronegatief dus X, hoe eerder S_N1 reacties zullen optreden.

Vermeldenswaard in dit verband is voorts, dat de samenstelling van de uiteindelijke producten bij een S_N1 reactie niet afhankelijk zal zijn van de aard van X; immers X bepaalt alleen de snelheid van vorming van het carbonium-ion, en niet op welke wijze dit verder wordt omgezet. Dit is ook experimenteel geverifieerd¹⁷⁾; zo geeft bij S_N1 reactie tert.butylchloride een ongeveer gelijk percentage isobuteen als het tert.butyl-dimethylsulfonium-ion (bij S_N2 reacties zijn vaak grote verschillen aanwezig).

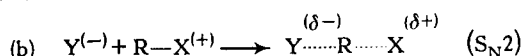
(4;3,3). — *Invloed van variatie van Y.* — De aard van Y heeft uiteraard alleen invloed op de S_N2 reacties; hoe sterker het nucleophile karakter van Y, hoe vlotter deze substitutie. In een reeks omzettingen waarbij alleen Y verandert, kunnen wij, wederom in passende omstandigheden, een overgang van S_N2 in S_N1 mechanisme (solvolyse) verwachten indien met steeds zwakker nucleophile Y gewerkt wordt. In alcohol verloopt de ontleding van bijvoorbeeld trimethylsulfoniumhydroxyde volgens het bimoleculaire

mechanisme, die van trimethylsulfoniumbromide daarentegen monomolecuair ²⁰⁾.

(4;3,4). — *Inloed van variatie van oplosmiddel.* — Wij zullen hier alleen de theorie noemen welke door Hughes en Ingold naar voren gebracht is ²⁾ ¹⁷⁾ ¹⁸⁾. In deze theorie wordt de aandacht geconcentreerd op de verschillen in solvatatie-energie van begintoestand en overgangstoestand („transition state”), waarbij de volgende plausible veronderstellingen gemaakt worden; 1) de solvatatie-energie neemt toe bij toeneming van de lading (+ of -); 2) de solvatatie-energie neemt af bij verspreiding („dispersal”) van een gegeven totale lading; 3) de solvatatie-energie neemt sterker af bij vernietiging van de lading. De wijze van argumentatie zij verduidelijkt met de volgende voorbeelden.

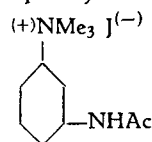


Ten opzichte van de aanvangstoestand is hier in de overgangstoestand de negatieve lading verspreid over Y en X, de solvatatie-energie neemt dus af. Laat men nu de reactie verlopen in een sterker solvaterend medium, dan wordt dit verlies aan solvatatie-energie groter: de activeringsenergie stijgt dus bij overgang naar sterker solvaterende media.

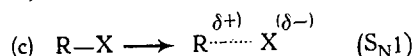


Bij deze reactie is afnemende van lading (zie ook producten) te constateren: hier zal dus overgang naar sterker solvaterende media een grotere daling van de reactiesnelheid bewerken dan bij voorbeeld a).

Een gecombineerde toepassing van deze voorbeelden a) en b) diene ter illustratie. Bij verwarming van m-acetylamo-phenyltrimethylammoniumjodide



in alkalisch milieu kunnen twee reacties optreden: een deacyleringsreactie en een ontleding van de trimethylammoniumgroep tot dimethylaminogroep. De eerste reactie is analoog aan voorbeeld a), de tweede aan b). Het bovenstaande leidt tot de verwachting, dat een vergroting van het solvaterende vermogen van het medium de deacyleringsreactie minder zal vertragen dan de ontleding van de ammoniumgroep. Wil men dus de verbinding in kwestie deacyleren, dan zal men een sterk solvaterend oplosmiddel kiezen; wil men de acetylamo groep als zodanig behouden, dan is het tegengestelde gewenst. In de praktijk is gebleken dat in waterige loog vrijwel uitsluitend deacylering optreedt; in absolute methylalcohol met natriummethylaate reageren beide groepen met vergelijkbare snelheden ²¹⁾.

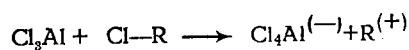


Bij dit voorbeeld wordt lading gecreëerd, de solvatatie-energie neemt toe tijdens de reactie, en wel des te meer, naarmate het medium sterker solvaterende vermogens bezit; dit type van reactie wordt dus sterk bevorderd door solvaterende media. Het gaat hier, als ook in andere gevallen, geenszins om kleine effecten bij bijzondere keuze van medium; dit zij geïllustreerd met de reactiesnelheidsconstanten (S_N1) voor tert.-butylchloride in water-alcohol mengsels ²²⁾: in 40 %

alcohol is deze bijna 1000 maal groter dan in 90 % alcohol. Het is overigens ook niet verbazingwekkend, dat deze invloeden zo groot zijn; immers een verschil van een factor 1000 in k kan worden veroorzaakt door een verschil van 4—5 Cal in de activeringsenergie, en voor een dergelijke verandering behoeft de solvatatie-energie procentueel slechts weinig te veranderen.

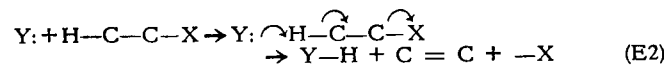
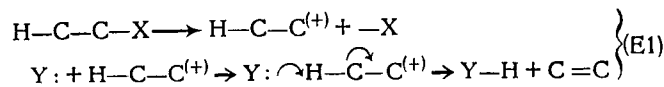
(4;4). S_E1 en S_E2 . — Deze reactie-typen zijn bij aliphatische verbindingen om reeds eerder genoemde redenen zeldzaam (zie 2). De keuze wordt nog meer beperkt als wij ons bepalen tot reacties waarbij carbonium-ionen betrokken zijn. De eerste trap van een S_E1 mechanisme kan gevonden worden bij de ionisatie van hexaphenylaethaan in vloeibaar zwaveldioxyde, waarbij een triphenylmethyl-carbonium-ion gevormd wordt. De tweede trap ontbreekt hier echter, tenzij men de dimerisatie als zodanig wil beschouwen.

Een S_E2 mechanisme waarbij een carbonium-ion gevormd wordt, is waarschijnlijk aanwezig bij de inwerking van aluminiumchloride op een alkylhalogenide:



Deze substitutie is in zoverre afwijkend, dat zij zich afspeelt aan het chlooratoom en niet aan het koolstofatoom. Voor andere voorbeelden kan verwezen worden naar de bijdrage van Dr. Rijnders tot dit symposium.

(4;5). $E1$ en $E2$. — De eliminatie-reacties, waarbij $E1$ en $E2$ mechanismen te onderscheiden zijn ¹⁷⁾ ¹⁸⁾, verdienen in dit overzicht althans in het kort vermeld te worden, omdat zij met substitutie-reacties een grote overeenkomst vertonen, en als gevolg daarvan deze veelal vergezellen. De analogie van eliminatie- en substitutie-reacties blijkt voldoende uit de onderstaande schema's:



De eerste trap van de $E1$ reactie is dezelfde als die van de S_N1 reactie, de tweede trap is op te vatten als substitutie-reactie aan waterstof (zie 4;2,3). De $E2$ reactie is een verlengde S_N2 substitutie-reactie te noemen; de nadering van Y en de verwijdering van X zijn gesynchroniseerd, het schema bezit een kromme pijl meer.

(4;6). — *Toepassingen.* — De voorgaande paragrafen bevatten een aantal van de principes, welke aan de reactiviteit van aliphatische verbindingen ten grondslag liggen, en werden ten dele met voorbeelden geïllustreerd. Gebleken is, dat al naar de omstandigheden, de aard van de verbinding of het reagens, verschillende mechanismen kunnen worden gevolgd; deze dualiteit (of multipliciteit) van mechanismen is op de voorgrond geplaatst. Men dient zich goed te realiseren, dat — gelijk ook reeds uit de gegeven voorbeelden blijkt — de gegeven principes niet alleen van theoretisch belang zijn, maar ook van directe betekenis voor de preparatieve chemie. Wat betreft de reactiesnelheden is dit zonder meer duidelijk, maar hetzelfde geldt voor de samenstelling van de producten. Het volgende diene om dit nader te verduidelijken.

1°. Nog eens terugkerende tot de reactiviteit van de neopentylhalogeniden valt op te merken, dat men oorspronkelijk gepoogd heeft de geijkte methodes van omzetting van halogeniden op deze verbindingen over te brengen. Zo werd neopentylchloride met alcoholische potas, of met kaliumacetaat in absolute alcohol verhit, en hierbij werd ook na lange tijd geen omzetting gevonden²³). Dit is nu begrijpelijk, deze omstandigheden zijn passend voor het S_N2 mechanisme en dit is sterk sterisch gestoord. Het is interessant, dat door toevoeging van water aan het medium en eventueel onder weglating van alkali, het S_N1 mechanisme energetisch begunstigd wordt, waardoor wel degelijk een redelijke omzettingssnelheid wordt verkregen, zij het dan dat daarbij in plaats van neopentylalcohol en/of neopentylaether, tert.amylalcohol, tert.amylaether en alkeen gevormd worden²⁴).

2°. Wanneer cinnamylchloride, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, behandeld wordt met natriumacetaat in azijnzuuranhydride, wordt cinnamylacetaat verkregen; behandeling met azijnzuur alleen geeft een mengsel van cinnamylacetaat en α -phenylallylacetaat²⁵). In het eerste geval wordt chloor direct vervangen (S_N2), in het tweede ontstaat het mesomere ion (eerste trap S_N1), dat op twee manieren kan reageren tot de genoemde producten.

3°. Beschouwen wij nogmaals de reeks: methyl-, aethyl-, isopropyl-, tert.butylhalogenide, dan neemt hierin dus de S_N1 reactiviteit toe, de S_N2 reactiviteit af. Er zijn nu metterdaad omstandigheden onder welke de gehele reeks het S_N2 mechanisme vertoont, onder welke alle leden het S_N1 mechanisme volgen, en tenslotte ook omstandigheden onder welke overgang van S_N2 in S_N1 plaats heeft in de reeks (zie 4;3,1). Het is duidelijk dat men dus uiterst voorzichtig moet zijn met generalisaties in de geest van: primaire halogeniden zijn het meest reactief. Dit moge nog toegelicht worden met wat gecompliceerder gevallen, waarbij de verhouding tussen substitutie- en eliminatie-producten mede in beschouwing wordt genomen. Vooraf zij opgemerkt, dat bij reacties van halogeniden met anionen in het algemeen eliminatie meer op de voorgrond treedt bij het bimoleculaire dan bij het monomoleculaire mechanisme; dit is ook theoretisch aannemelijk te maken²⁶).

Bij S_N2 reacties stijgt het percentage alkeen dat gevormd wordt in genoemde reeks; aethylhalogenide geeft niet meer dan 1 % aetheen, doch tert.butylhalogenide 100 % isobuteen³). Indien wij echter wat slordig zijn in de keuze van het medium (bijv. water in alcohol), en de concentratie van het agens (bijv. hydroxyl-ionen) laag houden, dan treedt bij het tert.butylhalogenide gemakkelijk S_N1 reactie op de voorgrond en daalt het percentage isobuteen tot ongeveer 25 % van de theorie.

De literatuur bevat een aardig voorbeeld van schijnbaar tegenstrijdige waarnemingen, welke op grond van het bovenstaande begrijpelijk zijn. Omstreeks 1900 meldde Brussoff²⁷) dat isopropylbromide meer alkeen geeft dan tert.butylbromide; terwijl Segaller²⁸) later aanwijzingen vond, dat de tertiaire verbinding meer alkeen produceert. De verklaring voor deze opmerkelijke verschillen is goeddeels te vinden in de gebruikte concentratie van het substituerende agens. In (aanvankelijk neutrale) absolute alcohol reageren de secundaire en tertiaire verbindingen beide volgens het S_N1 mechanisme, en geeft de tertiaire verbinding meer alkeen dan de secundaire (bij 55°, 28 % resp.

3 %²⁹). In tegenwoordigheid van veel natriumaethylaat reageren beide typen volgens het S_N2 mechanisme en geeft wederom de tert. verbinding meer alkeen dan de secundaire, en bovendien beide veel meer dan bij de S_N1 reactie (93 % resp. 79 %²⁹). Bij matige concentraties natriumaethylaat evenwel kan de situatie optreden, dat het tertiaire bromide (nog) grotendeels volgens het S_N1 mechanisme omgezet wordt, terwijl de secundaire (reeds) goeddeels S_N2 reactie ondergaat — de tertiaire verbinding is immers meer voor de S_N1 reactie gepredisposeerd dan de secundaire. In dit overgangsgebied wordt dan de door Brussoff gesignaleerde volgorde gevonden²⁹).

4°. Teneinde een indruk te krijgen van de bindingstoestanden van de halogeenatomen in halogeenbevattende polymeren („rubberhalogeniden” e.d.) zijn kinetische methodes ontwikkeld, waarbij bijvoorbeeld gebruik gemaakt wordt van de verschillen in reactiviteit van primaire, secundaire en tertiaire alkylhalogeniden en polyhalogeniden in verschillende media en ten opzichte van verschillende nucleophile reagentia³⁰). De methodes zijn te gecompliceerd om op deze plaats te bespreken; volstaan moge worden met de opmerking, dat ook hierbij de dualiteit van mechanismen wel stellig van doorslaggevende betekenis is voor de bruikbaarheid van de analyse.

5. Aromatische verbindingen.

(5:1). — Gelijk zal blijken, is ook voor het begripen van substitutie-reacties bij aromatische verbindingen de indeling in nucleophile en electrophiele substituties van wezenlijk belang. Veel minder geldt de overeenkomst met de aliphatische verbindingen wat betreft de dualiteit van mechanismen; monomoleculaire reacties zijn namelijk bij de aromatische verbindingen nauwelijks te vinden. S_F1 reacties zijn ons niet bekend. Een voorbeeld van S_N1 reactiviteit is de ontleding van diazoniumzouten onder afsplitsing van stikstof — en hiervoor zij verwezen naar de bijdrage van Dr. de Jonge tot dit symposium. De vraag naar de oorzaken van dit verschil tussen aromatische en aliphatische verbindingen blijve hier onbesproken, aangezien deze momenteel niet geheel bevredigend is te beantwoorden.

Alvorens nu de details van de S_N2 en S_E2 reacties te bespreken, is het passend aandacht te besteden aan de theorie der orientatieregels welke zulk een belangrijke rol spelen bij de aromatische substitutie.

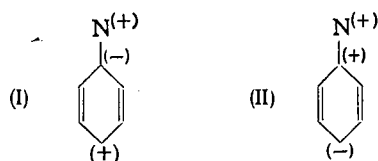
(5:2). Oriëntatieregels. — (5:2.1). Inductief effect van polen³¹)³²). — Indien, zoals bijvoorbeeld in het anilinium-ion of in het phenyltrimethylammonium-ion, een substituent aanwezig is welke drager is van een lading, dan oefent deze een invloed uit op de elektronenverdeling welke beschreven kan worden als een samenspel van de volgende drie factoren (dit zij hier alleen uitgewerkt voor het geval van een positieve lading):

(a) Een inductieve electronenaantrekking door de keten(s) volgens het gewoonlijk voor verzadigde ketens geaccepteerde mechanisme (I-effect, negatief voor aantrekking, positief voor afstoting). Deze aantrekking veroorzaakt een vermindering van de elektronendichtheid op ortho-, meta- en para-plaatsen, in de volgorde $o > m > p$. De meta-para volgorde is niet zo zeker als wel aangenomen wordt, aangezien de para-plaats tweezijdig beïnvloed wordt; mogelijk is $o > m, p$ juister.

(b) Een inductieve aantrekking door de ruimte

(„direct” of „veld effect”), een zuivere Coulomb-inductie, welke uiteraard stellig van ortho- tot para-plaats afneemt: $o > m > p$, en wel omgekeerd evenredig met de afstand.

(c) Een beïnvloeding van de bijdragen van de polaire structuren van de benzeenkern, in die zin dat deze niet langer equivalent zijn; structuren als I komt een geringer energie-inhoud toe dan structuren als II, zodat I meer bijdraagt. Als gevolg hiervan



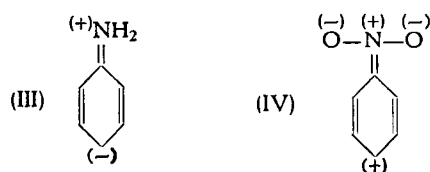
worden de ortho- en para-plaatsen partieel positief geladen, de meta-plaatsen vrijwel niet beïnvloed; de volgorde is hier $o,p > m$. Ook deze beïnvloeding kan onder het inductieve effect gerangschikt worden, aangezien immers Coulomb-krachten verantwoordelijk zijn voor het energie-verschil van I en II.

Voor het verloop van de aromatische substitutie is deze beschouwing nog niet volledig, daar hiertoe ook de polarisaties tijdens de aanval van het reagens in rekening gebracht moeten worden. In andere termen, wij moeten niet de elektronenverdeling van de grondtoestand van de te substitueren verbinding beschouwen, doch de relatieve energieën van de overgangstoestanden voor o-, m-, of p-substitutie. In de regel is echter beschouwing van de grondtoestanden voldoende — daar de polarisaties tijdens de reactie parallel lopen met de permanente polarisatie — en daarom zullen wij ons hier thans van de „oude” werkwijze blijven bedienen. Het overgangstoestand-beeld zal zo dadelijk verduidelijkt worden (5:4,1).

Het is a priori niet mogelijk, te voorspellen welke van de drie bovengenoemde factoren de belangrijkste is. De enige zekerheid welke uit onze beschouwingen volgt, is, dat, vergeleken met benzeen, de gehele ring gedesactiveerd is ten opzichte van electrophiele reagentia, en geactiveerd voor reactie met nucleophile reagentia. Het experiment geeft, dat factor c) overheerst, alleen deze is namelijk in overeenstemming met het feit, dat de ammoniumgroep meta-richtend is voor electrophiele reagentia (nitratie).

(5:2,2). — *Inductief effect van dipolen* ³²⁾. — De invloed van dipolen op de benzeenkern is analoog aan die van polen, met dit verschil echter dat de Coulomb-werking omgekeerd evenredig is met het kwadraat van de afstand en derhalve slechts over kleinere afstanden werkzaam kan zijn.

(5:2,3). — *Mesomere effecten* ³³⁾. — Wij kunnen hier kort zijn, omdat de invloeden hier eenvoudiger, minder gecompliceerd zijn. Wederom zullen wij ons beperken tot beschouwing van de grondtoestand. Een +M-effect, zoals uitgaat van bijvoorbeeld een aminogroep, levert een partieel negatieve lading in ortho- en para-positie door bijdragen van polaire, chinoïde structuren als III.



Als gevolg hiervan zijn de o- en p-plaatsen selectief

geactiveerd voor reactie met electrophiele reagentia. Een -M-effect, zoals van de nitrogroep, heeft het omgekeerde gevolg 'door de bijdragen van polaire structuren als IV. Ten opzichte van nucleophile substitutie zijn de o- en p-plaatsen selectief geactiveerd; voor electrophiele reagentia zijn deze selectief gedesactiveerd.

(5:2,4). — *Combinatie van inductieve en mesomere effecten* ³¹⁾. — De meeste substituenten bezitten niet alleen een I-effect of een M-effect, maar beide tegelijk. De richtende werking wordt dan beheerst door het samenspel van beide effecten. Op welke wijze dit geschiedt zij toegelicht aan de hand van de richtende werkingen in de reeks:



ten opzichte van electrophiele reagentia. Wij weten, dat gaande van links naar rechts: (a) het negatief inductief effect stijgt, (b) het positief mesomeer effect daalt ³¹⁾. Wat betreft de richtende werkingen betekent dit, dat in deze reeks het inductief effect steeds sterker m-substitutie stimuleert, dat daarentegen de o-p-richting minder krachtig wordt. Op deze gronden is te verwachten, dat, indien ergens in deze reeks o-p-richting resulteert, dit bij NH_2 het geval zal zijn, en dat indien ergens m-richting optreedt, dit bij fluoor zal zijn; bovendien zal de reactiesnelheid dalen van NH_2 tot F. Meer kunnen wij a priori niet zeggen.

Het experiment leert dan, dat de aminogroep en de hydroxylgroep o-p-richtend zijn en de benzeenkern sterk activeren. Het fluooratoom (als de andere halogeenaatomen) is eveneens o-p-richtend doch de benzeenkern is minder reactief dan bij afwezigheid van deze substituent. NH_2 en OH zijn zogenaamde snelle o-p-richters, F is een langzame o-p-richter. Het gedrag van de amino- en de hydroxylgroep is direct verklaarbaar: het selectief activerende +M-effect overheerst. Voor het begrijpen van de langzame o-p-richting in fluoorbenzeen zij uitgegaan van de situatie, zoals die is bij aanwezigheid van een substituent met alleen een -I-effect; de gehele kern is gedesactiveerd, en de o- en p-plaats in het bijzonder. Een toegevoegd +M-effect activeert nu de o- en p-positie en laat de m-positie vrijwel als zij is. Indien men dus dit +M-effect geleidelijk „opvoert”, dan kan de reactiviteit van o- en p-plaats stijgen boven die van de m-plaats, terwijl toch de reactiviteit van deze plaatsen (nog) geringer is dan die van benzeen. Deze toestand is, blijkbaar, aanwezig in fluoorbenzeen (verg. 5:6,1).

(5:2,5). — *Oriëntatie bij aanwezigheid van twee substituenten*. — Indien in een benzeenkern reeds twee substituenten aanwezig zijn, dan wordt de plaats van intrede van een derde substituent bepaald door de richtende werkingen van beide substituenten gezamenlijk. Hier worden de relatieve sterkten van ortho-para resp. meta-richtende werking van doorslaggevende betekenis. De theorie van deze relatieve sterkten ³³⁾ en de bij substitutie optredende regelmatigheden ³³⁾ zullen hier niet nader geanalyseerd worden, later komen wij nog op een enkel detail terug.

(5:3). $\text{S}_{\text{E}2}$. — De bimoleculaire electrophiele substitutie wordt in de praktijk zo veel vaker toegepast dan de nucleophile substitutie, dat zich de gewoonte heeft gevormd deze als de aromatische substitutiereactie te beschouwen. Men denke in dit verband bijvoorbeeld aan de uitspraak, dat de aminogroep ortho-para-richtend, ortho-para-activerend is, terwijl dit toch alleen voor electrophiele substituties geldt.

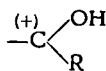
Wat betreft de carbonium-ionen, wij treffen deze

bij dit substitutie-type aan als agens (intredende groep), als richtende „substituent”, en als gesubstitueerde groep. Hier volgen enkele voorbeelden.

(5;3,1). — Carbonium-ionen fungeren als electrophiel reagens bij verschillende bekende reacties³⁴). In de eerste plaats zij hier genoemd de bereiding van alkylbenzenen volgens de methode van *Friedel en Crafts*. Het carbonium-ion wordt hierbij gevormd door de inwerking van AlCl_3 op een alkylhalogenide. Daarnaast zijn te vermelden die substituties waarbij een carbonium-ion gevormd wordt onder de invloed van zuur op alkenen, alcoholen, aldehyden e.d. Zo zijn isobuteen en tert.butylalcohol (en isobutylalcohol) geschikte verbindingen voor het invoeren van een tertiaire butylgroep in benzeen en derivaten onder invloed van zwavelzuur; en is formaldehyde met zoutzuur een passend reagens voor chloor-methylering.

Enig commentaar verdient hier nog de vorming van m-dialkylbenzenen uit benzeen of alkylbenzeen bij de reactie volgens *Friedel en Crafts*. Daar de alkylgroepen theoretisch o-p-richtend zijn, en zich ook praktisch vrijwel steeds als zodanig gedragen (nitratie toluene), mag de vorming van meta-gesubstitueerde verbindingen als een abnormaal verschijnsel gezien worden. De verklaring is wel stellig, dat wij met een evenwichtsreactie te maken hebben — men vergelijk ook de optredende disproportioneringen — en dat dus de uiteindelijke plaats van de intredende substituent niet bepaald wordt door de relatieve reactiviteit van o-, m-, en p-positie, maar door de thermodynamische stabiliteit van de mogelijke producten.

(5;3,2). — Goede voorbeelden van substituties waarbij een carbonium-ion als substituent aanwezig is, zijn die van benzaldehyde en acetophenon in sterk zuur milieu. De carbonylgroep is dan niet meer als zodanig aanwezig maar in geïoniseerde vorm³⁴):



Deze groepering bezit een zeer sterk -I en -M-effect, en is derhalve m-richtend.

(5;3,3). — Het is geen zeldzaam verschijnsel dat tijdens een electrophiele substitutie-reactie een alkylgroep vervangen wordt door het agens; de alkylgroep moet daarbij dus als positief ion worden afgesplitst. Als voorbeeld noemen wij de nitratie van p-isopropylacetanilide met salpeterzuur-zwavelzuurmengsels, welke goede opbrengsten aan p-nitroacetanilide kan geven³⁵). Het verdere lot van het carbonium-ion is niet bekend.

(5;4). $\text{S}_{\text{N}}2$. — Nogmaals zij er hier de nadruk op gelegd, dat de nucleophile aromatische substitutie geenszins beschouwd mag worden als een zelden voorkomend buitenbeentje dat geen algemene bespreking waard is, of principieel zo afwijkend, dat het maar beter is er over te zwijgen. Toegevend, dat deze reacties veelal minder vlot verlopen dan vergelijkbare electrophiele substituties (verg. 2), en dat deze laatste wellicht technisch belangrijker te noemen zijn, blijft toch het feit, dat het onderhavige substitutie-type lange tijd als stiefkind behandeld is, vooral te zien als het resultaat van min of meer toevallige historische achtergronden. Een recent, zeer uitvoerig overzichtsartikel doet deze aspecten goed uitkomen³⁶).

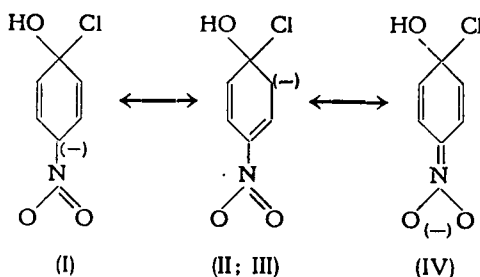
Bij dit substitutie-type vinden wij het carbonium-ion uiteraard niet als reagens of als gesubstitueerde groep; in de plaats daarvan komt nu de reagerende stof. Voorts kan, als bij $\text{S}_{\text{E}}2$, een carbonium-ion fungeren als (hier activerende) substituent. Bezien wij deze mogelijkheden thans nader.

(5;4,1). — Een van de redenen, waarom de nucleophile aromatische substitutie veelal als iets apart gezien is, vormt ongetwijfeld het feit, dat nucleophile substitutie van waterstof zo moeilijk verloopt. Het is daarom nuttig er op te wijzen, dat deze wel mogelijk is. Voor benzeen zelf is een dergelijke reactie inderdaad niet bekend, doch reeds wel voor naphthaleen, dat met natriumamide (NH_2^-) onder meer α -naphthylamine geeft, terwijl de reactie van pyridine met natriumamide redelijk vlot verloopt. Daarenboven zij herinnerd aan omzettingen als die van m-dinitrobenzeen tot 2,6-dinitrophenol, waarbij dus de nitrogroepen metterdaad als o-p-richters optreden.

Ook de mening, dat voor het optreden van S_{N} reacties beslist een „activerende groep” noodzakelijk is, valt gemakkelijk te weerleggen. Immers bij een van de technisch belangrijke syntheses van phenol gaat men uit van benzeensulfonzuur en zet dit dan met alkali om.

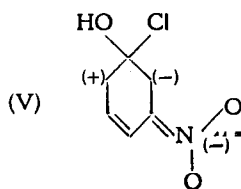
Is er dus enerzijds geen essentieel verschil tussen S_{N} en S_{E} reacties te maken, anderzijds valt wel op te merken, dat de ons van ouds bekende voorbeelden van S_{N} reacties, grotendeels substituties van geactiveerde atomen of atoomgroepen zijn. De sterkste activering is te verwachten van groepen met een -M-effect in o- of p-stand ten opzichte van de plaats van substitutie. De activering door de nitrogroep in p-nitrochloorbenzeen diene hier als voorbeeld en tevens als toelichting van de verklaring van relatieve reactiviteiten op basis van de tot nu toe vrijwel verwaarloosde overgangstoestand-beschouwingen²⁶) (verg. 5;2, na c).

De overgangstoestand van de reactie van hydroxylionen met chloorbenzeen wordt in goede benadering beschreven met structuren als I, II en III, welke de mesomerie in het pentadien-anion vertegenwoordigen (verg. 5;5,1).



Voor p-nitrochloorbenzeen zijn dezelfde structuren op te schrijven, maar bovendien IV, welke kenmerkend is voor de mesomere wisselwerking van pentadien-anion en nitrogroep. Daar aan deze vier structuren ongeveer dezelfde energie-inhoud zal toekomen, betekent de toevoeging van deze vierde structuur een aanzienlijke stabilisatie van de overgangstoestand vergeleken met die van chloorbenzeen.

Voor o-nitrochloorbenzeen gelden analoge overwegingen, doch bij m-nitrochloorbenzeen is het anders. In het laatste geval namelijk zijn de door de aanwezigheid van de nitrogroep toe te voegen structuren tripolen (als V) met hoge energie-inhoud, die

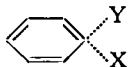


de overgangstoestand nauwelijks stabiliseren ten opzichte van die van chloorbenzeen.

(5;4,2). — Carbonium-ionen als activerende groep voor S_N2 reacties oefenen een bijzonder sterke werking uit, daar zowel het -I- als het -M-effect zeer groot is, veel groter dan van bijvoorbeeld een nitro-groep. Een fraai voorbeeld biedt de omzetting van 4,4',4''-tribroomtriphenylmethylchloride bij oplossen in vloeibaar zwaveldioxyde; hierbij wordt voor een deel 4-chloor-4',4''-dibroom-triphenylmethylbromide gevormd ³⁷⁾.

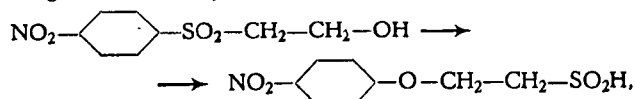
Terugkomende op een eerder gegeven beeld (2), zij opgemerkt dat de activerende werking beschouwd kan worden als te berusten op een plaatselijk wegzuigen van de voor nucleophile reagentia beschermende laag van π -electronen.

(5;5). *Mechanisme.* — (5;5,1). *Synchroon of niet synchroon* ³⁸⁾. — Het is verleidelijk het beeld van de bimoleculaire aliphatische substitutie, waarbij „bond making” en „bond breaking” synchroon verloopt, over te dragen op de bimoleculaire aromatische substitutie. Een argument voor dit mechanisme is bijvoorbeeld, dat hierbij, althans formeel, de benzeen-mesomerie geheel behouden kan blijven, hetgeen bij de eerder gegeven formulering (5;4,1) niet het geval



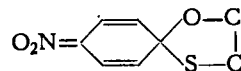
is. Kortgeleden is echter voor een aantal S_N2 reacties — o.a. de nitratie van benzeen — gebleken, dat de verwijdering van X (X = H, Tri) kinetisch niet van betekenis is, en dit is beslist in tegenspraak met hetgeen bij het synchrone mechanisme verwacht moet worden. Dit leidt dan tot de overtuiging, dat de substitutie verloopt via een tussenproduct met een zekere, zij het geringe stabiliteit ten opzichte van de producten. Dit tussenproduct kan beschreven worden met de structuren I—IV van (5;4,1) en moet niet verward worden met de overgangstoestand („transition state”) voor de vorming van deze additieverbinding (hierboven is dus het tussenproduct als benadering van de overgangstoestand gebruikt). In hoeverre de hier geschetste situatie voor andere dan de onderzochte gevallen opgaat, is niet bekend en worde daarom hier in het midden gelaten ³⁶⁾.

(5;5,2). *Stereochemie van de substitutie.* — Ten aanzien van de monomoleculaire mechanismen valt niets bijzonders te vermelden. Het bimoleculaire mechanisme biedt problemen met betrekking tot de ruimtelijke bouw van de overgangstoestand(en) en het tussenproduct. Theoretische overwegingen ³⁹⁾ leiden tot het aannemen van een tetraëdrische bouw van het desbetreffende koolstofatoom, terwijl experimenteel materiaal hiermede in overeenstemming genoemd mag worden. Wij denken hier aan omleggingen als ⁴⁰⁾:



waarbij overgangstoestanden, resp. tussenproducten

betrokken moeten zijn, welke noodzakelijkerwijze tetraëdrische bouw bezitten op de plaats van substitutie, gezien het feit, dat wij hier met „spiranen” te maken krijgen:



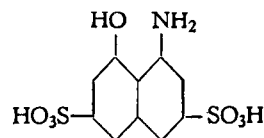
(5;6). *Enkele bijzondere onderwerpen.* — (5;6,1). *Quantitatieve aspecten.* — De voorgaande beschouwingen zijn, noodzakelijkerwijze, geheel kwalitatief. Het is wellicht nuttig hier thans enige resultaten van metingen van reactiesnelheden te vermelden, teneinde een indruk te geven van de grootteorden der effecten in kwestie.

(a) De onderstaande tabel geeft een beeld van de invloed van enkele o-p-richtende groepen en een m-richtende groep; de cijfers van de methoxylgroep gelden voor bromering in ijsazijn ⁴¹⁾, die van de andere groepen voor nitratie in azijnzuuranhydride ⁴²⁾.

Verbinding	Relatieve reactiviteiten		
	ortho	meta	para
benzeen	1	1	1
tolueen	43	3	55
anisool	~ 10 ⁸	1.7	~ 10 ¹⁰
chloorbenzeen	0.030	0.000	0.139
aethylbenzoaat	0.0026	0.0079	0.0009

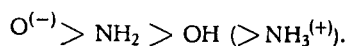
(b) De reactiviteit van de halogeenatomen in p-nitro-halogeenbenzenen verschilt aanzienlijk; voor de reactie met natriumaethylaat bij 90° is gevonden ⁴³⁾, dat p-nitrofluorbenzeen ongeveer 250 maal sneller wordt omgezet dan p-nitrochlorbenzeen. Chloor-, broom-, en jood-derivaten lopen hier — anders dan bij de aliphatische verbindingen — slechts weinig uiteen. Deze opmerking dient mede om de aandacht te vestigen op de preparatieve mogelijkheden, welke het gebruik van dergelijke fluoorverbindingen met zich brengt ⁴⁴⁾; een poging tot het verklaren van de verschillen in kwestie ⁴⁵⁾ zal hier niet gedaan worden.

(5;6,2). *Variabele invloed van ioniseerbare substituenten.* — Sommige substituenten zoals de hydroxylgroep en de aminogroep zijn in zuur en in alkalisch milieu niet in dezelfde toestand aanwezig, zijn dan dus eigenlijk verschillende substituenten. Zo is de hydroxylgroep van een phenol in alkalisch milieu grotendeels O^- , de aminogroep in zuur milieu grotendeels NH_3^{+} ; de richtende invloed van dergelijke substituenten zal dus sterk afhangen van het medium. Onvoldoende waardering van dit feit kan leiden tot verkeerde conclusies, zoals het opstellen van de onjuiste volgorde $\text{OH} > \text{NH}_2$ wat betreft de o-p-richtende werking van deze groepen ⁴⁵⁾. Als technische toepassing willen wij hier noemen de koppeling van H-zuur met diazoniumverbindingen ³¹⁾. In



zwak zuur milieu zijn OH en NH_2 groep als zodanig aanwezig en bepaalt de NH_2 groep de positie van de intredende substituent (2-plaats); in alkalisch milieu wint de O^- groep en vindt koppeling plaats in ortho-stand ten opzichte van deze substituent (7-

plaats). Een vollediger en juistere reeks voor de o-p-richtende werking is derhalve



(5,6,3). *Sterische hindering*. — De reactie van 1-chloor-4-nitrobenzeen met piperidine wordt versneld door een jodiumatoom op de 2-plaats. Bij invoering van een jodiumatoom op de 2- en de 6-plaats mag derhalve in eerste aanleg een nog grotere reactiviteit verwacht worden. Het blijkt echter, dat 1-chloor-2,6-dijood-4-nitrobenzeen zelfs iets langzamer reageert dan 1-chloor-4-nitrobenzeen⁴⁶⁾; het ligt voor de hand voor dit feit sterische hindering, veroorzaakt door de grote omvang van de jodiumatomen, verantwoordelijk te stellen.

Sterische hindering kan ook zijn invloed tonen bij variatie van het agens. De reactiesnelheden van 1-chloor-2,4-dinitrobenzeen met verschillende aminen in alcoholisch milieu doen dit zeer duidelijk uitkomen⁴⁷⁾. Behalve het nucleophile karakter speelt ook de omvang van het amine een belangrijke rol: de snelheidsconstanten voor reactie met dimethylamine en di-isopropylamine bijvoorbeeld verhouden zich bij 25° ongeveer als 3000:1, hoewel het di-isopropylamine een wat grotere dissociatieconstante bezit.

(5,6,4). *Sterische beïnvloeding van mesomerie*. — Daar mesomere wisselwerkingen, activerende zowel als desactiverende, zich slechts ten volle kunnen ontplooiën bij coplanariteit van het systeem in kwestie, is het duidelijk, dat reactiviteiten sterk beïnvloed kunnen worden, indien de instelling van deze coplanariteit door sterische factoren belemmerd (of bevorderd) wordt⁴⁸⁾. Wat betreft carbonium-ion reacties zijn betrekkelijk weinig goede voorbeelden bekend; wij volstaan hier met het volgende⁴⁹⁾.

Voor 1-broom-4-nitro-3,5-dimethylbenzeen is de omzettingssnelheid van het broomatoom met piperidine omtrent 30 maal kleiner dan voor 1-broom-4-nitrobenzeen, terwijl de „directe” desactiverende werking van de methylgroepen gezamenlijk (+I-effect) niet meer dan een factor 3 bedraagt. Het grootste deel van het totale verschil moet derhalve toegeschreven worden aan een „indirecte” invloed van de methylgroepen. Deze nu kan begrepen worden als een gevolg van het feit, dat de omvang dezer groepen zodanig is, dat de, voor de reactie gewenste, instelling van coplanariteit van nitrogroep en benzeenring in sterke mate belemmerd wordt.

Slotopmerking. — Het bovenstaande pretendeert uiteraard niet, een volledig overzicht te zijn van de grondslagen welke aliphatische en aromatische substitutie-reacties beheersen. Schrijver dezes realiseert zich, dat niet alleen een aantal speculatieve punten geheel buiten beschouwing zijn gebleven, en dat enkele meer algemeen bekend veronderstelde kwesties slechts zeer summier behandeld zijn, maar dat daarenboven ook bepaalde principiële belangrijke beschouwingswijzen ontbreken. Indien evenwel — ondanks deze lacunes — dit overzicht zou kunnen dienen als een inleiding tot die delen van de theorie van de substitutie-reacties welke in vele gevallen direct praktisch nut kunnen afwerpen, dan heeft het aan zijn doel beantwoord.

Discussie:

Dr. E. C. Kooyman merkt op:

1) Ter aanvulling van de vele reeds door Dr. Wepster ge-

noemde factoren welke de reactiviteit beïnvloeden, wordt nog de aandacht gevestigd op de belangrijke effecten welke verbonden zijn met ringgrootte. Bekend is bijv. dat het cyclohexylchloride bij S_N1 - en S_N2 -reacties zeer veel moeilijker reageert dan de secundaire chloriden met open keten, terwijl anderzijds het cyclopentylchloride veel reactiever is. Door Brown^{a)} zijn over de invloed van de ringgrootte op de reactiviteit systematische onderzoeken uitgevoerd. In sommige gevallen kon aannemelijk worden gemaakt, dat de oorzaken der verschillen gelegen waren in een verschil in „ringspanning” voor en tijdens de overgangstoestand. Dit argument komt dus min of meer overeen met de door Dr. Wepster genoemde verklaring van de geringe reactiviteit van neopentylbromide bij S_N2 -reacties. Genoemde effecten lijken vooral van belang, daar zij inzicht verschaffen omtrent de configuratie van de overgangstoestand.

2) Price en Hammett^{b)} vonden een grotere activerings-entropie bij de semicarbazoon en oximvorming voor cyclische ketonen dan voor ketonen met open keten. Zij schreven dit toe aan het feit, dat de cyclische — en dus meer star gebouwde — ketonen bij overgang in de — starre — transition state minder vrijheidsgraden van beweging verliezen dan de meer beweeglijk gebouwde ketonen. Is het bekend of dit effect ook bij substituties een rol speelt, of wordt het steeds door andere effecten gemaskeerd?

Antwoord:

1) Uit een zeer recente publicatie van Brown en Borkowski^{c)} blijkt dat entropie-effecten bij S_N1 reacties van cycloalkylbromiden (C_4 tot C_{17}) aanwezig zijn, doch een ondergeschikte rol spelen. Voor S_N2 reacties zijn nog geen gegevens gepubliceerd.

2) Gewezen zij hier ook nog op werk van Hammett en medewerkers^{d)} betreffende de reactie van alkylbromiden met thio-sulfaat; het (kleine) verschil tussen de reactiesnelheden van aethyl- en n-propylbromide blijkt geheel door entropie-effecten veroorzaakt te worden. Als regel zijn hier echter verschillen in reactiviteit in hoofdzaak toe te schrijven aan verschillen in activeringsenergieën^{d)} 13).

Dr. J. van Dranen vraagt:

1) Mag men niet aannemen in het geval voor inductief-effect van polen (a), dat dit effect voor de paraplats kleiner is dan voor de metaplats, in de eerste plaats omdat het inductieve effect zeer snel langs de keten gedempt wordt en in de tweede plaats omdat de tweezijdige beïnvloeding van de paraplats niet precies in dezelfde richting werkt. Neemt men voor de demping langs de keten een zeker nog te kleine quadratische afhankelijkheid van de afstand aan, dan wordt het $I_{(a)}$ effect voor de paraplats $< (3/4)^2 < 0.56 I_{(a)}$ effect metaplats. Wij weten echter vooral theoretisch te weinig van het inductief-effect af om te weten welke waarde wij aan een dergelijke berekening mogen hechten.

2) In hoeverre doet het directe of veld-effect zijn invloed gelden als de geladen groep verwijderd is van de te beïnvloeden plaats in hetzelfde molecuul. Moeten wij dan ook geen rekening houden met het feit dat deze plaats sterker beïnvloed kan worden door geladen groepen van andere moleculen, die op kleinere afstand kunnen komen.

3) Zou de vlakke structuur van het carbonium-ion niet gestabiliseerd worden door het feit, dat in deze structuur t.o.v. de andere mogelijke structuren, de afstanden van de verschillende elektronen in hun banen maximaal is, zodat de (positieve) coulombse wisselwerkingsenergie minimaal is.

4) In hoeverre is het nuttig om de geprojecteerde één-dimensionale voorstelling van een reactie ($H + H_2 \rightarrow H_2 + H$) te gebruiken, aangezien een zeer belangrijk aspect, nl. de activeringsenergie, hierin niet tot uiting komt.

5) In hoeverre is het door U gegeven beeld van het benzeen-molecuul afgeschermd door twee negatieve lagen van (π -)electronen wel juist. Uit dit beeld zou dus volgen, dat nucleophile substituenten moeilijk met benzeen kunnen reageren, hetgeen experimenteel gevonden wordt. Wordt hier het voornaamste aspect van de π -electronen, nl. dat zij veel meer beweeglijk zijn

a) Brown, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc. 73, 212 (1951).

b) Price, F. P. en Hammett, L. P., J. Am. Chem. Soc. 63, 2387 (1941); Hammett, L. P., ibid. 65, 1824 (1943).

c) Brown, H. C. en Borkowski, M., J. Am. Chem. Soc. 74, 1894 (1952).

d) Dunbar, P. M. en Hammett, L. P., J. Am. Chem. Soc. 72, 109 (1950).

wel recht gedaan. Juist door deze beweeglijkheid kunnen deze electronen op een naderende substituent reageren, al naar gelang deze substituent positief of negatief is, door een nadering, resp. verwijdering. Trouwens is een dergelijke ladingsverdeling (twee negatieve ladingen op vrij grote afstand van de kernen en geen bolsymmetrie, waardoor dus deze negatieve lagen van twee benzeenmoleculen elkaar dicht kunnen naderen) wel in overeenstemming te brengen met het feit dat benzeen een bij een normale temperatuur liggend kookpunt bezit?

Antwoord:

1) De sub (5;2,1,a) gegeven volgorde $\sigma > m, p$ is in hoofdzaak gesuggereerd om de mogelijkheid aan te duiden, dat er slechts een klein verschil bestaat tussen de invloed op meta- resp. para-positie. Opgemerkt zij nog dat McGowan⁶⁾ langs empirische weg voor verzadigde ketens tot een „verliesfactor” 0.5 komt, en dat wij hier met de ketens van gemakkelijker polariseerbare aromatische bindingen te maken hebben. De bij de berekening van het cijfer 0.56 gebruikte vectoriële additie geeft stellig een te „ongunstig” beeld, omdat dan de tweezijdigheid (toevallig) niet tot uiting komt.

2) De intramoleculaire invloeden van het veld-effect zijn vooral bij aanwezigheid van polen zeer aanzienlijk⁷⁾. De intermoleculaire invloeden lijken mij in de regel niet van belang, omdat hiervoor de bedoelde nadering van andere moleculen zou moeten samenvallen met die van het reagens.

3) De genoemde factor is te vergelijken met hetgeen H. C. Brown „Back-strain” genoemd heeft, en zal zeker een rol kunnen spelen. Vermoedelijk wordt echter deze spanning pas goed merkbaar bij zeer sterk vertakte alkylgroepen als tri-tert.butylmethyl; voor de tert.-butylgroep is zij blijkbaar nog niet van betekenis⁸⁾.

4) De geprojecteerde voorstelling geeft reeds enkele belangrijke aspecten van de reactie weer, zoals de stereochemie, de oprekking van de binding in het reagerende molecuul en de gelijkheid van de H—H afstanden in de overgangstoestand. Grafieken of modellen, welke de potentiaalvlakken laten zien⁹⁾ zijn natuurlijk vollediger, maar zijn veel moeilijker te lezen.

5) Het gegeven beeld is uiteraard statisch en Coulson¹⁾ heeft ook reeds gewezen op de bezwaren daarvan. Men zou weer kunnen zeggen: de mesomerie wordt in rekening gebracht, de electromerie niet. Bunnett en Zahler³⁰⁾ hebben een overgangstoestand-analogon van de vermelde voorstelling gegeven, dat tot hetzelfde resultaat leidt. Wat betreft het „hoge” kookpunt van benzeen kan misschien het beste verwezen worden naar de mogelijkheid van vorming van π -complexen¹⁾.

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar merkt naar aanleiding van het antwoord op de eerste vraag van Dr. van Dranen op:

Als gevolg van de grotere beweeglijkheid, d.w.z. grotere polariseerbaarheid van de π -electronen in de keten zal juist de electrostatische inductie verzwakt worden; verg. het veld van een ion in een medium met hoge diëlectrische constante.

Antwoord:

Algemeen wordt aangenomen^{k)} dat een dubbele binding een betere geleider is voor keten-inductie dan een enkele binding, en wel op grond van de grote polariseerbaarheid van de dubbele binding. Enige steun voor het beweerde aangaande aromatische bindingen kan men vinden in het feit dat het broomatoom in m-broombenzoesuur sterker acidificerend werkt dan in het vergelijkbare γ -broomboterzuur; de verhoudingen van de dissociatieconstante van ongesubstitueerd tot die van gesubstitueerd zuur zijn resp. 1:2,5 en 1:1,7.

Commentaar (na correspondentie met de vrager):

De (schijnbare) tegenspraak wordt veroorzaakt doordat spreker denkt aan de voortplanting van een ladingsverstoring in een draad, vrager aan de afscherming van een lading door een geleidende plaat. Het eerste „model” is juist voor het effect door de keten in een geïsoleerd molecuul, het tweede voor het algemene veld-effect („effect b”).

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar merkt op:

1) U geeft als ladingsverdeling van de overgangstoestand:



⁶⁾ McGowan, J. C., J. Soc. Chem. Ind. 68, 253 (1949).

⁷⁾ Verg. bijv. Wheland, G. W., Advanced Organic Chemistry, tweede druk, 1949, hoofdstuk 11.

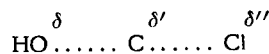
⁸⁾ Verg. Hughes, E. D., Quart. Revs. 5, 257 (1951).

⁹⁾ Zie bijv. Rutgers, A. J., Fysische Scheikunde, tweede druk, p. 686.

¹⁾ Coulson, C. A., zie ref. 4.

^{j)} Verg. Ingraham, L. L., J. Chem. Phys. 17, 988 (1950).

Ik zie niet in waarom de ladingsverdeling aldus zou moeten zijn. Ik zou zeggen:



waarin $\delta + \delta' + \delta'' = -1$; Cl en OH zijn zeker niet in gelijke mate electronegatief.

2) Naar Uw mening zou de vlakke structuur vooral door solvatatie worden gestabiliseerd. Bij het in vrije toestand vlakke BF_3 molecuul ontstaat echter juist bijv. in benzeen een pyramidale structuur als gevolg van sterke solvatatie.

3) Op welke wijze is bij anisool gemeten dat de meta-ortho substitutie zich verhoudt als 1.7:10⁸.

Antwoord:

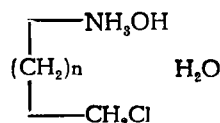
1) De bovenstaande ladingsverdeling is inderdaad slechts een benadering, dienende om de situatie in hoofdzaken weer te geven; in de tekst is steeds het δ -teken gebruikt. Voor details moet naar de literatuur verwezen worden¹⁾.

2) De solvatatie-factor is naar voren gebracht omdat deze zonder twijfel energetisch van zeer groot belang is, en dus waarschijnlijk ook van aanzienlijke betekenis voor het verschil in energie tussen pyramidale en vlakke structuur van een carbonium-ion in oplossing. Uw voorbeeld van het BF_3 molecuul bevestigt dit in principe; het feit, dat hierbij de pyramidale bouw gestabiliseerd wordt, sluit niet uit, dat een carbonium-ion sterker gesolvateerd is in vlakke toestand. Berekeningen over deze kwestie zijn mij niet bekend.

3) De meta-ortho- (of meta-para-) verhouding is natuurlijk niet direct gemeten, er is zelfs geen spoor van meta-derivaat te vinden. Uit metingen aan o.a. ortho- en para-dimethoxybenzeen hebben de la Mare en Vernon⁴¹⁾ echter op indirecte wijze aannemelijk weten te maken, dat een meta-positie in anisool iets reactiever is dan elk van de zes plaatsen in benzeen, en ook dat de ortho-para-verhouding ongeveer 1:100 is; de factoren 10⁸ en 10¹⁰ volgen dan uit metingen van de reactiesnelheid.

Dr. G. Salomon merkt op:

Hetgeen Dr. Wepster sub (4;3,1,b) onder „sterische effecten” samenvat zou ik met een voorbeeld willen illustreren. Wij hebben in 1936 de ringsluiting



in verdunde waterig-alcoholische oplossingen bestudeerd (Helv. Chim. Acta 19, 781, (1936)). Om de hydrolyse te onderdrukken werd in neutraal systeem gewerkt; 14 en 17 ringen ontstaan dan met goede opbrengst. In plaats van de sterisch gehinderde 12-ring ontstaat echter alléén de amino alcohol. Er heeft dus solvolysen of, hoewel minder waarschijnlijk, een S_N1 reactie met een primair chloride plaats.

De waarde van Ingold's zienswijze ligt m.i. meer in de logische interpretatie van reeds bekende feiten dan in het voorspellen van het verloop van nog onbekende omzettingen. Een principieel bezwaar tegen de werkwijze van Ingold c.s. is het ad hoc verklaren van onverwachte uitkomsten met nieuwe „aanvullende” hypothesen.

Dr. J. van Alphen vraagt:

Daar de orde van de reactie niet bepalend is voor de vraag of deze mono- of bimolecuair is, wordt gevraagd hoe men voor een reactie, waarbij geen asymmetrisch koolstofatoom in het spel is, eenvoudig kan uitmaken of de reactie een S_N1 of een S_N2 reactie is.

Antwoord:

Een belangrijke niet-stereochemische methode om de moleculariteit van een solvolytische reactie te bepalen is genoemd onder (3;3,a). Andere methodes berusten op onderzoek van oplosmiddel- en zouteffecten²⁾ ³⁾.

Dr. F. L. J. Sixma:

Van de 5;2,1 van de voordruk aangegeven factoren, die spreker onderscheidt bij de wisselwerking tussen een pool en de electronen in de benzeenkern, overheerst blijkens het experiment factor c. Dit is ook op grond van theoretische overwegingen

^{k)} Zie bijv. Waters, W. A., Physical Aspects of Organic Chemistry, 4th Ed., 1950, pp. 250, 251, 282—288; Branch, G. E. K. en Calvin, M., The Theory of Organic Chemistry, pp. 196, 237—238; Ferguson, L. N., Chem. Revs. 50, 64 (1952).

¹⁾ Verg. Dostrovsky, I., Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1948, 1283; Gillespie, R. J., ibid. 1952, 1002.

te verwachten, daar dit effect overeenkomt met de beïnvloeding van de π -electronen door het elektrische veld van de pool^m). De beïnvloeding van de σ -electronen (effect a en b) zal veel kleiner zijn, daar deze electronen een geringere polariseerbaarheid vertonen.

Antwoord:

Opgemerkt moge worden dat „effect b” (werkend door de ruimte) groot is bij polen, en zeker a priori niet altijd kleiner dan „effect c”. In dit verband kan verwezen worden naar recente gegevens van Roberts c.s.ⁿ) volgens welke bijvoorbeeld in aniline een trimethylammoniumgroep in meta-positie een wat grotere verlaging van de basiciteit veroorzaakt dan in para-positie^o); dit wijst dus op overheersen van effect b. Volgens Ingold^p) zal dit laatste vermoedelijk alleen het geval zijn voor de invloed van polen op zijketenreacties. In het geval van

dipoolgroepen als de dimethylamine-oxydegroep bij zijketenreacties (verg. 5;2,2), zowel als in het geval van polen bij kernsubstituties, zal effect c overheersen; het eerste wordt thans te Delft experimenteel getoetst, het tweede is dus bekend en ook in overeenstemming met de geciteerde berekeningen^m) die mij destijds niet bekend waren.

- ^m) Sixma, F. L. J., J. Chem. Phys. 19, 1209 (1951).
ⁿ) Roberts, J. D., Clement, A. R. en Drysdale, J. J., J. Am. Chem. Soc. 73, 2181 (1951).
^o) Onafhankelijk hiervan was te Delft gevonden dat m-acetyl-amino-phenyltrimethylammoniumjodide in waterig alkalisch milieu (verg. 4;3,4) sneller gedeacyleerd wordt dan het para-isomeer.
^p) Privé-mededeling.

- ¹) Zie bijv. Remick, A. E., Electronic Interpretations of Organic Chemistry, 2nd Ed., 1949 (330 e.v.).
- ²) Hughes, E. D., Trans. Faraday Soc. 37, 603 (1941).
- ³) Hughes, E. D., J. Chem. Soc. 1946, 968.
- ⁴) Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. chim. phys. 45, 241 (1948).
- ⁵) Hughes, E. D., Quart. Revs. 5, 245 (1951), noot p. 248.
- ⁶) Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1935, 249.
- ⁷) Bateman, L. C. en Hughes, E. D., J. Chem. Soc. 1937, 1187; 1940, 935, 945.
- ⁸) Koskoki, W., Thomas, H. en Fowler, R. D., J. Am. Chem. Soc. 63, 2451 (1941).
- ⁹) Zie bijv. Cowdrey, W. A., Hughes, E. D., Ingold, C. K., Masterman, S. en Scott, A. D., J. Chem. Soc. 1937, 1252.
- ¹⁰) Bartlett, P. D. en Knox, L. H., J. Am. Chem. Soc. 61, 3184 (1939).
- ¹¹) Hughes, E. D., Trans. Faraday Soc. 34, 202 (1938); J. Chem. Soc. 1949, S 400.
- ¹²) Brewster, P., Hughes, E. D., Ingold, C. K. en Rao, P. A. D. S., Nature 166, 178 (1950). Verg. Rydon, H. N., Ann. Repts. Progress Chem. (Chem. Soc. London), 47, 150 (1950).
- ¹³) Dostrovsky, I., Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1946, 173; Hughes, E. D., Quart. Revs. 2, 107 (1948).
- ¹⁴) Zie ref. 2, noten pp. 607 en 619.
- ¹⁵) Met het oog op de vlakke bouw van trimethylborium enz., wordt gewoonlijk planariteit aangenomen.
- ¹⁶) Zie bijv. Alexander, E. R., Principles of Ionic Organic Reactions, 1950, p. 41.
- ¹⁷) Hughes, E. D. en Ingold, C. K., Trans. Faraday Soc. 37, 657 (1941).
- ¹⁸) Hughes, E. D., Ingold, C. K. en medewerkers, J. Chem. Soc. 1948, 2038—2119.
- ¹⁹) Ref. 2; Bateman, L. C., Cooper, K. A., Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1940, 925.
- ²⁰) Gleave, J. L., Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1935, 236.
- ²¹) Ongepubliceerd.
- ²²) Hughes, E. D., J. Chem. Soc. 1935, 256.
- ²³) Zie bijv. Whitmore, F. C. en Fleming, G. H., J. Am. Chem. Soc. 55, 4161 (1933).
- ²⁴) Dostrovsky, I. en Hughes, E. D., J. Chem. Soc. 1946, 166.
- ²⁵) Meisenheimer, J. en Beutler, G., Ann. 508, 58 (1934).
- ²⁶) Dewar, M. J. S., The Electronic Theory of Organic Chemistry, 1949 (p. 111).
- ²⁷) Brusoff, S., Z. physik. Chem. 34, 129 (1900). Verg. ref. 29.
- ²⁸) Segaller, D., J. Chem. Soc. 103, 1430 (1913). Verg. ref. 29.
- ²⁹) Hughes, E. D., Ingold, C. K., Masterman, S. en McNulty, B. J., J. Chem. Soc. 1940, 899.
- ³⁰) Verg. Salomon, G. en Koningsberger, C., Rec. trav. chim. 70, 545 (1951).
- ³¹) Verg. Ingold, C. K., Rec. trav. chim. 48, 797 (1929); Chem. Revs. 15, 225 (1934); ref. 1, pp. 70, 71.
- ³²) Verg. Wheland, G. W., Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 1949, pp. 434 e.v.
- ³³) Zie bijv. ref. 1.
- ³⁴) Zie bijv. Hammett, L. P., Physical Organic Chemistry, 1940.
- ³⁵) Brown, W. G. en Reagan, H., J. Am. Chem. Soc. 69, 1032 (1947); verg. Biebart, H. J. B., Verkade, P. E. en Wepster, B. M., Rec. trav. chim. 71, 340 (1952).
- ³⁶) Bunnett, J. F. en Zahler, R. E., Chem. Revs. 49, 273 (1951).
- ³⁷) Gomberg, M., Ber. 42, 406 (1909).
- ³⁸) Melander, L., Arkiv Kemi 2, 211 (1950); Nature 163, 599 (1949); Gillespie, R. J., Hughes, E. D., Ingold, C. K., Millen, D. J. en Reed, R. I., Nature 163, 599 (1949). Zie ook ref. 36.
- ³⁹) Ref. 36; Gold, V., J. Chem. Soc. 1951, 1430.
- ⁴⁰) Zie bijv. Kent, B. A. en Smiles, S., J. Chem. Soc. 1934, 422; Groot, J., dissertatie Groningen, 1949.
- ⁴¹) Mare, P. B. D. de la en Vernon, C. A., J. Chem. Soc. 1951, 1764.
- ⁴²) Ingold, C. K. en medewerkers, zie Bradfield, A. E. en Jones, B., Trans. Faraday Soc. 37, 730 (1941).
- ⁴³) Bevan, C. W. L., J. Chem. Soc. 1951, 2340. Zie ook Chapman, N. B., Parker, R. E. en Soanes, P. W., Chemistry and Industry 1951, 148.
- ⁴⁴) Verg. bijv. Whalley, W. B., J. Chem. Soc. 1950, 2241.
- ⁴⁵) Holleman, A. F., Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, 1910, p. 466.
- ⁴⁶) Sandin, R. B. en Liskear, M., J. Am. Chem. Soc. 57, 1304 (1935).
- ⁴⁷) Brady, O. L. en Cropper, F. R., J. Chem. Soc. 1950, 507.
- ⁴⁸) Zie bijv. Wheland, G. W., The Theory of Resonance, 1947.
- ⁴⁹) Spitzer, W. C. en Wheland, G. W., J. Am. Chem. Soc. 62, 2995 (1940); Langen, J. O. M. van, ongepubliceerd werk.

Intramoleculaire omzettingen

door F. L. J. Sixma.

541.5 : 542.952.1

Laboratorium voor Organische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam

In the first part the most important facts concerning intramolecular rearrangements are reviewed. The rearrangements involving electronically deficient nitrogen atoms, the allylic rearrangements and the *i*-steroid rearrangement are included. The mechanism of the 1,2-shifts is discussed in the second part. Particular attention has been given to the problem of the structure of carbonium ions. The difficulties encountered in the prediction of the course of the migration reactions are outlined.

I. Phenomenologie der intramoleculaire omzettingen.

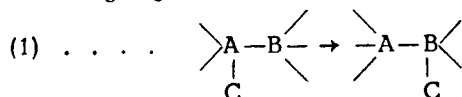
1. Inleiding;
2. 1,2-Verhuizingen bij carboniumionen;
3. Verwante 1,2-verhuizingen;
4. Omzettingen van ander type.

II. Het mechanisme van de 1,2-verhuizing en de structuur van carboniumionen.

5. Het lot van de verhuizende groep;
6. Stereochemie van de substitutie aan atoom B;
7. Enkele opmerkingen over de structuur van carboniumionen;
8. Moeilijkheden en mogelijkheden bij de voorspelling van de reactieproducten.

§ 1. Inleiding.

Onder intramoleculaire omzettingen verstaat men een aantal reacties, waarbij *niet* voldaan is aan het „principe van de geringste structuurverandering”. De veronderstelling, welke aan dit principe ten grondslag ligt, is, dat in het algemeen het aantal bindingen, dat tijdens een reactie verbroken wordt „zo klein mogelijk” is. De meeste intramoleculaire omzettingen behoren tot het type der *1,2-verhuizingen*, waarbij tijdens de reactie een atoom of atoomgroep van zijn oorspronkelijke plaats in het skelet verhuist naar een ernaast gelegen atoom;

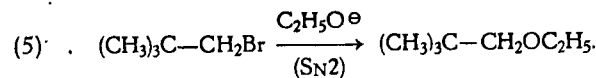
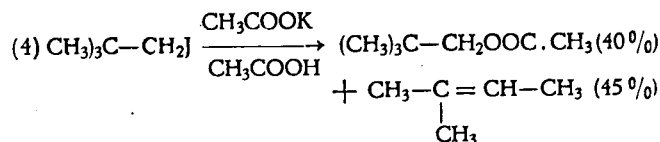
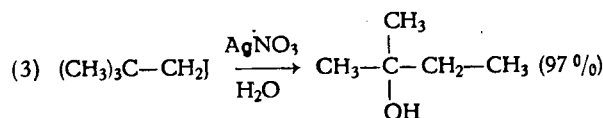
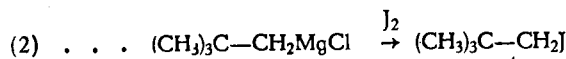


Tot de klassieke voorbeelden van dergelijke omzettingen behoren bijv. de omzetting van *Beckmann* en de pinakolon omzetting. Enkele omzettingen van een ander type zullen in § 4 ter sprake komen.

Deze en soortgelijke reacties hebben sinds lang de aandacht getrokken en het heeft dan ook niet ontbroken aan pogingen om de waargenomen verschijnselen te verklaren. Het is in het bestek van dit overzicht niet mogelijk om stil te staan bij de vele oudere theorieën, die in de loop der tijden ondeugdelijk gebleken zijn¹⁾. *Whitmore*²⁾ heeft voor het eerst duidelijk het verband gelegd tussen de vele verschijningsvormen van de 1,2-verhuizingen, daarbij voortbouwende op het werk van *Stieglitz*³⁾, *Meerwein*⁴⁾ en anderen. Bij de volgende beschouwingen zullen wij gebruik maken van het door hem opgestelde reactieschema, aangevuld met hetgeen uit latere onderzoekingen is gebleken.

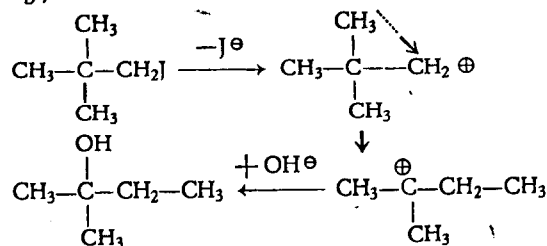
Als voorbeelden mogen dienen de reacties van neopentylderivaten, waarbij in vele gevallen onder verhuizing van een der methylgroepen *t*-amylderivaten

ontstaan. Verhuizing treedt *niet* op als de neopentylgroep tijdens de reactie covalent gebonden blijft, en bij reacties, waar volgens de gangbare opvattingen deze groep in het anion overgaat⁵⁾ ⁷⁾ (voorbeeld 2). Ontstaat tijdens de reactie echter het neopentylkation, dan treedt intramoleculaire omzetting op⁸⁾ (voorbeelden 3 en 4). Het carboniumion moet echter „vrij” zijn tijdens de reactie; intramoleculaire omzettingen treden slechts op bij reacties van het type S_N1 of $E1$ en blijven achterwege bij S_N2 reacties⁹⁾ ¹⁰⁾ (voorbeeld 5).



Men kan volgens *Whitmore* bij de intramoleculaire omzetting van een neopentyl derivaat drie stadia onderscheiden:

- 1) een covalente binding wordt zodanig verbroken, dat een carboniumion ontstaat;
- 2) een methylgroep verhuist samen met een elektronenpaar van een naburig koolstofatoom naar het atoom, dat de positieve lading draagt; bij deze „verhuizing” ontstaat opnieuw een carboniumion;
- 3) Dit carboniumion reageert met een negatief ion (*substitutie*) of splitst een positief ion af (*eliminering*).



In hoeverre deze drie stadia samenvallen zullen we in het tweede gedeelte van deze voordracht nader beschouwen. Het reactieschema van *Whitmore* is in zijn meest eenvoudige vorm reeds zeer geschikt om ons tot leidraad te dienen bij het overzien van het onoverzichtelijke feitenmateriaal op het gebied der 1,2-verhuizingen.

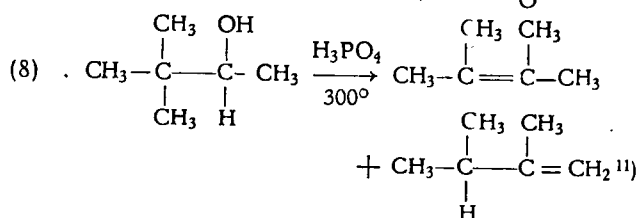
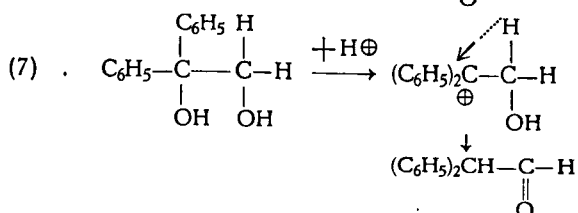
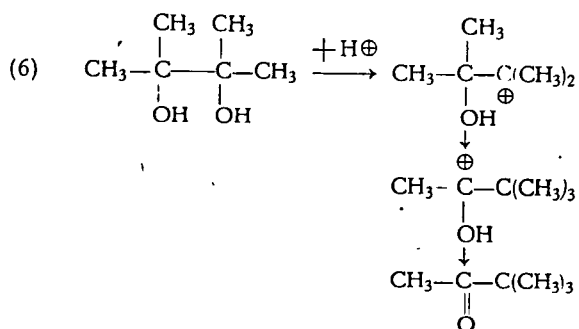
Het is wellicht goed er reeds nu op te wijzen, dat, hoewel het optreden van een 1,2-verhuizing veelal samenhangt met de vorming van carboniumionen tijdens de reactie, dit laatste noch een noodzakelijke, noch een voldoende voorwaarde is voor het optreden van een intramoleculaire omzetting.

§ 2. 1,2-verhuizingen bij carboniumionen.

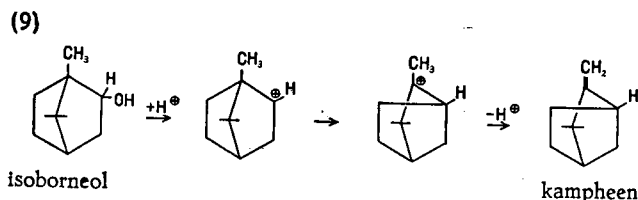
Het ligt niet in de bedoeling te trachten een enigszins volledig overzicht te geven van alle reacties, waarbij 1,2-verhuizingen geconstateerd zijn. We zullen volstaan met een aantal representatieve voorbeelden, die we kunnen indelen naar de ontstaanswijze van de carboniumionen (zie de voordracht van Prof. Oosterhoff).

a. Carboniumionen uit alcoholen.

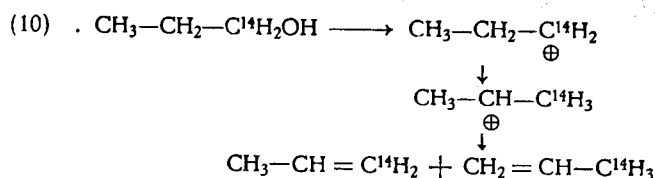
Tot de bekendste voorbeelden van deze groep behoren de pinakolon-omzetting (voorbeelden 6 en 7) en de retropinakol-omzettingen (voorbeeld 8).



Een aan de retropinakol-omzetting nauw verwante reactie is de omzetting van *Wagner-Meerwein*, welke in de terpeen-chemie van grote betekenis is (voorbeeld 9). Onder verhuizing van een „alkylgroep” treedt ringvernauwing of -verwijding op.



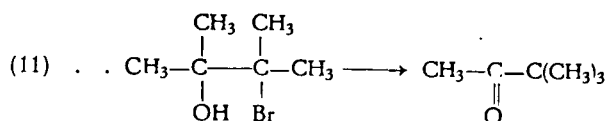
Blijkens de onderzoeken van *Fries* en *Calvin* treedt ook reeds bij dehydratering van propanol tot propene een verhuizing op¹²⁾. Bij behandeling van propanol-1-C¹⁴ met metaphosphorzuur bij 250° ontstaat een mengsel van 50 % propene-1-C¹⁴ en 50 % propene-3-C¹⁴. Het primaire propylkation zet zich hierbij om in het stabielere secundaire ion (10).



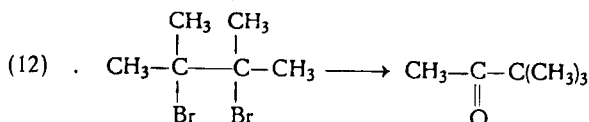
Bij neopentylalcohol¹³⁾ en een aantal andere vertakte alcoholen is omlegging tijdens reacties geconstateerd¹⁴⁾, soms zelfs onder zeer milde omstandigheden¹⁵⁾.

b. Carboniumionen uit halogeenvverbindingen.

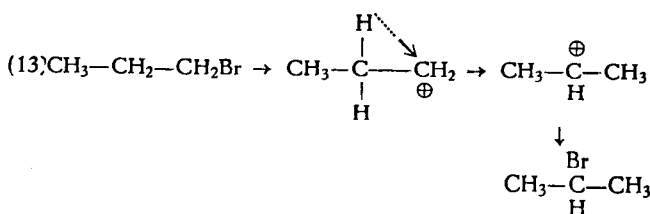
Pinakolbroomhydrine geeft met zilveroxyde een reactie, welke geheel analoog aan de pinakolon-omzetting verloopt¹⁶⁾ (11).



Een soortgelijke reactie treedt ook op als men 2,3-dimethyl-2,3-dibroombutaan bij 140° met PbO en H₂O behandelt (12).

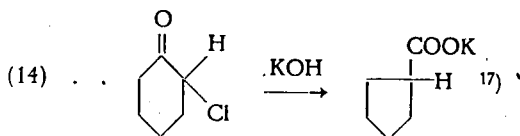


Ook bij zeer eenvoudige verbindingen zijn dergelijke verhuizingen geconstateerd. Zo gaat 1-broompropan onder invloed van aluminiumbromide over in 2-broompropan (13). Een gevolg hiervan is, dat bij de



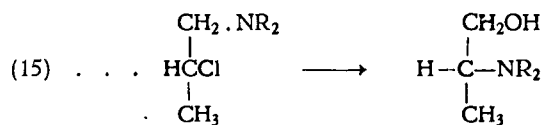
Friedel-Crafts-reacties met propylhalogeniden slechts isopropylderivaten verkregen worden. Daar de stabiliteit van de carboniumionen in de volgorde primair < secundair < tertiair toeneemt is het niet te verwonderen, dat bij de omleggingen in vele gevallen tertiaire of secundaire halogeenvverbindingen, alcoholen enz. ontstaan.

Bij cyclische halogeenvverbindingen kan de intramoleculaire omzetting weer tot ringvernauwing leiden (14).



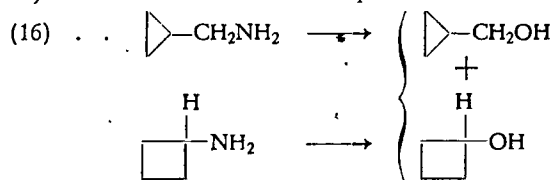
Uitvoerig onderzocht werd de isomerisatie van kamphenehydrochloride tot isobornylchloride⁴⁾ 18). *Meerwein* en *van Emster* toonden aan, dat de reactiesnelheid in een aantal oplosmiddelen toeneemt met de dielectrische constante. De reactie wordt katalytisch versneld door verbindingen als FeCl₃, SbCl₃ en andere stoffen, welke de afsplitsing van chloorionen bevorderen. Deze feiten bevestigen de onderstelling, dat het optreden van deze intramoleculaire omzetting met de vorming van een carboniumion samenhangt.

Bij de basische hydrolyse van 1-dialkylamino-2-chloorpropaan vindt verhuizing van de dialkylaminogroep plaats (15) ¹⁹⁾



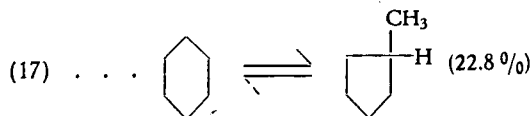
c. Carboniumionen uit aminen.

De reactie tussen alifatische aminen en salpeterig-zuur geeft aanleiding tot de vorming van carboniumionen. Intramoleculaire omzettingen worden hierbij dan ook veelvuldig waargenomen (zie de voordracht van Dr. de Jonge). Als voorbeelden moge volstaan worden met de vorming van butanol-2 uit 1-aminobutaan ²⁰⁾ en de reactie van Demjanov ²¹⁾, welke met ringvernauwing of verwijding gepaard gaat (16). Ook het ontstaan der nevenproducten, welke bij deze reactie gevonden worden, laat zich op ongedwongen wijze in het reactieschema inpassen.



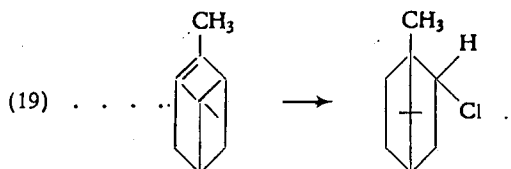
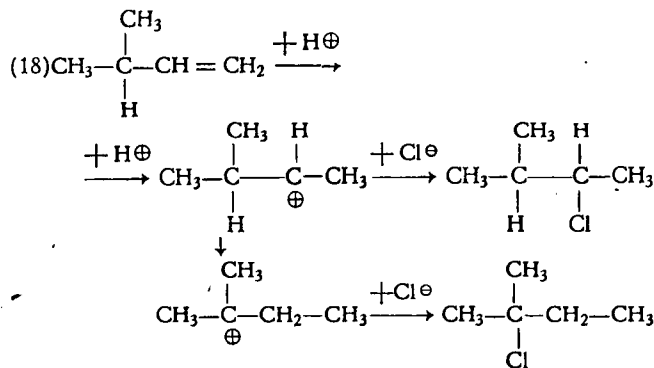
d. Carboniumionen uit verzadigde koolwaterstoffen.

Uit recente onderzoeken is het duidelijk geworden, dat ook isomerisaties van koolwaterstoffen, welke onder invloed van „zure” katalysatoren plaats vinden met een carboniumion mechanisme beschreven kunnen worden. Een klassiek voorbeeld van dit reactietype is de gedeeltelijke isomerisatie van cyclohexaan tot methylcyclopentaan onder invloed van aluminiumchloride ²²⁾ (17). Deze reacties zullen uitvoerig ter sprake komen in de voordracht van Dr. Rijnders.

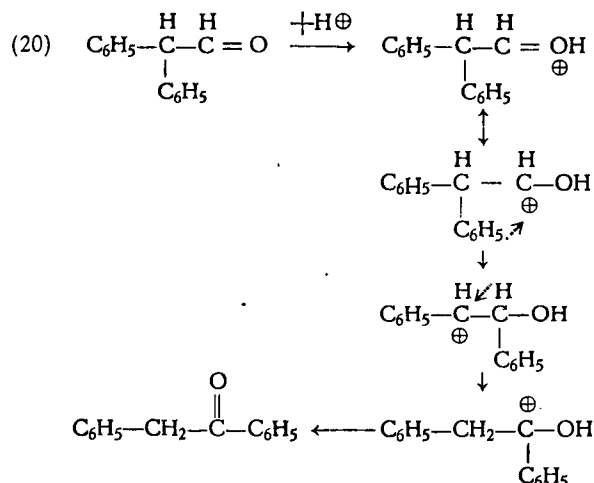


e. Carboniumionen uit onverzadigde verbindingen.

Bij de additie van HCl aan een olefine kan intermediair een carboniumion ontstaan. In sommige gevallen is bij een dergelijke additiereactie ook een intramoleculaire omzetting waargenomen ²³⁾ (18 en 19).



Ook de additie van een proton aan een carbonylgroep kan met een intramoleculaire omzetting gepaard gaan ^{23a)} (20).

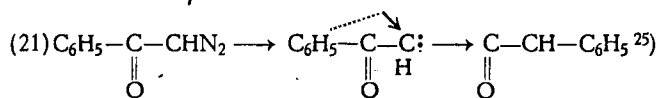


§ 3. Verwante 1,2-verhuizingen.

Reeds Whitmore ²⁴⁾ heeft er op gewezen, dat voor het verlopen van de omzetting in het carboniumion de electronendeficientie van het koolstofatoom, dat de positieve lading draagt van primair belang is. Er zijn een aantal intramoleculaire omzettingen bekend, die op soortgelijke wijze door andere electronendeficiente configuraties mogelijk gemaakt worden. Hoewel bij deze reacties carboniumionen geen rol spelen en zij dus eigenlijk buiten dit symposium vallen, zullen we er toch iets nader op ingaan, omdat het onderzoek van deze reacties belangrijke gegevens op leverde t.a.v. het mechanisme van de verhuizing.

a. Koolstof-sextet-type.

Bij de ontleding van een diazoketon (reactie van Wolff) neemt men het ontstaan aan van een tussenproduct met een sextet-configuratie aan een der koolstofatomen, zonder dat hier van een carboniumion gesproken kan worden. Dit tussenproduct zet zich door 1,2-verhuizing om in een keten (21), dat in de meeste gevallen snel verder reageert. Deze reactie zal

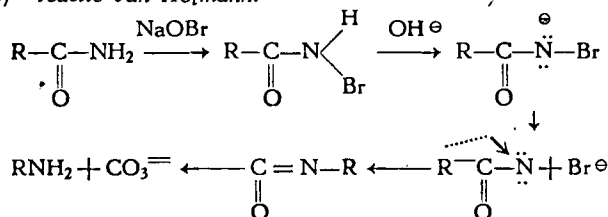


in de voordracht van Dr. de Jonge nog uitvoerig ter sprake komen.

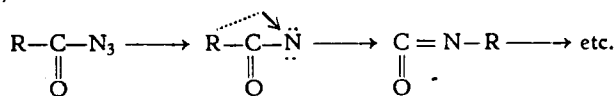
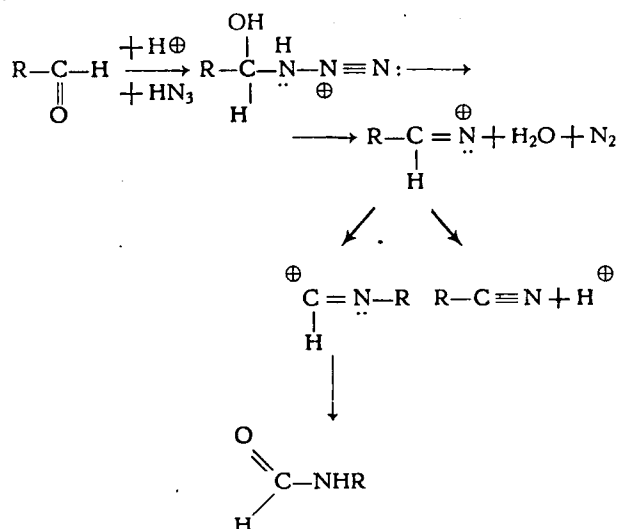
b. Stikstof-sextet-type.

Tussenproducten, waarbij een stikstofatoom door slechts zes electronen omringd is, komen veelvuldig voor. Tot de intramoleculaire omzettingen, waarbij deze tussenproducten een rol spelen behoren de reacties, die naar Hofmann, Curtius, Schmidt, Lossen en Beckmann genoemd zijn ²⁶⁾. De analogie van deze reacties met de intramoleculaire omzettingen, die in §2 besproken werden, blijkt uit de volgende reactieschema's (22 t.e.m. 26).

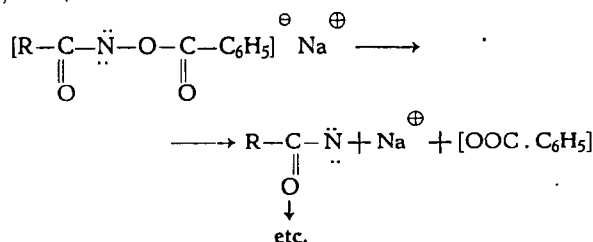
(22) reactie van Hofmann:



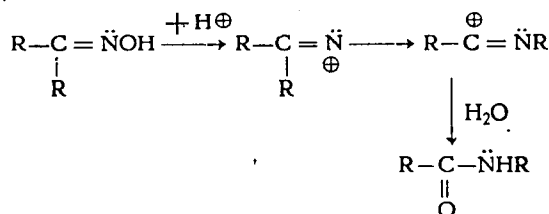
(23) reactie van Curtius:

(24) reactie van Schmidt ^{26a}:

(25) reactie van Lossen:



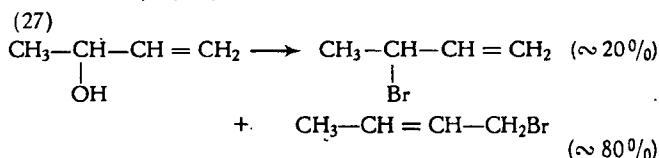
(26) reactie van Beckmann:



§ 4. Omzettingen van ander type.

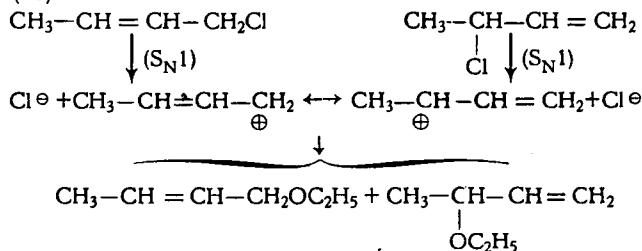
De allylomlegging ²⁷.

Behalve de 1,2-verhuizingen kent men ook nog andere types van omzettingen. Bij deze reacties nemen de omzettingen van allylverbindingen een voorname plaats in. Zo geeft 3-hydroxybuteen-1 bij behandeling met broomwaterstof en zwavelzuur een mengsel van ongeveer 20 % 3-broombuteen-1 en 80 % 1-broombuteen-2 ²⁸ (27).



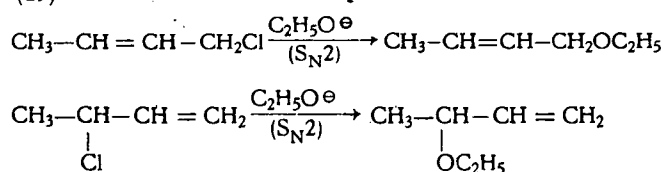
Catchpole en Hughes ²⁹ toonden aan, dat bij de solvolysen van α - en γ -methylallylchloride in aethanol uit beide verbindingen hetzelfde mengsel van isomere aethers ontstaat. Deze solvolysereactie verloopt volgens een $\text{S}_\text{N}1$ -mechanisme, waarbij uit beide halogeenvverbindingen hetzelfde intermediaire carboniumion ontstaat (28).

(28)



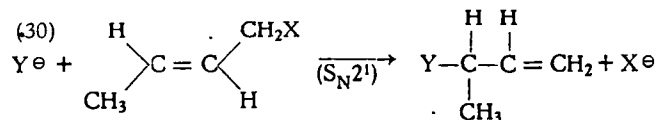
Bij de overeenkomstige $\text{S}_\text{N}2$ -reactie van deze allylhalogeniden met natriumaethylaat geven beide verbindingen de corresponderende aethers zonder omlegging (29).

(29)

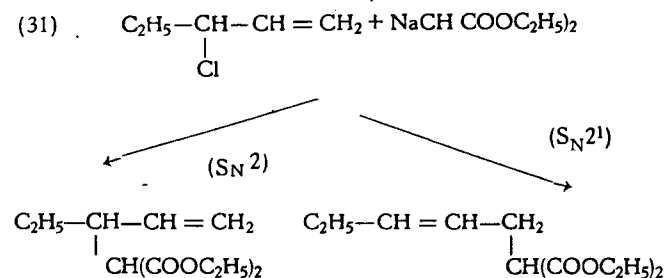


Ook bij de $\text{S}_\text{N}2$ -reactie tussen γ -methyl- γ -aethylallylchloride en natriumaethylaat blijft verhuizing achterwege ³⁰. In vele gevallen verlopen $\text{S}_\text{N}1$ - en $\text{S}_\text{N}2$ -substitutie naast elkaar; we mogen dan verwachten, dat naarmate de reactieomstandigheden $\text{S}_\text{N}2$ -substitutie meer begunstigen meer van het „normale” en minder van het abnormale reactieproduct ontstaat. Dit wordt door de experimentele resultaten bevestigd ³¹.

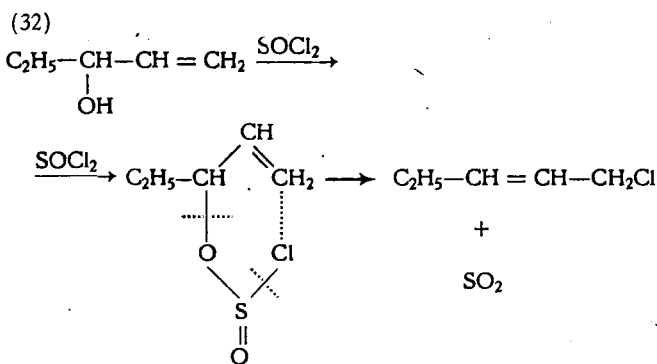
Behalve de beide genoemde reactietypen is ook een mechanisme denkbaar, dat het $\text{S}_\text{N}2$ -type paart aan een allylomlegging ($\text{S}_\text{N}2'$) (30). Het optreden van dit type is minder waarschijnlijk, daar een dubbele binding meestal een geringe reactiviteit vertoont ten opzichte



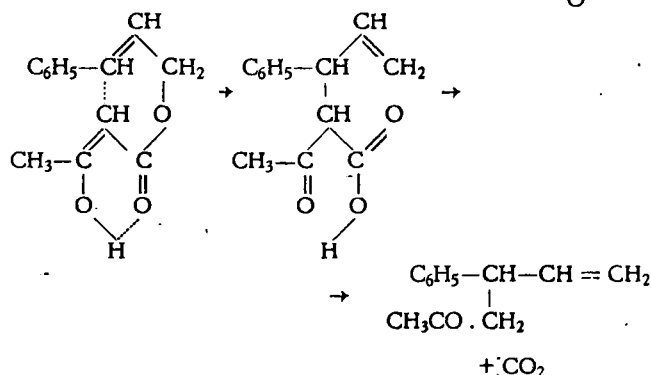
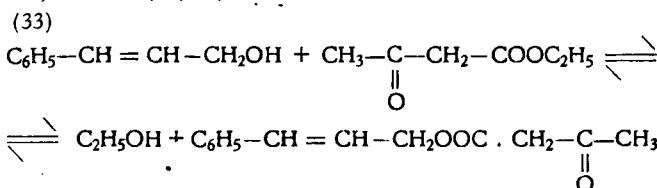
van nucleophile reagentia (i.c. $\text{Y}^\ominus$) ²⁹. Een verloop volgens dit $\text{S}_\text{N}2'$ -mechanisme wordt voor de reactie tussen natriummalonester en 3-chloorpenteen-1 aangenomen, waarbij 23 % van het „abnormale” product ontstaat, terwijl de reactie kinetisch van de tweede orde blijkt te zijn ³² (31).



Zeër merkwaardig is het verloop van de reactie van 3-hydroxypenteen-1 en 1-hydroxypenteen-2 met thionylchloride. In beide gevallen ontstaat hierbij vrijwel uitsluitend het „abnormale” reactieproduct ³³, hetgeen onmogelijk met een $\text{S}_\text{N}1$ -mechanisme te verenigen valt. Men neemt aan ³¹, dat hier intermediair een ester ontstaat, die vervolgens via een $\text{S}_\text{N}i$ -reactie (inwendige nucleophile substitutie) in het chloride overgaat (32).



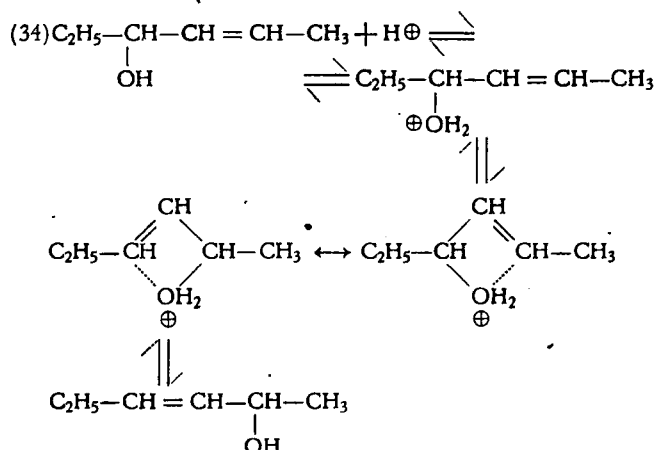
Andere voorbeelden van reacties, die waarschijnlijk volgens een Si-mechanisme verlopen zijn de reacties van kaneelalcohol en phenylvinylcarbinol met acetylazijnester ³⁴) (33).



Aan de eigenlijke intramoleculaire omzetting gaat een omestering vooraf.

Het is gebleken, dat bij de onder invloed van zuren verloopende isomerisatie van (+) 4-hydroxy-hexeen-2 tot (+) 2-hydroxyhexeen-3 de optische activiteit grotendeels behouden blijft ³⁵). Men moet wel aannemen, dat hierbij geen vrij carboniumion optreedt, daar dit ongetwijfeld tot volledige racemisatie zou leiden.

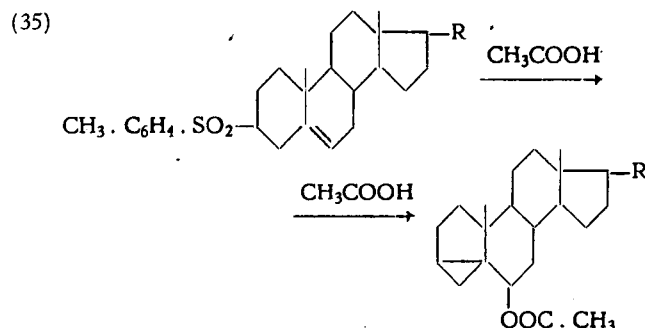
Een mechanisme volgens een Si-type is ook hier waarschijnlijk (34).



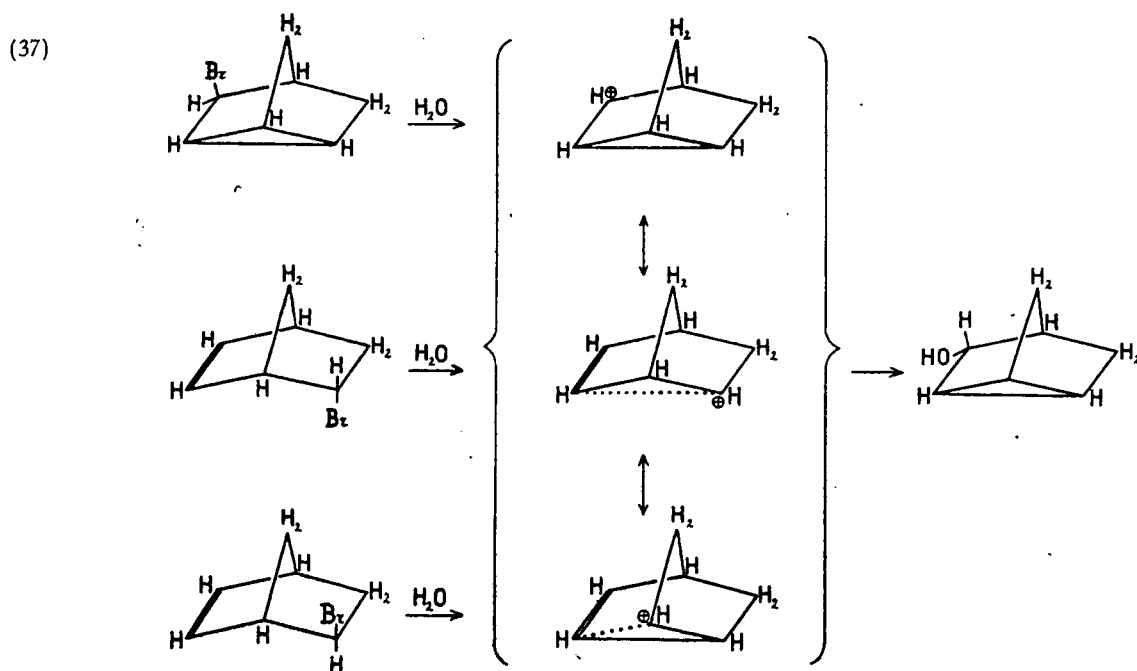
Een soortgelijke isomerisatie van oxoniumionen wordt aangenomen voor de onder invloed van zuren verloopende anionotrope omzettingen van allylesters en -aethers.

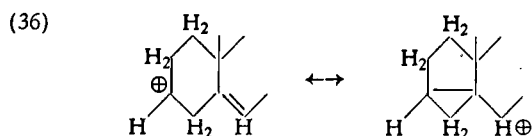
De sterol-isosterol-omlegging ³⁶).

Een reactie, die met de allylomlegging enige punten van overeenkomst vertoont is de sterol-isosterol-omlegging. Zo leidt bijvoorbeeld de solvolyse van cholesteryl-*p*-tolueensulfonaat in azijnzuur tot het iso-cholesterylacetaat ³⁷) (35);



ook bij de reacties van iso-sterolderivaten kan isomerisatie optreden. Men neemt aan, dat hierbij het carboniumion (36) een rol speelt ³⁶) ³⁷).



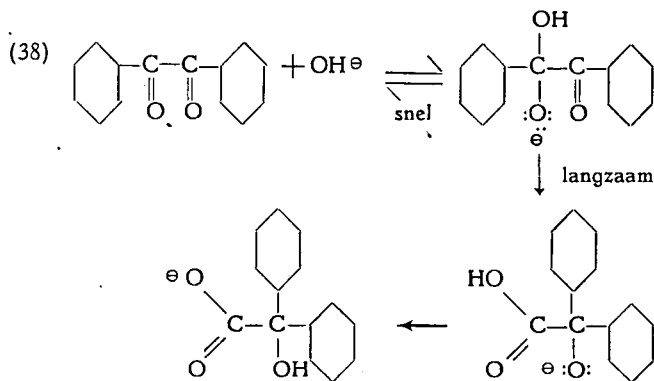


Soortgelijke problemen doen zich voor bij de reacties van *nor*-bornyl- en *nor*-tricycyllderivaten^{38) 39)}. Zo geven *nor*-tricycylhalogeniden, alsmede de *endo*- en *exo*-dehydro-*nor*-bornylhalogeniden bij hydrolyse dezelfde alcohol (37).

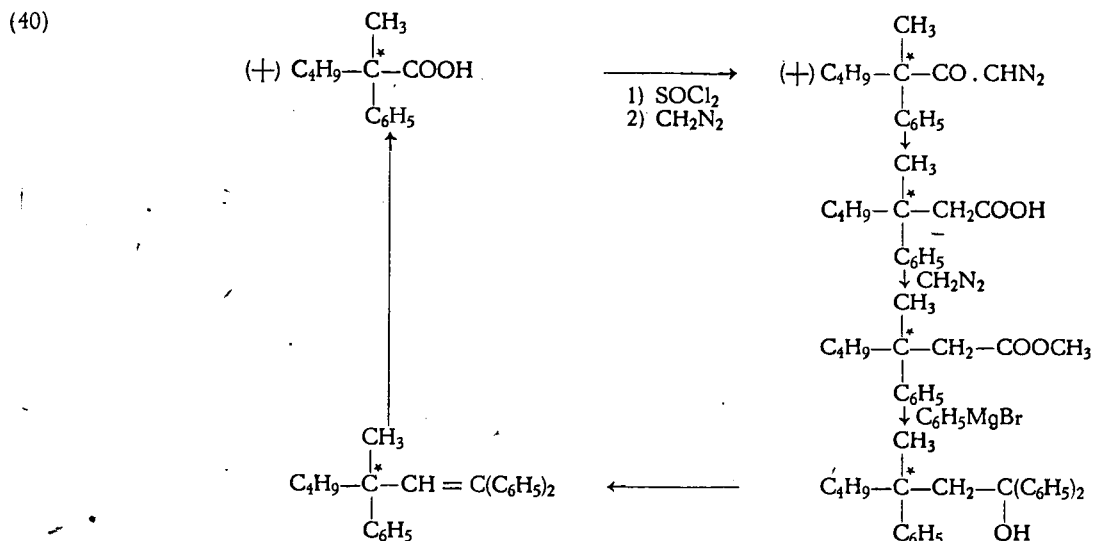
De benzilzuur-omlegging.

In tegenstelling met alle voorgaande gevallen moet men bij de omzetting van benzil in benzilzuur (en de daarmee verwante reacties) aannemen, dat hierbij verhuizing in een negatief ion optreedt. De reactie verloopt in basisch milieu en de snelheid is evenredig met de concentraties van benzil en hydroxylionen⁴⁰⁾.

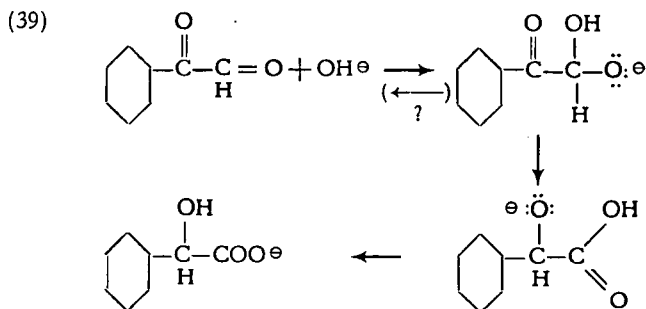
Roberts en Urey⁴¹⁾ vonden, dat als men de reactie uitvoert in methanol, waaraan H_2O^{18} is toegevoegd, er een snelle uitwisseling van O^{18} met het benzil plaats vindt. In alkalisch milieu is de snelheid van deze uitwisseling groter dan in neutrale oplossing. Het reactiemechanisme (38) geeft voor deze feiten een aannemelijke verklaring.



Hieraan nauw verwant is de omzetting van phenylglyoxaal in amandelzuur. Door gebruik te maken van de isotopen C^{13} en C^{14} heeft men aan kunnen tonen, dat het koolstofskelet bij deze reactie onveranderd blijft⁴²⁾. Voert men de reactie in D_2O uit dan blijkt geen deuterium aan het alcohol-koolstofatoom van het amandelzuur gebonden te worden. Daar ook dit



een 2de orde reactie is⁴³⁾, is het mechanisme (39) waarschijnlijk:



III. Het mechanisme van de 1,2-verhuizing en de structuur van carboniumionen.

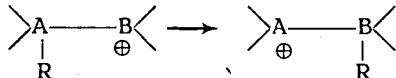
Met uitzondering van de allylomlegging en de daarmee verwante reacties behoren de besproken intramoleculaire omzettingen tot het type der 1,2-verhuizingen. Hoewel het reactieschema van Whitmore belangrijke diensten bewezen heeft bij het overzien van de vele experimentele gegevens, zijn er toch nog vele punten, die opheldering behoeven. Met name het gebeuren tijdens de eigenlijke verhuizing is in dit reactiemechanisme niet gepreciseerd. Voor een voorspelling van de bij een omzetting te verwachten reactieproducten is een betere kennis van het mechanisme noodzakelijk. Hieraan zullen we in de volgende paragrafen enige aandacht besteden.

§ 5. Het lot van de verhuizende groep.

Bij de volgende beschouwingen zullen we zowel over omzettingen in carboniumionen als over de reacties van andere electronendeficiente tussenproducten spreken, daar tussen deze beide groepen van verhuizingsreacties geen fundamentele verschillen bestaan. In de eerste plaats zullen we de toestand van de verhuizende groep tijdens de verplaatsing nader beschouwen. Uit een reeks van fraaie onderzoeken, welke hoofdzakelijk zijn verricht bij omzettingen van het in § 3 besproken type, is gebleken dat de verhuizende groep tijdens de verplaatsing niet los van de rest van het molecuul komt.

Hoewel men eigenlijk slechts kan spreken over een verplaatsing van twee delen van het molecuul ten opzichte van

elkaar, is het gewoonte om de groep R in het schema



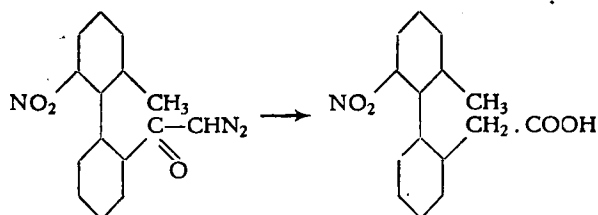
als de verhuizende groep aan te duiden.

Lane en Wallis⁴⁴⁾ toonden aan, dat bij de reactie van Wolff van rechtsdraaiend 1-diazo-3-methyl-3-phenylheptanon-2 (waar dus de verhuizende groep met een asymmetrisch koolstofatoom aan de rest van het molecuul gebonden is) de sterische configuratie tijdens de omzetting behouden blijft. Het bewijs hiervan kan als volgt worden samengevat (40).

Daar de omzetting van het diazoketon de enige trap in deze cyclus is, waarbij een reactie aan het asymmetrisch koolstofatoom in het spel is, kunnen we concluderen, dat hierbij noch racemisatie, noch inversie volgens Walden is opgetreden. Dit is slechts te begrijpen, als we aannemen, dat de verhuizende groep tijdens de verplaatsing noch als kation, noch als anion of radicaal is vrijgekomen, want in elk dezer gevallen zou gehele of gedeeltelijke racemisatie verwacht moeten worden. Dit kon op elegante wijze bevestigd worden door de reactie te herhalen met optisch actief α -diao-*o*-(2-methyl-6-nitrophenyl) acetophenon (41)⁴⁵⁾. Ook hier blijft de optische activiteit behouden, hetgeen slechts mogelijk is als tijdens de verhuizing de groep ---C(=O)CH voortdurend

de rotatie van de phenylkernen ten opzichte van elkaar blijft blokkeren.

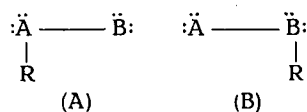
(41)



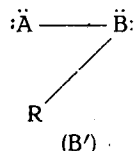
De reacties van Hofmann en Curtius zijn op soortgelijke wijze onderzocht^{46) 48) 49) 50)}. Arcus en Kenyon⁴⁷⁾ konden bij optisch actief methylphenylacetamide aantonen, dat het via de reactie van Hofmann gevormde amine voor 95.8 % optisch zuiver is. Bij de reactie van Curtius bedroeg dit percentage in een bepaald geval zelfs 99.3 %⁵⁰⁾, terwijl soortgelijke resultaten verkregen werden bij het onderzoek van de reacties van Beckmann^{50) 51)}, Lossen^{51) 52)} en Schmidt⁵¹⁾.

Bij geen der onderzochte reacties zijn aanwijzingen gevonden, dat de verhuizende groep tijdens de reactie los komt van de rest van het molecuul. In overeenstemming hiermee is de waarneming, dat bij de omzetting van phenylglyoxaal tot amandelsuur in zwaar water het verhuizende waterstofatoom niet tegen deuterium wordt uitgewisseld. Voor de 1,2-verhuizingen, welke bij carboniumionen optreden, zijn dergelijke directe bewijzen mij niet bekend. Er is echter geen reden om te veronderstellen, dat deze verhuizingen volgens een ander mechanisme zouden verlopen dan de hierboven besproken gevallen.

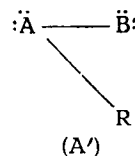
We dienen dus aan te nemen, dat de verhuizende groep steeds op een of andere wijze gebonden blijft. Wheland⁵³⁾ heeft getracht een formulering te geven voor het mechanisme van de verhuizing, gebaseerd op de resonantie-theorie. De essentiële punten van zijn redenering kunnen wij weergeven, gebruik makende van het volgende schema:



De uitgangstoestand wordt gesymboliseerd door structuur A; volgens de resonantie-theorie moet een dergelijk systeem opgevat worden als een hybride van een groot aantal grensstructuren, waarvan A de belangrijkste is. De bijdragen van de andere grensstructuren zijn zeer gering. Eén van de structuren, welke verwaarloosbaar kleine bijdragen geven tot de begintoestand kunnen we als volgt formeel weergeven:



Hierin is dus de onderlinge positie van de atoomkernen dezelfde als in A, slechts de rangschikking der electronen is gewijzigd. Daar de energieinhoud van grensstructuur B' zeer veel hoger zal zijn dan die van A, is de bijdrage van B' tot de structuur van de begintoestand uiterst gering. Voor de eindtoestand B gelden dezelfde overwegingen; hier hebben we (naast vele andere grensstructuren) een zeer geringe bijdrage van structuur A', waarin de posities der atoomkernen gelijk zijn aan die in structuur B, doch waarin de bindingen formeel op dezelfde wijze



zijn gerangschikt als in A. Tijdens de verhuizing gaat de geometrische configuratie (de onderlinge positie der atoomkernen) geleidelijk over van A in B; daarbij neemt de energieinhoud van grensstructuur A, die aanvankelijk de belangrijkste bijdrage levert, geleidelijk toe tot die van A'; tegelijkertijd neemt echter de energieinhoud van de oorspronkelijk onbelangrijke grensstructuur B' af tot de waarde voor B. Grafisch is dit in fig. 1 weergegeven.

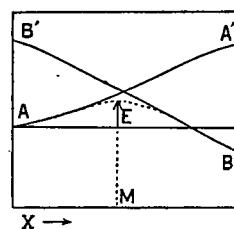
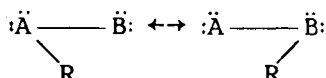


Fig. 1. Energieinhoud tijdens de verhuizing (Wheland).

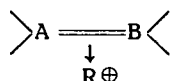
Hierin is de energieinhoud van de beide grensstructuren A(A') en B(B') weergegeven als functie van een parameter x, welke een maat is voor het voortschrijden van de verplaatsing van R. Voor elke waarde van x zal de werkelijke toestand van het molecuul een resonantie-hybride zijn van (onder andere) structuur A(A') en B(B'). Voor die waarden van x, waarvoor de energieinhoud van A en B ongeveer van dezelfde grootte is, leidt deze resonantie tot verlaging van de energieinhoud ten opzichte van de meest stabiele grensstructuur, zodat het werkelijke

verloop van de energieinhoud van het molecuul tijdens de verhuizing door de stippellijn weergegeven kan worden. Bij $x = M$ bereikt de energie een maximum; deze toestand correspondeert dus met de transition state van de reactie en het energieverval tussen deze toestand en A is de activeringsenergie E van de verhuizing. De transition state laat zich dus als volgt schematisch weergeven;



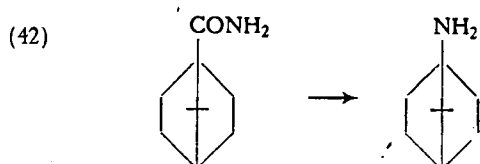
Terwille van de eenvoudigheid hebben wij hierbij geen rekening gehouden met het ontstaan van het carboniumion A; zoals in de volgende paragraaf nog zal blijken, verlopen althans in een aantal gevallen de vorming van het carboniumion en de verhuizing gedeeltelijk gelijktijdig. Deze en andere complicaties doen echter aan het principe van *Wheland's* beschouwingen niets af.

Een andere formulering voor de binding tussen de verhuizende groep R en het overige deel van het molecuul tijdens de reactie is die van een π -complex⁵⁴⁾ 55). Dergelijke complexen kunnen vol-



gens *Dewar*⁵⁵⁾ ontstaan door overlapping van een niet-gevulde p -orbital van een atoom of ion met de π -orbital van een dubbele binding. Een soortgelijke situatie ontstaat als we uit het kation $> \text{C}(\text{R}) = \text{C}^{\oplus} <$

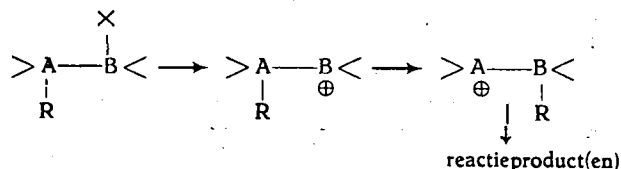
een $\text{R}^{\oplus}$ -ion verwijderen; er blijft dan een olefine over, dat vervolgens met de onbezette orbital van het $\text{R}^{\oplus}$ -ion een π -binding kan geven⁵⁶⁾. Deze onbezette orbital van de groep R kan een p -orbital zijn, maar het is waarschijnlijk, dat ook een sp^2 - of sp^3 -orbital tot een π -complex aanleiding kunnen geven. Zo ontstaat uit apokamphaancarbonamide (42) bij de reactie van *Höfmann* op volkomen normale wijze het amine⁵⁷⁾.



Ook verhuizing van aromatische ringen is een veel voorkomend verschijnsel.

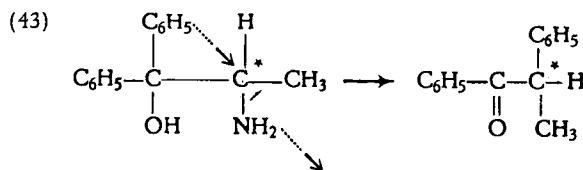
§ 6. Stereochemie van de substitutie aan atoom B.

Behalve de sterische configuratie van de verhuizende groep R, verschaft ook het lot van de configuratie aan atoom B (het atoom waarheen R verhuist) ons belangrijke inlichtingen over het mechanisme van de reactie. Men kan de intramoleculaire omzettingen opvatten als een bijzonder type van nucleophile substitutiereactie aan atoom B, waarbij een groep X tijdens de reactie wordt afgesplitst en vervangen door een atoom of atoomgroep R, welke samen met een elektronenpaar verhuist.

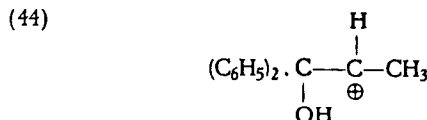


Men kan zich afvragen of deze substitutiereactie aan atoom B van het type $\text{S}_{\text{N}}1$ of $\text{S}_{\text{N}}2$ is. Op grond van hetgeen van deze beide reactietypen bekend is (zie de voordracht van Dr. *Wepster*) mogen we verwachten, dat bij een $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie de sterische configuratie aan atoom B een inversie ondergaat.

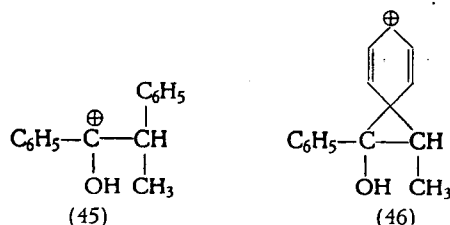
De schaarse experimentele gegevens maken voor een aantal gevallen $\text{S}_{\text{N}}2$ -substitutie waarschijnlijk. Bij de reactie tussen 1,1-diphenyl-2-aminopropanol-1 en salpeterigzuur heeft een inversie volgens *Walden* plaats⁵⁸⁾ (43).



Hieruit valt te concluderen, dat het carboniumion (44)

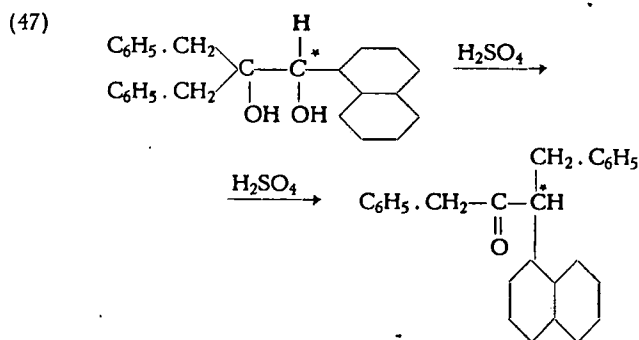


niet als tussenproduct optreedt; de ontleding van de intermediair gevormde diazoniumverbinding en de verhuizing van een der phenylgroepen verlopen waarschijnlijk gelijktijdig, waarbij of een kation van het type 45 of een kation van type 46 ontstaat;



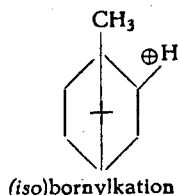
Dit gaat vervolgens door afsplitsing van een proton over in het reactieproduct.

Bij de omzetting van optisch actief 2- α -naphthyl-2-oxy-1,1-dibenzylaethanol-1 met verdund zwavelzuur blijft de activiteit (althans gedeeltelijk) behouden (47).

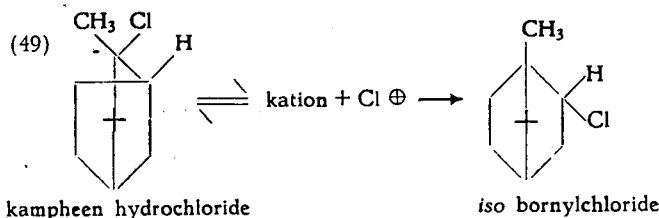


Voert men deze reactie echter uit met geconcentreerd zwavelzuur dan heeft volledige racemisatie plaats⁵⁹⁾. Een specifiek sterisch verloop werd ook gevonden bij de omzetting van kampfeenhydrochloride in isobornylchloride (vgl. § 2); bornylchloride wordt bij deze reactie niet gevormd. Hieruit valt af te leiden, dat het (iso)bornylkation (48) niet tijdens de reactie ontstaat, want reacties waarbij dit ion wel optreedt, leiden tot bornylverbindingen⁶⁰⁾. Verdere inlichtingen over het mechanisme van deze reactie heeft men verkregen door aan het reactiemengsel radioactieve

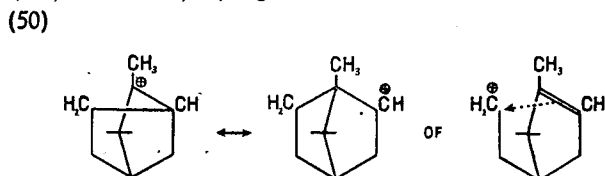
(48)



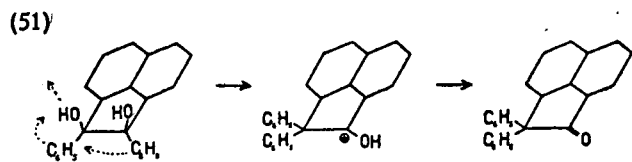
chloorionen toe te voegen ⁶¹). Er bleek een snelle uitwisseling plaats te vinden tussen deze chloorionen en het kampeenhydrochloride, zodat de ionisatie een snelle reversibele reactie moet zijn. We komen tot het reactieschema (49) ⁶⁰).



Voor het kation wordt een intermediaire structuur (50) waarschijnlijk geacht:



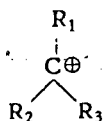
Tenslotte is het waarschijnlijk, dat bij de pinakolon omzetting van 7,8-diphenylacenaphteendiol-7,8 een inversie volgens *Walden* optreedt. Het cis-isomeer van dit diol reageert veel sneller dan de trans-verbinding ⁶²). *Bartlett* en *Brown* konden aannemelijk maken, dat het trans-isomeer bij de omzetting eerst in de cis-vorm overgaat. Deze klaarblijkelijke voorkeur voor de omzetting bij de cis-verbinding is geheel in overeenstemming met de veronderstelling, dat de vorming van het carboniumion en de verhuizing gelijktijdig plaats vinden (51).



Deze conclusies worden gesteund door de resultaten, welke bij de bestudering van de pinakolon omzetting van cyclohexaandiol- en cyclopentaandiol-derivaten verkregen werden ⁶³).

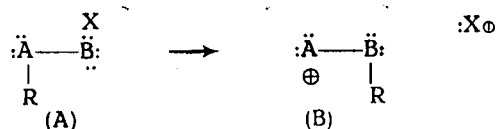
§ 7. Enkele opmerkingen over de structuur van carboniumionen.

De „klassieke” opvatting over de structuur van de carboniumionen is als volgt schematisch weer te geven:



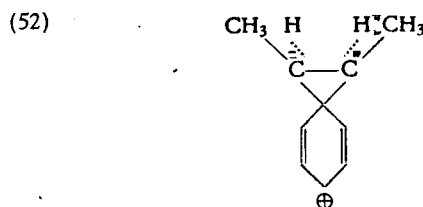
In de voorafgaande paragraaf hebben we gezien, dat in een aantal gevallen de vorming van het carboniumion en de verhuizing gelijktijdig verlopen. Dit betekent echter niet, dat het energiediagram van fig. 1 hierop niet van toepassing zou zijn. We dienen echter

de betekenis van de structuren A en B enigszins te wijzigen:



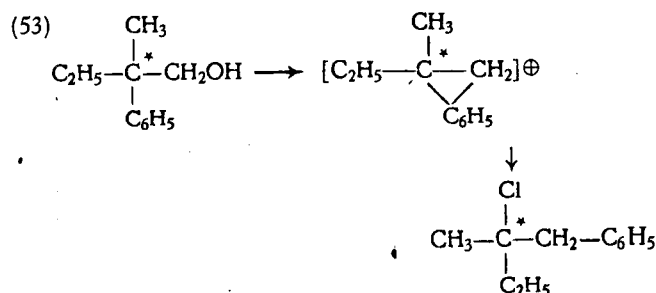
Het principe van de in § 5 gegeven beschouwingen wordt hierdoor niet aangetast.

Het is mogelijk, dat door bijzondere omstandigheden een carboniumion met een structuur, welke intermediair is tussen de beide „klassieke” structuren stabiel is dan elk dezer „klassieke” vormen. *Cram* ⁶⁴) heeft in een recent onderzoek aangetoond, dat dit geval zich voordoet bij de reactie tussen het *p*-tolueensulfonaat van 3-phenylbutanol-2 en kaliumacetaat in azijnzuur. Daartoe heeft hij twee der vier stereoisomeren van deze verbinding aan de reactie onderworpen en de stereochemische configuratie der reactieproducten onderzocht. De meest aannemelijke verklaring van zijn resultaten is, dat bij de afsplitsing van de tosyl-groep een cyclisch kation (52) ontstaat, dat vervolgens met een acetaation reageert. De stabiliteit van dit cyclische ion ten opzichte van de „klassieke” carboniumionvorm zal samenhangen met de hiervoor mogelijke grensstructuren.



Men moet hier aannemen, dat de benzeenring in het ion in het middelloodvlak van de C—C-binding ligt.

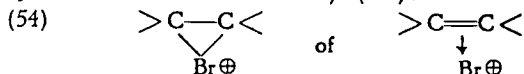
Een soortgelijk verloop geeft een ongedwongen verklaring voor het feit, dat bij de omzetting van 2-methyl-2-phenylbutanol-1 in 2-chloor-1-phenyl-2-methylbutaan de optische activiteit gedeeltelijk behouden blijft ⁶⁵) (53).



Hoewel de beschikbare gegevens zeer gering zijn, is een dergelijke cyclische structuur als intermediaire toestand of als transition state aannemelijk voor andere gevallen, waarbij van verhuizing van een phenylgroep sprake is.

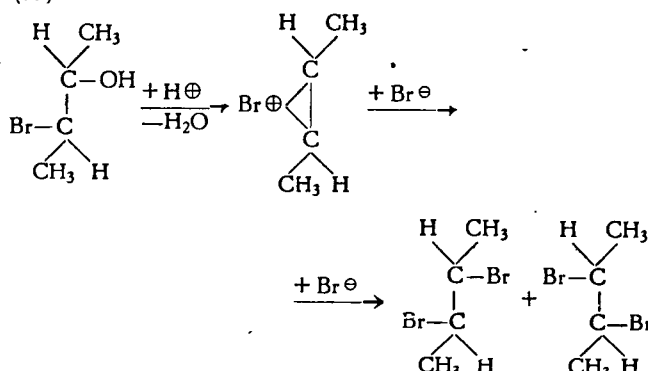
Bij geheel andere reacties heeft men eveneens aanwijzingen gevonden voor het bestaan van ionen met cyclische structuur, nl. bij additiereacties en bij substitutioreacties van het S_N1-type. Bij de additie van halogenen aan een dubbele binding (onder omstandigheden waarbij geen radicaalreacties optreden) wordt intermediair een carboniumion gevormd ⁶⁶). Om het sterisch verloop van deze reacties te kunnen

verklaren heeft men aangenomen, dat dit ion een cyclische structuur bezit ⁶⁷⁾ (54).



Bij de reactie van *dl*-erythro-3-broombutanol-2 met rokend HBr ontstaat quantitatief meso-2,3-dibroombutaan; uit het threo-isomeer ontstaat onder dezelfde omstandigheden het racemisch mengsel ⁶⁸⁾. Ook dit specifiek sterische verloop is te verklaren door het aannemen van een intermediair cyclisch carboniumion (55).

(55)



Winstein ⁶⁹⁾ ⁷⁰⁾ heeft ook het bestaan van andere cyclische kationen aannemelijk gemaakt.

Het beschikbare feitenmateriaal is echter nog te gering om daaruit algemene regels af te leiden met betrekking tot de relatieve stabiliteit van „klassieke” en „cyclische” carboniumionen. Ook theoretische beschouwingen op dit gebied zijn nog in hoge mate speculatief. Toch is nauwkeuriger kennis van structuur en energieinhoud van de carboniumionen een eerste vereiste voor het volledig doorgronden van het verloop der verhuizingsreacties.

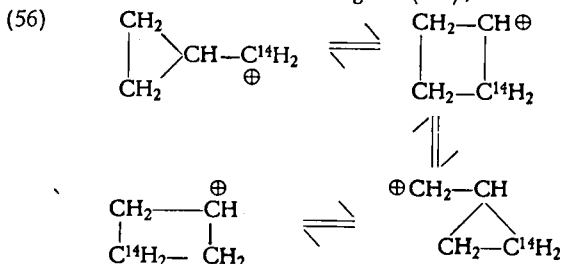
Het cyclopropylcarbinyll-kation.

Roberts en Mazur ⁷¹⁾ hebben enkele reacties, welke via het „cyclopropylcarbinyll-kation” verlopen, aan een onderzoek onderworpen; zij komen op grond van hun resultaten tot een merkwaardige veronderstelling over de structuur van dit ion.

Cyclopropylmethylamine en cyclobutylamine geven beide bij behandeling met salpeterigzuur een mengsel van vrijwel gelijke hoeveelheden cyclobutanol en cyclopropylcarbinol (16). Voert men deze reactie uit met cyclopropylmethylamine-1C¹⁴, dan blijkt het radioactieve koolstofatoom zich in het cyclopropylcarbinol voor meer dan de helft in de ring te bevinden.

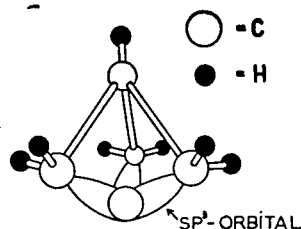
Roberts ziet hierin een bewijs, dat tussen begin en einde van de intramoleculaire omzetting de drie CH₂-groepen gelijkwaardig worden. Een tweetal mogelijke verklaringen hiervoor zijn:

a) er heeft een zeer snelle opeenvolging plaats van intramoleculaire omzettingen (56);

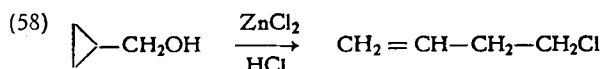


b) het intermediaire kation heeft een zodanige structuur, dat de drie methyleengroepen gelijkwaardig zijn (57).

(57).



Deze structuur zou gestabiliseerd worden door de overlapping van de drie naar binnen gerichte sp³-orbitals. Tegen de eerste verklaring zijn een aantal bezwaren in te brengen. Het is onwaarschijnlijk (hoewel niet uitgesloten), dat de kationen bij deze reactie lang genoeg bestaan om de aangegeven evenwichtsinstelling mogelijk te maken. Bij een reactie waar de levensduur van de ionen groter is, wordt een geheel ander product verkregen (58).



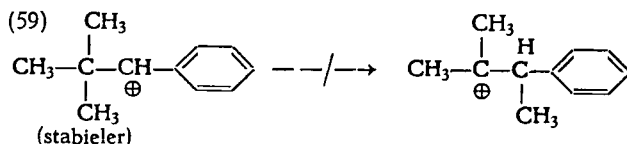
§ 8. Moeilijkheden en mogelijkheden bij de voorstelling van de reactieproducten.

Onze kennis van de structuur der bij de intramoleculaire omzettingen betrokken carboniumionen is nog uiterst gering. Dientengevolge zijn voorspellingen in hoge mate speculatief. Als we de verschillende denkbare verhuizingsmechanismen nog eens samenvatten, komen we tot de volgende mogelijkheden;

- a) er wordt een „klassiek” carboniumion gevormd, dat zich via een intermediaire toestand van iets hogere energie (transition state) omzet in een ander ion, waaruit tenslotte het reactieproduct ontstaat;
- b) de omstandigheden kunnen zodanig zijn, dat er van een evenwicht tussen een aantal klassieke carboniumionen sprake is;
- c) er ontstaat direct een ion van intermediaire structuur, dat via een tweede reactie het eindproduct geeft.

In elk dezer gevallen zijn verschillende factoren van belang voor het verloop van de reactie. Hiertoe behoren de relatieve energieinhoud van de verschillende bij de reactie betrokken carboniumionen en van de transition state(s).

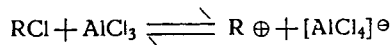
In het algemeen zal een verhuizingsreactie leiden tot een kation, dat stabiel is dan het oorspronkelijk gevormde ion. Primaire carboniumionen isomeriseren gemakkelijk tot secundaire of tertiaire ionen, daar de stabiliteit in deze volgorde toeneemt. Ook resonantie kan een belangrijke invloed op de stabiliteit van de ionen hebben. In tegenstelling met het neopentylkation blijkt het α -phenylneopentylion geen intramoleculaire omzettingen te ondergaan ⁷²⁾ (59). Daar-



entegen verloopt de omlegging bij het 2,2,2,1-tetra-

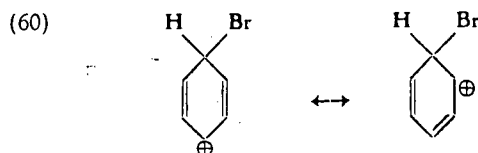
phenyl-aethanol-1 weer volledig ⁷³).

Het al of niet optreden van verhuizing kan mede afhangen van de reactieomstandigheden. Bij een onderzoek van met C¹⁴ gemerkte *t*-amylderivaten ⁷⁴) is gebleken, dat bij de omzetting van de alcohol in het chloride en ook bij de dehydratering van de alcohol bij 140° geen intramoleculaire omzettingen plaats vinden. Daarentegen geeft inwerking van aluminiumchloride op *t*-amylchloride een snelle intramoleculaire omzetting. De verhuizing in het *t*-amylation zal een relatief hoge activeringsenergie hebben (omdat hierbij in eerste instantie een secundair ion gevormd moet worden); daar de levensduur der carboniumionen meestal zeer kort is, wordt de kans op verhuizing gering. Onder invloed van aluminiumchloride ontstaan de carboniumionen bij een evenwichtsreactie:



De kans op verhuizingen is hier dus veel groter.

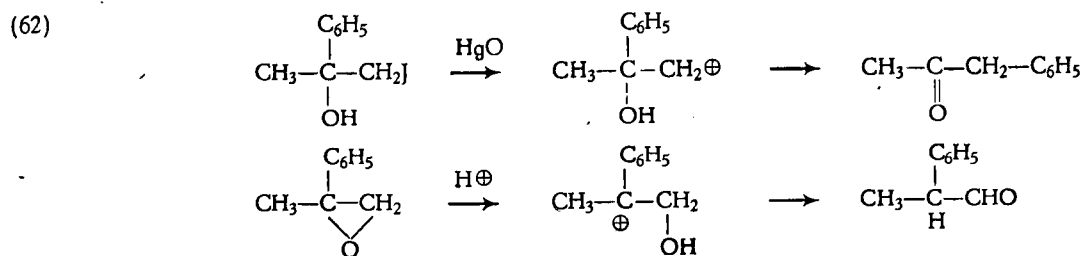
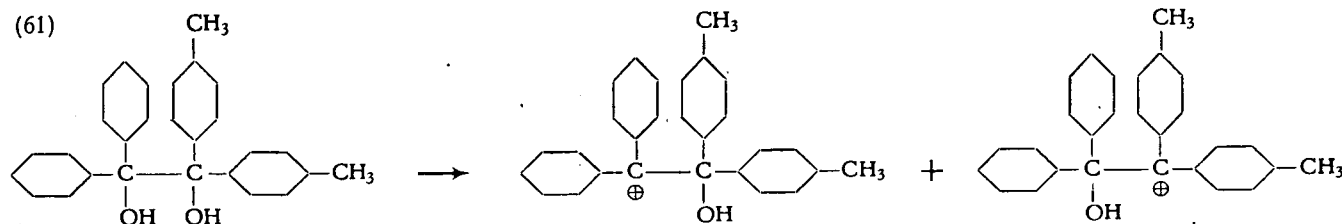
Indien meer dan een groep voor verhuizing in aanmerking komt, is de relatieve stabiliteit van de verschillende transition states van groot belang. Arylgroepen verhuizen in het algemeen gemakkelijker dan alkylgroepen; de bijzondere mogelijkheden van stabilisatie van de transition state bij aryl-verhuizing zijn hiervoor waarschijnlijk de oorzaak (vgl. 52). Er bestaat een zekere overeenkomst met de transition state van de electrophiele substitutie in benzeenderivaten (60).



De relatieve migratiesnelheden van gesubstitueerde phenylgroepen nemen inderdaad in dezelfde volgorde toe als de activerende invloed van de substituenten op de electrophiele substitutie (tabel I) ⁷⁵).

Tabel I.

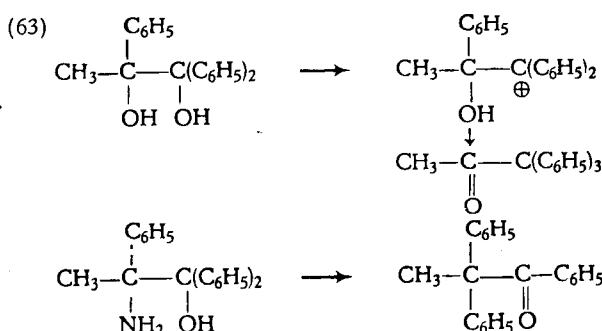
Relatieve verhuizingssnelheden van gesubstitueerde phenylgroepen.	
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	500
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	15.7
<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	1.95
C ₆ H ₅ -	1.00
<i>p</i> -I-C ₆ H ₄ -	1.0
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -	0.7
<i>m</i> -Br-C ₆ H ₄ -	0.0



Deze relatieve snelheden heeft men bepaald uit de hoeveelheden van de reactieproducten, welke gevormd worden bij de omzetting van symmetrische pinakolen ⁷⁶). Bij de asymmetrische pinakolen worden de relatieve hoeveelheden van de reactieproducten echter weer door geheel andere factoren bepaald, namelijk door de relatieve vormingssnelheid van de beide mogelijke carboniumionen ⁽⁶¹⁾.

Soortgelijke overwegingen gelden in een aantal andere gevallen. Zo geeft 1-jood-2-phenylpropanol-2 bij de reactie met HgO phenylacetone, terwijl uit 2-phenylpropeenoxide onder invloed van zwavelzuur 2-phenylpropanol ontstaat ⁷⁷) (62).

Uit de jodiumverbinding kan onder de gegeven reactieomstandigheden slechts één kation ontstaan. Bij het propeenoxide zijn twee mogelijkheden denkbaar, maar het gevormde ion is door het grotere aantal resonantiemogelijkheden stabielere dan zijn isomeer. Dezelfde verklaring kan men geven voor het feit, dat triphenylmethylglycol onder invloed van zwavelzuur overgaat in 1,1,1-triphenylacetone, terwijl de analoge aminoverbinding bij behandeling met salpeterigzuur een ander keton geeft ⁷⁸) (63).



Deze enkele voorbeelden uit het arsenaal van gegevens over de intramoleculaire omzettingen belichten reeds duidelijk het grote aantal factoren, dat het verloop van de reactie kan beïnvloeden. Ondanks de vele experimentele gegevens is onze kennis van het mechanisme van deze reacties nog verre van volledig.

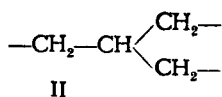
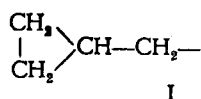
Amsterdam, December 1951.

Discussie:

Drs. H. Looyenga (Leiden):

De structuur die Roberts op grond van zijn experimenten voor het cyclopropylcarbinyon meent te moeten aannemen, ziet er niet bepaald orthodox uit.

We kunnen echter door een meer quantitative beschouwing het bestaan van deze structuur theoretisch aannemelijk maken. Tevens openen zich perspectieven voor een meer algemene theorie der carboniumionen. We beginnen met een vergelijking van de radicalen I en II.



Het verschil in energie ten gunste van I is:

$$81 - 3 \times 12 = 45 \text{ kcal/mol.}, \text{ waarbij}$$

81 kcal/mol. = C—C bindingsenergie

12 kcal/mol. = de verlaging van de C—C bindingsenergie in cyclopropaan.

De ionisatie-energie van beide radicalen zal ongeveer gelijk zijn. Die hangt in het algemeen in de eerste plaats af van het aantal C-atomen. Zo is de ionisatie-energie van het *n*-propylradicaal 7.80 eV en van het isopropylradicaal 7.77 eV. (W. C. Price, Chem. Revs. 41, 257 (1947)).

Vervolgens moeten we in $-\text{CH}_2 - \text{CH} = (\text{CH}_2 -)_2^+$ nog de stabilisatie volgens fig. 57 in rekening brengen, nl. de binding tussen de drie CH_2 groepen door twee electronen.

Bij onze berekeningen gebruiken we de M.O. method (G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc. 63, 2025 (1941)) en voeren de volgende symbolen en afkortingen in:

q = Coulomb-integraal

s = overlap-integraal

β = uitwisselings-integraal

E = energie van één electron

$$\frac{q - E}{\beta - sE} = x$$

$$\beta - sq = \gamma$$

Uitgewerkt wordt dit: $(x + 2)(x - 1)^2 = 0$ en de energie-niveaus:

$$E_1 = q + \frac{2}{1 + 2s} \gamma$$

$$E_2 = E_3 = q - \frac{1}{1 - s} \gamma$$

Er is dus één niveau, dat twee sterk bindende electronen kan bevatten en een tweede niveau, dat alleen antibindende electronen kan bevatten.

Het bijzondere van ons ion is nu, dat we maar twee electronen in onze M.O.'s hoeven onder te brengen. In het radicaal zou het derde electron naar het antibindende niveau moeten. Dan is deze structuur ongunstig.

Een dergelijk geval treffen we ook bij H_3 en H_3^+ aan. Het „radicaal” H_3 is lineair, maar H_3^+ heeft een driehoeksconfiguratie (J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 6, 795 (1938)).

We zullen nu de waarden van s en γ nader bezien. We buigen echter eerst de CH_2 -groepen zodanig naar elkaar toe, dat ze de normale C—C afstand hebben. De $\text{CH} - \text{CH}_2$ banden maken dan een hoek van 60° met elkaar. Dit kost energie, maar β wordt ook groter, dus de binding tussen de CH_2 -groepen wordt sterker. Het buigen van de C—C-banden in cyclopropaan kost 36 kcal/mol. Daar er nu 3 valenties aan één C-atoom gebogen moeten worden, zal het wat meer kosten. We schatten deze energie op 50 kcal/mol.

De bindingsenergie tussen de drie CH_2 groepen is nu ruw te schatten. Voor een normale C—C-band is voor één electron:

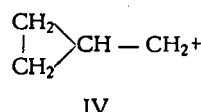
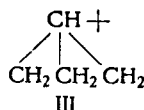
$$E = q + \frac{1}{1 + s} \gamma$$

De bindingsenergie is dan $\frac{2}{1 + s} \gamma = 80 \text{ kcal/mol.}$ We nemen

$s = \frac{1}{2}$, wat voor deze σ -banden eerder te laag dan te hoog is. We vinden dan $\gamma = 60 \text{ kcal/mol.}$ Voor de bindingsenergie der twee electronen tussen de drie CH_2 -groepen vinden we dan:

$$\frac{4}{1 + 2s} \gamma = \frac{4}{1 + 2 \times \frac{1}{2}} \times 60 = 120 \text{ kcal/mol.}$$

We vinden dus met deze ruwe benadering, dat II 120 — 45 — 50 = 25 kcal/mol. stabiel is dan IV.



Hadden we het radicaal beschouwd, dan had het één electron in het antibindende niveau de binding der twee electronen in het laagste niveau te niet gedaan:

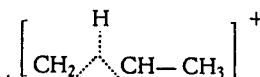
$$\frac{-1}{1 - s} \gamma = -2 \gamma = -120 \text{ kcal/mol.}$$

We kunnen nu de vreemde structuur van Roberts beter begrijpen. Deze structuur is gunstig bij ionen, maar zeer ongunstig bij radicalen en ongeladen moleculen.

Ook andere carboniumionen kunnen we op een dergelijke wijze schrijven. Het is nl. opvallend, hoe vaak men ter verklaring van een reactie zijn toevlucht moet nemen tot driehoeksstructuren; op grond van bovengenoemde berekening zullen we echter waarschijnlijk bij vele carboniumionen deze twee electronen drie kernen binding als een normaal voorkomend verschijnsel moeten beschouwen.

Ook bij de π -complexen kunnen we een dergelijke binding aannemen.

Het $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2]^+$ en het $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} -]^+$ zouden dan beiden de structuur



bezitten. Hun ionisatiepotentialen zijn inderdaad hetzelfde (op 0.03 eV na). Het energieverschil van het propyl- en het isopropyl radicaal is niet goed bekend, maar zal waarschijnlijk klein zijn. (M. Szwarc, Chem. Revs. 47, 160 (1950)).

Dr. J. van Dranen (Amsterdam) merkt naar aanleiding van deze berekeningen op:

Aangezien slechts de eenvoudigste systemen exact golfmechanisch te berekenen zijn is men gedwongen voor meer ingewikkelde systemen benaderingsmethodes toe te passen, die ruwer zijn naarmate het systeem ingewikkelder is. Dit feit maakt, dat men op elke quantummechanische berekening altijd wel min of meer gefundeerde kritiek kan uitoefenen. De golfmechanica schept echter dergelijke mogelijkheden t.o.v. oudere theorieën, dat zelfs een ruwe benadering ons aanzienlijk meer inzicht kan verschaffen. Men moet zich echter meestentijds bepalen tot het onderzoek van de verschillen in eigenschappen van verwante verbindingen; zijn de verbindingen verder van elkaar verwijderd, dan is het moeilijk van de keten, die de ene verbinding met de andere verbindt, de sterkte van elke afzonderlijke schakel te schatten.

1. Het grootste bezwaar, dat men tegen de door Looyenga gegeven berekening kan inbrengen is, dat met de zeer grote (afstotende) krachten tussen gelijkmatig geladen deeltjes geen rekening wordt gehouden. Volgens het hier gebruikte beeld worden de voor $1/3$ + eenheid geladen koolstofatomen van de CH_2 -groep naar elkaar toegebogen. Met de energie-vermeerdering hierdoor wordt geen rekening gehouden. (Het energieverschil tussen 2 + ladingen op een afstand 2.12 Å, resp. 1.54 Å bedraagt ongeveer 53 kcal). Ook moet men er rekening mee houden, dat de bezette moleculaire baanfunctie, opgebouwd uit de drie naar elkaar toegegerichte sp^3 -atomaire baanfuncties in het midden een scherp uitgesproken maximum bezit, waardoor de gemiddelde afstand tussen de twee electronen in deze m.o. klein wordt, waardoor dus weer een grote positieve afstotingsenergie ontstaat. Bij de berekening van bijv. de resonantie-energie van benzeen treden deze bezwaren niet op, daar hier het frame van de kernen hetzelfde blijft en ook de gemiddelde afstand tussen de π -electronen nauwelijks verandert. Bouwt men hier een m.o. op uit atomaire P_z -functies dan wordt de electronendichtheid niet op één punt geconcentreerd. Een verwijzing naar het feit, dat deze methode ook het resultaat levert dat H_3 lineair is, maar H_3^+ een driehoeksconfiguratie bezit heeft geen zin. Volgens deze methode zou de driehoeksconfiguratie van H_3 stabielere moeten zijn dan het lineaire H_3 , hetgeen in strijd is met de feiten. Ook zou H_4 gerangschikt in een regelmatige zeshoek stabiel

moeten zijn t.o.v. $3 H_2$. C. A. Coulson en M. J. S. Dewar (The Labile Molecule, Disc. Faraday Society p. 54, (1947)), die dit resultaat bespreken merken dan ook op: „Quite evidently by this method one calculates largest binding energy when as many nuclei as possible are within bonding distance of each other. This is because the repulsive terms are not adequately included”.

2. De bindingsenergie wordt hier gelijk gesteld aan de uitdrukking in γ . Nu bestaat er wel een correlatie tussen de waarde van γ en de bindingsenergie, maar zeker geen gelijkheid. Voor het geval van het waterstofmolecuul-ion, waar γ exact kan worden uitgerekend, is γ zeker $2 \times$ groter dan de bindingsenergie. Het is zeker ook niet geoorloofd de γ van twee sp^3 -orbitals, die in elkaars verlengde liggen te identificeren met de γ van twee sp^3 -orbitals, die een hoek van 120° maken.

De bezwaren onder 1. en 2. houden golfmechanisch in zekere mate verband met de veranderingen in de waarde van q , die in dit geval niet op een enigszins dragelijke wijze in rekening zijn te brengen.

3. Indien men de drie CH_2 -groepen, gebonden aan CH zo naar elkaar toebuigt, dat de $CH-CH_2$ -banden hoeken van 60° maken, dan zijn de overeenkomstige orbitals niet meer orthogonaal. In verband met het Pauli-principe is dit wel vereist. Dit bezwaar is echter, indien nodig, wel te ondervangen. Anderzijds duikt hier echter weer de moeilijkheid op, dat de gemiddelde afstand van de paren valentie-electronen in deze banden sterk vermindert. Het is niet in te zien hoe men hier compensatie kan verkrijgen voor een effect dat zeker van de grootte-orde van een honderd kcal is.

Resumerende geloven wij te mogen opmerken, dat deze berekening niet in alle opzichten een overtuigend bewijs is van de door Roberts voorgestelde structuur.

Drs. H. Kloosterziel (Groningen) resumeert nog eens de argumenten, welke er op wijzen, dat carbonium-ionen een vlakke structuur prefereren:

a. Terwijl triphenylmethylchloride in SO_2 geleidingsvermogen vertoont, is dit niet het geval bij 1-broomtritypceen, waarvoor de vlakke structuur onmogelijk is;



b. de snelle hydrolyse van tri-isopropyl- en tri-*t*-butylmethylchloride (Bartlett), in welke stoffen de drie grote alkylgroepen er de voorkeur aan geven in een plat vlak te liggen (Backstrain volgens H. C. Brown);

c. de iso-electronische trialkylborium-verbindingen hebben in de gasphase (blijkens electronen-diffractiemetingen) een vlakke structuur.

Dr. F. L. J. Sixma (Amsterdam) tekent hierbij aan, dat enige voorzichtigheid geboden is met de generalisatie dat alle carboniumionen een vlakke structuur hebben. Uit de gegeven

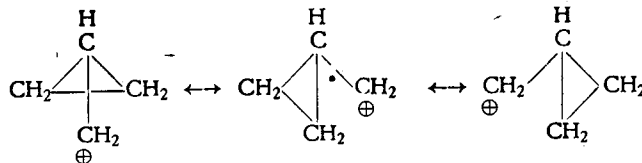
voorbeelden valt slechts af te leiden, dat een vlakke configuratie begunstigd wordt door de energie die gewonnen wordt door toeneming der resonantiemogelijkheden (geval a.) of door opheffing van spanningen (bijv. geval b.: backstrain). Er zij verder verwezen naar de discussie naar aanleiding van de voordracht van Dr. J. de Jonge, waar een voorbeeld van een carboniumion met niet-vlakke bouw ter sprake komt.

Drs. H. Kloosterziel (Groningen) merkt nog op, dat we thans op grond van het werk van Braude en medewerkers een vrij bevredigend inzicht in het mechanisme der aniotrope allyl-omlegging hebben. Dit is met name voor de praktische synthese van vitamine-A van belang.

Tenslotte vraagt hij of het cyclopropylcarbinyl-kation ook met behulp van resonantie-structuren geformuleerd kan worden.

Dr. F. L. J. Sixma (Amsterdam):

De volgende grensstructuren zijn voor het cyclopropylcarbinyl-ion denkbaar:



Dr. G. Salomon (Delft):

Alhoewel de vorming van een cyclisch ion (54) tussen olefinen en Br^+ aannemelijk is, raakt deze formule toch niet de kern van het probleem. Terwijl Br_2 aan isobuteen of polyisoprenen addeert, heeft men Cl_2 onder identieke omstandigheden uitsluitend substitutie plaats. Dank zij een onderzoek met C^{14} staat nu vast (W. Reeve en D. H. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 73, 4499 (1951)), dat deze reactie polair dus via (54) verloopt. Zou men dit verschil in de reactie van Br_2 en Cl_2 met olefinen kunnen voorspellen?

Dr. F. L. J. Sixma (Amsterdam):

De kennis omtrent het mechanisme van deze reacties is nog van recente datum; het is te verwachten, dat nog verdere detailering van de theorie nodig is om alle experimentele feiten bevredigend weer te kunnen geven.

Dr. J. van Alphen (Delft):

Bij de verklaring bijv. van de overgang van kamphylchloride in isobornylchloride wordt mesomerie van σ -electronen aangenomen. Treedt dit verschijnsel niet alleen op bij π -electronen?

Dr. F. L. J. Sixma (Amsterdam):

Resonantie is niet noodzakelijk beperkt tot π -electronen, hoewel in gevallen, waar deze een rol spelen, het verschijnsel het meest sprekend naar voren komt. Resonantie is mogelijk tussen twee of meer configuraties, welke hetzelfde symmetriekarakter en gelijke ligging der kernen hebben.

- 1) Voor een overzicht van de oudere pogingen tot verklaring van de intramoleculaire omzettingen zij verwezen naar G. W. Wheland, Advanced Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York 2nd Ed. 1949, pag. 465.
- 2) Whitmore, F. C., J. Am. Chem. Soc. 54, 3274 (1932).
- 3) Stieglitz, J. en Leech, P. N., J. Am. Chem. Soc. 36, 272 (1914); Stieglitz, J. en Stagner, B. A., ibid. 38, 2046 (1916).
- 4) Meerwein, H. en Emster, K. van, Ber. 55, 2500 (1922).
- 5) Whitmore, F. C. en Homeyer, A. H., J. Am. Chem. Soc. 54, 3435 (1932).
- 6) Whitmore, F. C. en Langlois, D. P., ibid. 54, 3438 (1932).
- 7) Whitmore, F. C., Wittle, E. L. en Harriman, B. R., ibid. 61, 1585 (1939).
- 8) Whitmore, F. C., Wittle, E. L. en Popkin, A. H., ibid. 61, 1586 (1939).
- 9) Dostrovsky, I. en Hughes, E. D., J. Chem. Soc. 1946, 157, 161, 164, 166, 169, 171; Dostrovsky, I., Hughes, E. D. en Ingold, C. K., ibid. 1946, 173.
- 10) Whitmore, F. C., Sommer, L. H. en Gold, J., J. Am. Chem. Soc. 69, 1976 (1947).
- 11) Whitmore, F. C. en Meunier, P. L., J. Am. Chem. Soc. 55, 3721 (1933).
- 12) Fries, B. A. en Calvin, M., J. Am. Chem. Soc. 70, 2235 (1948).
- 13) Whitmore, F. C. en Rothrock, H. S., J. Am. Chem. Soc. 54, 3431 (1932).
- 14) Whitmore, F. C. en Laughlin, K. C., J. Am. Chem. Soc. 54, 4011 (1932); 55, 3732 (1933).
- 15) Brown, H. C. en Fletcher, R. S., J. Am. Chem. Soc. 71, 1845 (1949); 73, 1317 (1951).

- 16) Ayers, G. W., J. Am. Chem. Soc. 60, 2957 (1938).
- 17) Voor een onderzoek naar het mechanisme van deze reactie: zie Loftfield, R. B., J. Am. Chem. Soc. 72, 632 (1950).
- 18) Bartlett, P. D. en Pöckel, I., J. Am. Chem. Soc. 60, 1585 (1938).
- 19) Brode, W. R. en Hill, M. W., J. Am. Chem. Soc. 69, 724 (1947); Ross, S. D., ibid. 69, 2982 (1947).
- 20) Whitmore, F. C. en Langlois, D. P., J. Am. Chem. Soc. 54, 3441 (1932).
- 21) Demjanov, N. J., Ber. 40, 4393, 4961 (1907).
- 22) Nenitzescu, C. D. en Cantunari, I. P., Ber. 66, 1097 (1933).
- 23) Whitmore, F. C. en Johnston, F., J. Am. Chem. Soc. 55, 5020 (1933).
- 23a) Daniloff, S. en Venus-Danilova, E., Ber. 59, 1032 (1926).
- 24) Whitmore, F. C. en Fleming, G. H., J. Chem. Soc. 1934, 1269.
- 25) Huggett, C., Arnold, R. T. en Taylor, T. I., J. Am. Chem. Soc. 64, 3043 (1942).
- 26) Een overzicht van de drie eerstgenoemde reacties vindt men in Adams, R., Organic Reactions vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1946, pag. 267, 307, 337.
- 26a) Smith, P. A. S., J. Am. Chem. Soc. 70, 320 (1948).
- 27) Een uitvoerig overzicht over anionotrope omzettingen geeft Braude, E. A., Quart. Revs. 4, 404 (1950); zie ook Braude, Ann. Repts. 46, 125 (1949); Prevost, C. in Réarrangements moléculaires et Inversion de Walden, Colloque du Centre national de la Recherche Scientifique, Paris, 1951, pag. 9; Hughes, E. D., ibid., pag. 47.
- 28) Young, W. G. en Lane, J. F., J. Am. Chem. Soc. 59, 2051 (1937).

- 29) *Catchpole, A. G. en Hughes, E. D.*, J. Chem. Soc. 1948, 1, 4; *Catchpole, A. G., Hughes, E. D. en Ingold, C. K.*, J. Chem. Soc. 1948, 8.
- 30) *Webb, I. D. en Young, W. G.*, J. Am. Chem. Soc. 73, 777 (1951).
- 31) *Roberts, J. D., Young, W. G. en Winstein, S.*, J. Am. Chem. Soc. 64, 2157 (1942).
- 32) *Kepner, R. E., Winstein, S. en Young, W. G.*, J. Am. Chem. Soc. 71, 115 (1949).
- 33) *Meisenheimer, J. en Link, J.*, Ann. 479, 211 (1930).
- 34) *Carroll, M. F.*, J. Chem. Soc. 1940, 1266; *Kimel, W. en Cope, A. C.*, J. Am. Chem. Soc. 65, 1992 (1943).
- 35) *Airs, R. S., Balfe, M. P. en Kenyon, J.*, J. Chem. Soc. 1942, 18; *Braude, E. A.*, J. Chem. Soc. 1948, 794.
- 36) *Shoppee, C. W.*, in Réarrangements moléculaires et Inversion de Walden, Colloque du Centre national de la Recherche Scientifique, Paris 1951, pag. 128.
- 37) *Winstein, S. en Adams, R.*, J. Am. Chem. Soc. 70, 838 (1948); *Winstein, S. en Schlesinger, A. H.*, ibid. 3528.
- 38) *Winstein, S. en Trifan, D. S.*, J. Am. Chem. Soc. 71, 2953 (1949).
- 39) *Roberts, J. D., Bennett, W. en Armstrong, R.*, J. Am. Chem. Soc. 72, 3329 (1950); *Roberts, J. D., Trumbull Jr., E. R., Bennett, W. en Armstrong, R.*, ibid. 72, 3116 (1950).
- 40) *Westheimer, F. H.*, J. Am. Chem. Soc. 58, 2209 (1936).
- 41) *Roberts, I. en Urey, H. C.*, J. Am. Chem. Soc. 60, 880 (1938).
- 42) *E. Doering, W. v., Taylor, T. I. en Schoenewaldt, E. F.*, J. Am. Chem. Soc. 70, 455 (1948); *Neville, O. K.*, ibid. 70, 3499 (1948).
- 43) *Alexander, E. R.*, J. Am. Chem. Soc. 69, 289 (1947).
- 44) *Lane, J. F. en Wallis, E. S.*, J. Am. Chem. Soc. 63, 1674 (1941).
- 45) *Lane, J. F. en Wallis, E. S.*, J. Org. Chem. 6, 443 (1941).
- 46) *Wallis, E. S. en Nagel, S. C.*, J. Am. Chem. Soc. 53, 2787 (1931).
- 47) *Arcus, C. L. en Kenyon, J.*, J. Chem. Soc. 1939, 916.
- 48) *Bell, F.*, J. Chem. Soc. 1934, 835.
- 49) *Wallis, E. S. en Moyer, W. W.*, J. Am. Chem. Soc. 55, 2598 (1933).
- 50) *Kenyon, J. en Young, D. P.*, J. Chem. Soc. 1941, 263.
- 51) *Campbell, A. en Kenyon, J.*, J. Chem. Soc. 1946, 25.
- 52) *Wallis, E. S. en Dripps, R. D.*, J. Am. Chem. Soc. 55, 1701 (1933).
- 53) *Wheland, G. W.*, Advanced Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd Ed. 1949, pag. 530 e.v.
- 54) *Dewar, M. J. S.*, J. Chem. Soc. 1946, 406; *Walsh, A. D.*, ibid. 1947, 89.
- 55) *Dewar, M. J. S.*, The Electronic Theory of Organic Chemistry, The Clarendon Press, Oxford 1949; pag. 17.
- 56) Noot 55, pag. 212.
- 57) *Bartlett, P. D. en Knox, L. H.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 3184 (1939).
- 58) *Bernstein, H. I. en Whitmore, F. C.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 1324 (1939); *McKenzie, A., Roger, R., Wills, G. O.*, J. Chem. Soc. 1926, 779.
- 59) *McKenzie, A. en Dennler, W. S.*, Ber. 60, 220 (1927).
- 60) *Bateman, L. S., Cooper, K. A., Hughes, E. D. en Ingold, C. K.*, J. Chem. Soc. 1940, 925.
- 61) *Nevell, Th. P., Salas, E. de en Wilson, C. L.*, J. Chem. Soc. 1939, 1188.
- 62) *Criegee, R. en Plate, K. H.*, Ber. 72, 178 (1939); *Bartlett, P. D. en Brown, R. F.*, J. Am. Chem. Soc. 62, 2927 (1940).
- 63) *Bartlett, P. B. en Pöckel, I.*, J. Am. Chem. Soc. 59, 820 (1937); *Bartlett, P. D. en Bawley, A.*, ibid. 60, 2416 (1938).
- 64) *Cram, D. J.*, J. Am. Chem. Soc. 71, 3863, 3875, 3883 (1949); *Cram, D. J. en Davis, R.*, ibid. 3871.
- 65) *Wallis, E. S. en Bowman, P. I.*, J. Org. Chem. 1, 383 (1936).
- 66) Zie bijvoorbeeld: *Bartlett, P. D. en Tarbell, D. S.*, J. Am. Chem. Soc. 58, 466 (1936); *Tarbell, D. S. en Bartlett, P. D.*, ibid. 59, 407. (1937).
- 67) *Roberts, I. en Kimball, G. E.*, J. Am. Chem. Soc. 59, 947 (1937); *Lucas, H. J. en Gould Jr., C. W.*, J. Am. Chem. Soc. 63, 2541 (1941).
- 68) *Winstein, S. en Lucas, H. J.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 1576, 2845 (1939); *Winstein, S.*, ibid. 64, 2791 (1942).
- 69) *Winstein, S. en Buckles, R. E.*, J. Am. Chem. Soc. 64, 2780, 2787 (1942); *Winstein, S., Hess, H. V. en Buckles, R. E.*, ibid. 64, 2796 (1942); *Winstein, S. en Henderson, R. B.*, ibid. 65, 2196 (1943).
- 70) *Winstein, S. et al.*, J. Am. Chem. Soc. 70, 812, 816, 821, 828, 841 (1948).
- 71) *Roberts, J. D. en Mazur, R. H.*, J. Am. Chem. Soc. 73, 2509, 3542 (1951).
- 72) *Skell, P. en Hauser, C. R.*, J. Am. Chem. Soc. 64, 2633 (1942).
- 73) *Schmidlin, J.*, „Das Triphenylmethyl“, Verlag F. Enke, Stuttgart 1914, p. 146.
- 74) *Roberts, J. D., Mc Mahon, R. E. en Hine, J. S.*, J. Am. Chem. Soc. 72, 4237 (1950).
- 75) *Bachmann, W. E. en Ferguson, J. W.*, J. Am. Chem. Soc. 56, 2081 (1934).
- 76) *Bachmann, W. E. en Moser, F. H.*, J. Am. Chem. Soc. 54, 1124 (1932).
- 77) *Tiffeneau, M.*, Ann. Chim. et Phys. [8], 10, 322 (1907).
- 78) *Mc Kenzie, A. en Myles, J. R.*, Ber. 65, 209 (1932).

Carbonium-ion reacties bij diazonium- en diazoverbindingen

door J. de Jonge.

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

In diazo en diazonium chemistry many ionic reactions in which nitrogen is evolved may occur with the intermediate formation of carbonium ions. Diazonium structures $RN_2^{(+)}$ without resonance stabilisation lose nitrogen much easier than those having the possibility for mesomeric structures.

Inhoud:

- § 1. Inleiding.
- § 2. Reactiemechanisme van de inwerking van salpeterigzuur op aminen.
- § 3. De inwerking van salpeterigzuur op alifatische primaire aminen.
- § 4. Alifatische diazoverbindingen.
- § 5. Aromatische diazoniumverbindingen.

§ 1. Inleiding.

De naam diazoniumverbindingen kent men toe aan stoffen die de diazogroep ($-N \equiv N$, $=N=N$) bevatten, welke daarin slechts aan één organische rest is gebonden, bijv. diazoethaan $CH_3 \cdot CH \cdot N_2$.

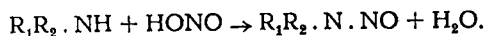
De diazoverbindingen met een aromatische koolwaterstofrest zijn in waterige oplossing vaak als positief ion aanwezig, men spreekt dan van diazoniumverbindingen, $ArN_2^{(+)}$... $Cl^{(-)}$.

Bij sommige reacties van diazo- en diazoniumverbindingen blijft de stikstof van de diazogroep in de resulterende structuur aanwezig; er zijn er echter ook vele waarbij deze als moleculaire stikstof wordt afgesplitst. Daar laatstgenoemde ontleding in polaire media, ook bij de alifatische diazoverbindingen, dikwijls verloopt via een diazoniumstructuur $RN_2^{(+)}$ zijn deze reacties zo een bron van intermediair optredende carboniumionen $R^{(+)}$.

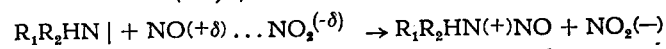
Reacties waarbij geheel of misschien gedeeltelijk volgens een radicaalmechanisme stikstof wordt afgesplitst vallen buiten de te houden beschouwingen.

§ 2. Het reactiemechanisme van de inwerking van salpeterigzuur op aminen.

Zowel bij alifatische als aromatische aminoverbindingen (aminoazijnzuur, dimethylamine, aniline, N-methylaniline) bleek de snelheid van de reactie tussen het amine en salpeterigzuur weer te geven door de formule $v = k [\text{amine}] \times [HNO_2]^2$. De kwadratische factor $[HNO_2]^2$ is opvallend daar in de bruto reactievergelijking 1 mol. HNO_2 reageert met 1 mol. amine, bijv.:



Volgens recente onderzoeken (o.a. Austin¹) 1950) is de snelheidsbepalende stap de reactie van $NO^{(+\delta)} \dots NO_2^{(-\delta)}$ ($= N_2O_3$) of bij aanwezigheid van zoutzuur van $NO^{(+\delta)} \dots Cl^{(-\delta)}$ of zelfs van $NO^{(+)}$ met het eenzame electronenpaar van de stikstof van het (vrije) amine:



In een salpeterigzure oplossing reageert dus eigenlijk N_2O_3 en dat is de reden dat de snelheid van het

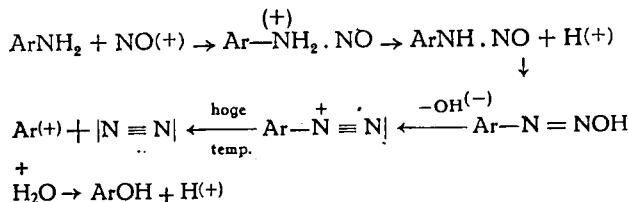
verdwijnen van het amine evenredig is met $[HNO_2]^2$ wegens $2 HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$.

Is tevens bijv. zoutzuur aanwezig in de oplossing, dan reageert behalve N_2O_3 ook $NO^{(+\delta)} \dots Cl^{(-\delta)}$, dat ontstaat volgens $HONO + HCl \rightleftharpoons H_2O + NOCl$. De snelheidsvergelijking wordt dan

$$v = k[\text{amine}] [HNO_2]^2 + k'[\text{amine}] [HNO_2] [HCl]$$

Na de additie van (kortheidshalve) $NO^{(+)}$ bepaalt de aard van het amine wat er verder gebeurt. Zo geeft een tertiair amine een additieverbinding als $R_1R_2R_3N \cdot NO^{(+)}$... $NO_2^{(-)}$, zoals er enkele geïsoleerd zijn. Een secundair amine staat, na reactie met $NO^{(+)}$, een $H^{(+)}$ -ion af waardoor een nitrosamine $R_1R_2N \cdot NO$ ontstaat. Belangrijker voor het vervolg is echter het resultaat bij primaire aminen.

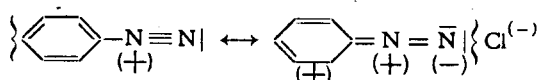
Bij een primair aromatisch amine $ArNH_2$ is het eerste te isoleren reactieproduct een diazoniumverbinding $ArN_2^{(+)}$... $Cl^{(-)}$, dat uit de primair gevormde nitrosoverbinding via $H^{(+)}$ -afsplitsing, tautomere omlegging en ionisatie ontstaan gedacht kan worden:



Het aromatische diazonium ion $ArN_2^{(+)}$ is vooral bij lage temperatuur ($0-10^\circ C$) dikwijls stabiel, doch bij *verhoogde temperatuur* ontleedt het meestal wel onder afsplitsing van een molecuul stikstof. Het resterende carbonium ion reageert verder bijv. met water tot de overeenkomstige *phenol* $ArOH$.

Bij de inwerking van HNO_2 op een *alifatisch amine* RNH_2 in een zwak zure waterige oplossing is het eerste te isoleren reactieproduct de overeenkomstige *alcohol* ROH .

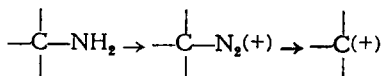
Hoewel een alifatische diazoniumverbinding nooit geïsoleerd is mogen we wel aannemen dat het reactieverloop door een analoog schema als hierboven wordt weergegeven, met dien verstande dat de intermediair gevormde diazoniumverbinding $RN_2^{(+)}$ reeds bij lage temp. spontaan stikstof afsplitst. Een argument voor het schema is o.a. het reeds gesignaleerde feit dat de kinetica van de snelheidsbepalende stap bij een aromatisch amine (diazotering) en een alifatisch amine (desaminering) dezelfde is gebleken te zijn²). Bovendien kunnen we ook nog aannemelijk maken waarom het aromatische diazoniumion stabiel zal zijn dan het alifatische; immers alleen in het eerste geval hebben we de mogelijkheid van mesomerie. De twee belangrijkste grensstructuren zijn in het geval van aniline, gediazoteerd in zoutzure oplossing:



(en ev. de (+)-lading op de andere o- of de p-plaats in de benzeenring).

§ 3. De inwerking van salpeterigzuur op alifatische primaire aminen.

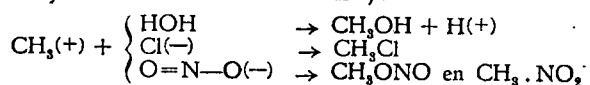
Hierbij treedt dus desaminering op met een alifatisch diazonium ion en een carbonium ion als intermediair:



Dit carbonium ion kan zich nu op verschillende wijzen stabiliseren.

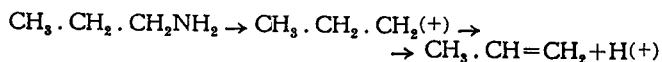
1) Het meest direct lijkt een reactie met het oplosmiddel (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) waardoor uit R^+ ontstaat ROH of ROC_2H_5 ; mogelijk is ook reactie met een negatief ion (Cl^- , NO_2^-) dat in de oplossing aanwezig is ($\rightarrow \text{RCl}$ of RONO), in 't algemeen dus met een partner, die een elektronenpaar ter beschikking heeft (bijv. ook met nog niet omgezet amine $\rightarrow \text{R}-\text{NH}-\text{R} + \text{H}^+$).

Zo ontstaan uit methylamine en HNO_2 in zwak zoutzure oplossing methylalcohol, methylchloride, methylnitriet en nitromethaan ¹⁾:



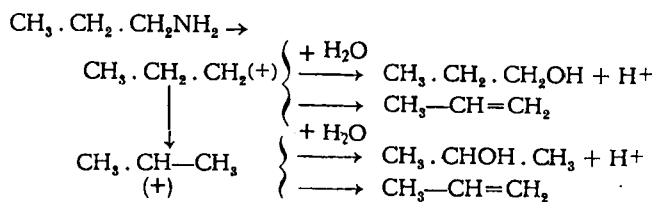
Wordt de reactie uitgevoerd in alcohol, dan ontstaat vooral $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$.

2) Een andere stabilisatiemogelijkheid voor het alifatisch carbonium ion is het afstoten van een H^+ -ion, waardoor in het molecuul zelf een elektronenpaar ter beschikking komt. Er ontstaan dan onverzadigde koolwaterstoffen.

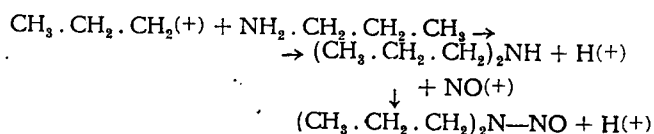


3) Dikwijls ondergaat het carboniumion, vóór het bijv. met het oplosmiddel reageert of een proton afstoot, eerst nog een intramoleculaire omlegging. Formeel verplaatst zich hierbij, vanuit een koolstofaatom gebonden aan dat met de elektronendeficientie, een elektronenpaar met de daarmee gebonden groep naar het elektronensextet. Een naburig koolstofaatom krijgt dus nu de positieve lading.

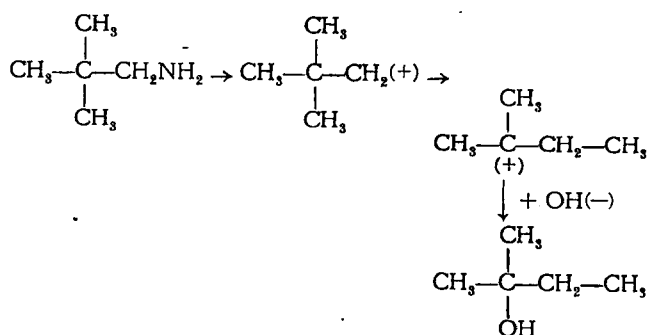
Zo ontstaat uit het n-propylamine, naast ongeveer 40 % n-propylalcohol en 10 % propyleen, ook 50 % i-propylalcohol ³⁾:



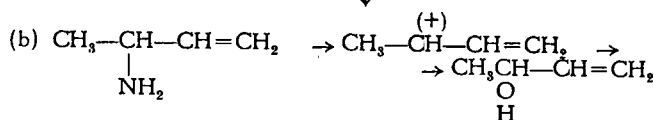
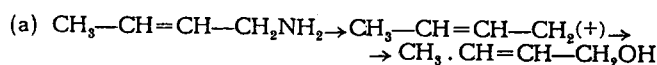
Verder werd bij deze reactie nog een kleine hoeveelheid van een gele olie geïdentificeerd als nitrosodipropylamine, ontstaan volgens:



Een bekend voorbeeld is ook de omzetting van neopentylamine in t-amylalcohol ⁴⁾:



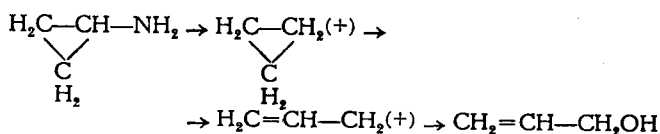
Soms kan een carbonium-ion door twee (of ev. meer) resonantiestructuren worden beschreven; van elk dezer structuren kan een eindproduct ontstaan gedacht worden. Een voorbeeld is de desaminering van γ -methylallylamine (a) waarbij α - en γ -methylallyl-alcohol ontstaan ⁵⁾:



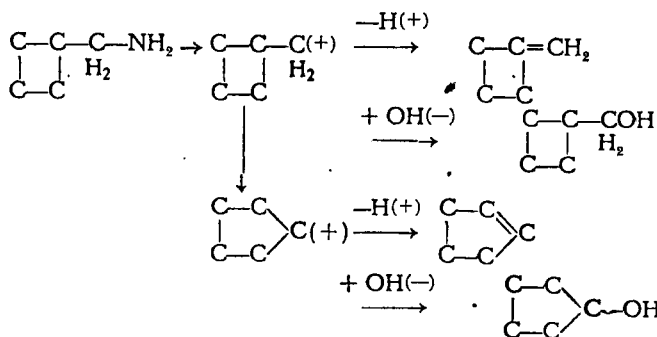
Dezelfde producten ontstaan uit α -methylallylamine (b), hoewel in niet geheel dezelfde verhouding.

Primaire aminen met een alifatische ring geven bij desaminering ringverwijding of -verkleining (omlegging van Demjanov).

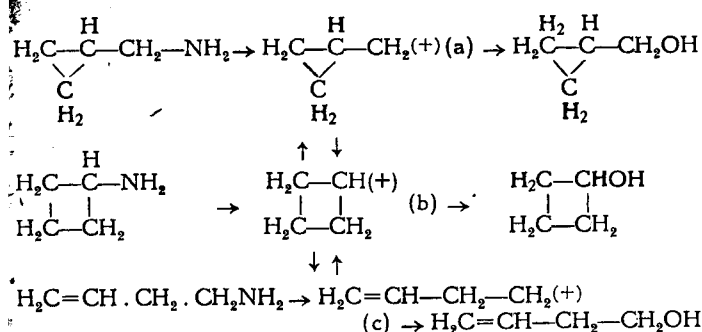
Uit cyclopropylamine kan onder ringverkleining allylalcohol ontstaan ⁶⁾.



De reactie van HNO_2 met cycloalkyl-methylaminen is een algemene methode om tot ringverwijding te komen, maar de transformatie is altijd vergezeld van bijreacties. Uit cyclo-butylmethylamine ontstaan cyclobutylcarbinol, cyclo-pentanol en twee cyclische pentenen ⁷⁾:

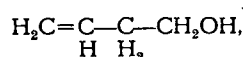


Uitgaande van cyclopropylmethylamine is het resultaat (naast de vorming van onverzadigde koolwaterstoffen): cyclopropylcarbinol en cyclobutanol in vrijwel gelijke hoeveelheden en een weinig allylcarbinol:



Uit cyclobutylamine ontstaan met HONO dezelfde reactieproducten in dezelfde verhoudingen, hetgeen ook in bovenstaand schema is aangeduid. Blijkbaar heeft een zeer snelle overgang plaats van het cyclobutyl-kation (b) in het cyclopropylcarbinyl-kation (a) en omgekeerd.

Het allylcarbinyl-kation (c) kan ook ontstaan uit allyl-methylamine, $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$, door reactie met HONO. Het resultaat is, naast o.a. veel allylcarbinol,

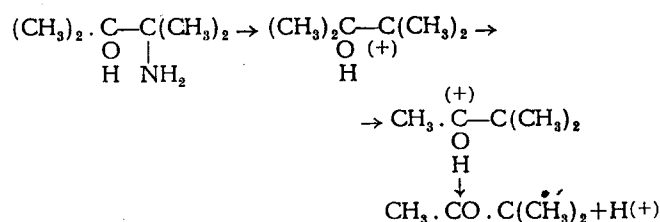


volgens reactie (c), ook weer cyclopropylcarbinol en cyclobutylalcohol, beide in 14 % opbrengst (zie schema, reactie volgens (a) en (b)).

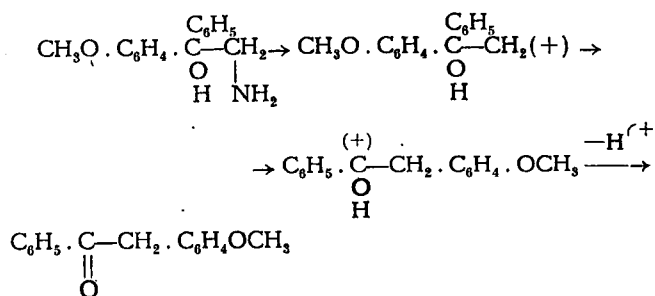
Over de merkwaardige eigenschappen van het cyclopropylcarbinyl-kation (a) zie men verder de voordracht van Dr. Sixma.

1-Hydroxy-2-amino-verbindingen gaan bij reactie met HNO_2 in water (of ook met aethylnitriet in dioxaan en gasvormig HCl) over in een keton volgens de z.g. *semipinakoline-omlegging*.

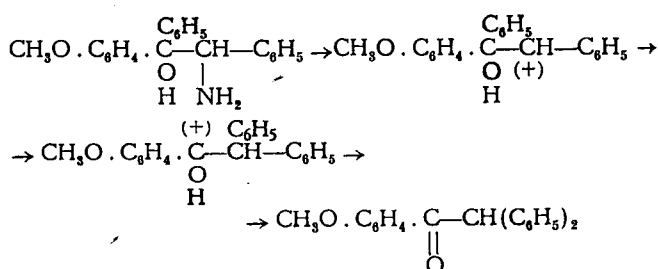
Een voorbeeld is de omzetting van sym. tetramethylamino-aethanol tot methyl-t-butylketon (pinakoline):



Uitgaande van een methoxyphenyl-phenylamino-aethanol ontstaat methoxybenzyl-phenylketon onder verhuizing van de methoxyphenylgroep⁸⁾:

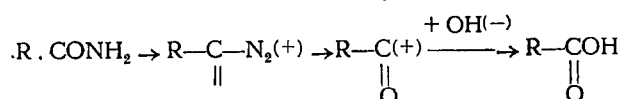


Bij het analoge amine met één phenylgroep meer blijkt echter juist de phenylgroep te verhuizen en niet de methoxyphenylgroep⁹⁾:

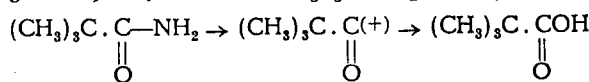


Amino- en amide-groepen geven in principe dezelfde reacties met HNO_2 . Wel is in het laatste geval een hogere zuurgraad nodig om de reactie vlot te doen verlopen wegens de geringe basiciteit (beschikbaarheid van de π -electronen) van het amine. Dit moet men dan compenseren door de concentratie aan $\text{NO}^{(+)}$ -ionen te verhogen.

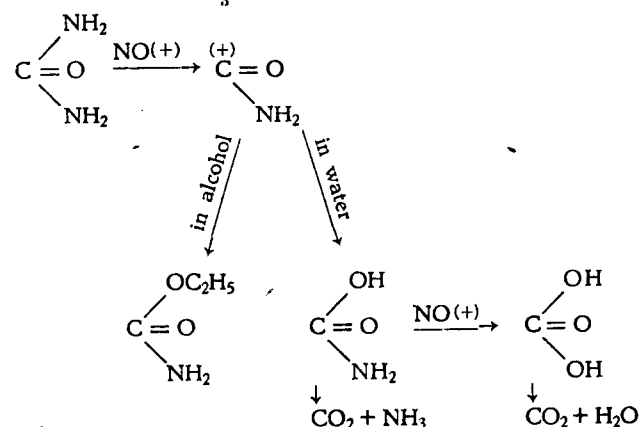
Zuuramiden worden, vaak in goede opbrengst, omgezet tot de carbonzuren:



Dit geldt bijv. voor aceetamide en trimethylacetamide. In het laatste geval heeft dus blijkbaar geen interne omlegging in het carbonium ion plaats (vgl. neopentylamine $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$ ¹⁰⁾):



Uit ureum ontstaan bij deze reactie N_2 , CO_2 , H_2O en ook wat NH_3 :



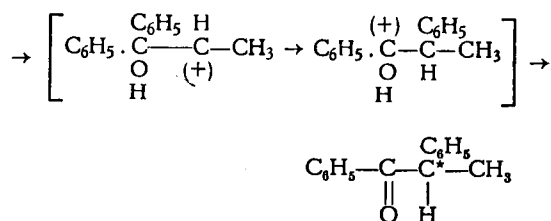
Het gevormde NH_3 reageert ook nog (langzaam) met HNO_2 volgens een analoge reactie tot N_2 en H_2O .

In alcoholische oplossing met HNO_2 behandeld ontstaat uit ureum in een opbrengst van 85 % het urethaan $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

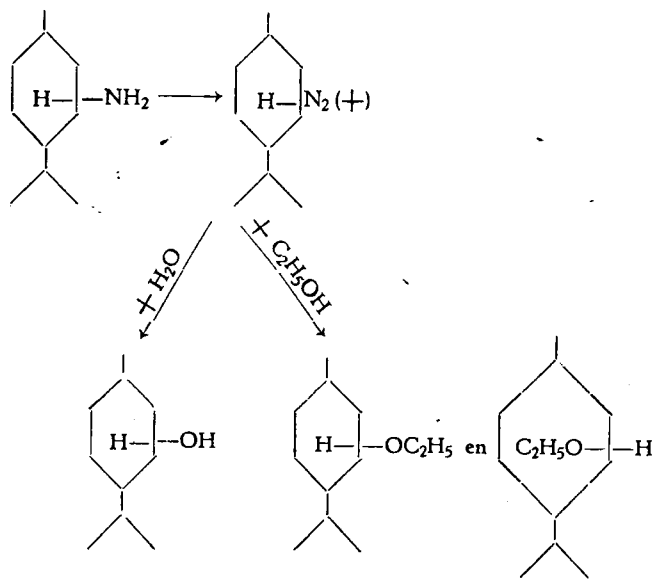
In onze beschouwingen zijn eenvoudigheidshalve de intermediair optredende carbonium-ionen steeds als „vrij bestaanbaar” voorgesteld, waarbij ze als zodanig zelfstandig verder reageren. Dit is zeker te schematisch. Voor een nadere precisering van het mechanisme wordt verwezen naar de voordracht van Dr. Sixma.

Een enkel punt over de desaminering van aminen door de inwerking van HNO_2 zij hier nog naar voren gebracht en wel speciaal iets over de ontleding van de intermediair aangenomen diazoniumverbinding. Het blijkt moeilijk uit het beschikbare feitenmateriaal

Bij een bimoleculaire ontleding mogen we gelijktijdig met het afsplitsen van de stikstof een intrede van de substituent verwachten en wel aan „de tegenovergestelde zijde” van de uittredende stikstof, resulterend in een inversie volgens *Walden*.

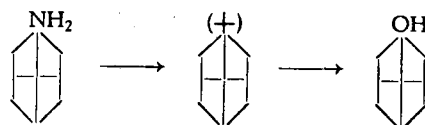
$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O}^-\text{H})-\text{C}^*(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \rightarrow$$


Uit het optisch actieve *l*-menthylamine ontstaat bij behandeling met HNO_2 in een water-alcohol mengsel wel *d*-neomenthylaether, echter ook *l*-menthylaether. Dit wijst er dus op dat de OC_2H_5 -groep is ingetreden zowel aan de „tegenovergestelde kant” als aan „dezelfde kant” als de uittredende stikstof. Zie onderstaand schema ¹²⁾.

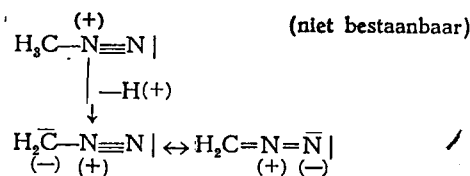


Op de mogelijkheid van het intreden van een substituent „aan dezelfde kant” als het „electronengat” wijst ook de vlotte desaminering van 1-apocamphylamine tot de overeenkomstige alcohol¹³⁾.

De starre kooi-structuur maakt een tijdelijke vlakke configuratie aan $\text{—C}^{(+)}$ onmogelijk en een reactie


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{N}_2, \text{ met H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$$

Hoewel dus in de alifatische reeks diazoniumverbindingen nooit geïsoleerd zijn, kent men wel alifatische diazoverbindingen RN_2 (diazoparaffinen). Uitgaande van een hypothetische alifatische diazoniumverbinding kan een afsplitsing van stikstof worden voorkomen door stabilisatie van de structuur onder afstoting van een $H^{(+)}$ -ion, bijv. in het geval van diazomethaan aldus:



(Uit proeven over elektronenbuiging aan gasdiazomethaan CH_2N_2 is gebleken dat de $\text{C}-\text{N}-\text{N}$ inderdaad in elkaars verlengde liggen.)

$$\text{CH}_2\ddot{\text{N}}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \underset{(+)}{\text{CH}_3-\text{N} \equiv \text{N}} \rightarrow \underset{(+)}{\text{CH}_3-\text{N} \equiv \text{N}}$$

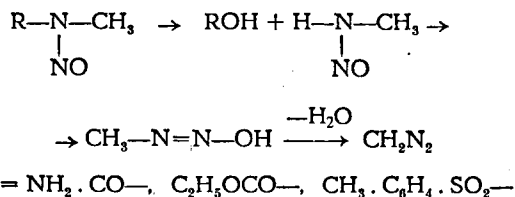
Dit reageert dan met die aanwezige partners, die een elektronenpaar ter beschikking kunnen stellen. Uit diazomethaan in aetherische oplossing ontstaat zo met HCl, phenol of alcohol (in tegenwoordigheid van een weinig zuur) resp. CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$.

$$\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{RH} \rightarrow [\text{R}(-) + \text{CH}_3\text{N}_2(+)] \rightarrow \text{R}(-) + \text{CH}_3(+)] \rightarrow \text{RCH}_3$$

Voor RH kunnen we bijv. zetten een carbonzuur (→methylester), methaantricarbone ester (→meest C-methyl derivaat) of benzoylazijnzure ester (→enol-methylaether).

Het is dus eigenlijk zo dat diazomethaan eerst een sterk nucleophile verbinding is; na reactie verliest het stikstof en het resultaat is dan een sterk electrophiel carbonium ion.

Het is nu duidelijk dat diazoparaffinen in het algemeen niet uit alifatische aminen en HNO_3 kunnen ontstaan (zuur milieu); de bereiding dient te geschieden in een oplossing met een zeer gering aanbod van H^+ -ionen. Men verkrijgt ze uit nitrosomethylamidoverbindingen door behandeling met alkali:



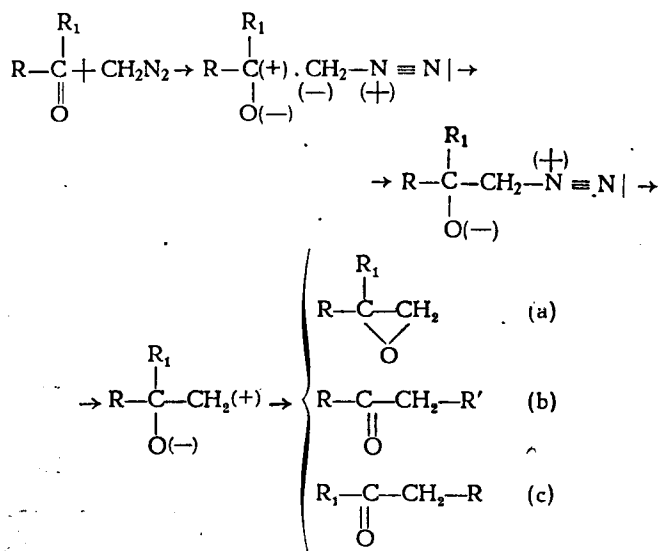
De nitrosoverbinding van methylamine heeft men zo verkregen in alkalisch milieu (in tegenstelling tot de vroeger besproken reactie van $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ en HONO , waar dezelfde verbinding in zuur milieu intermediair ontstond) en deze kan zich nu door afstoting van H^+ op de beschreven wijze stabiliseren tot diazomethaan.

De grote neiging van diazomethaan om zijn eenzaam elektronenpaar aan de koolstof met een ander atoom te delen komt tot uiting in zijn reactie met verbindingen, die eerste na polarisatie ergens een elektronentekort hebben. Zo reageert het bijv. met vele onverzadigde verbindingen en met aldehyden of ketonen.



Het reactieverloop is in het begin hierbij telkens weer hetzelfde: na reactie verliest de diazoniumstructuur stikstof en het resulterende carbonium ion stabiliseert zich op een der vroeger aangegeven wijzen, al naar de aard en de mogelijkheden in de ontstane verbinding.

Met ketonen kan de reactie aldus verlopen ¹⁴⁾:

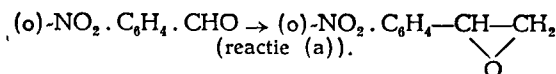


Bij reactie (a) heeft dus direct de vorming van een binding in het ion plaats, bij reactie (b) verhuist

eerst nog de groep R' , bij reactie (c) de groep R .

Voor een aldehyde ($\text{R}_1 = \text{H}$) geldt hetzelfde schema.

Als voorbeeld kunnen we noemen de omzetting van diazomethaan met o-nitrobenzaldehyde tot o-nitrophenyl-aethyleenoxide ¹⁵⁾.



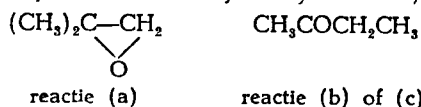
m-Nitrobenzaldehyde daarentegen geeft in dezelfde reactie alleen m-nitro-acetophenon



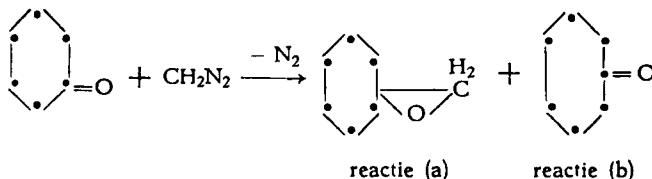
en onder andere reactie-omstandigheden (in tegenwoordigheid van methanol) meest m-nitrophenyl-acetaldehyde ¹⁶⁾



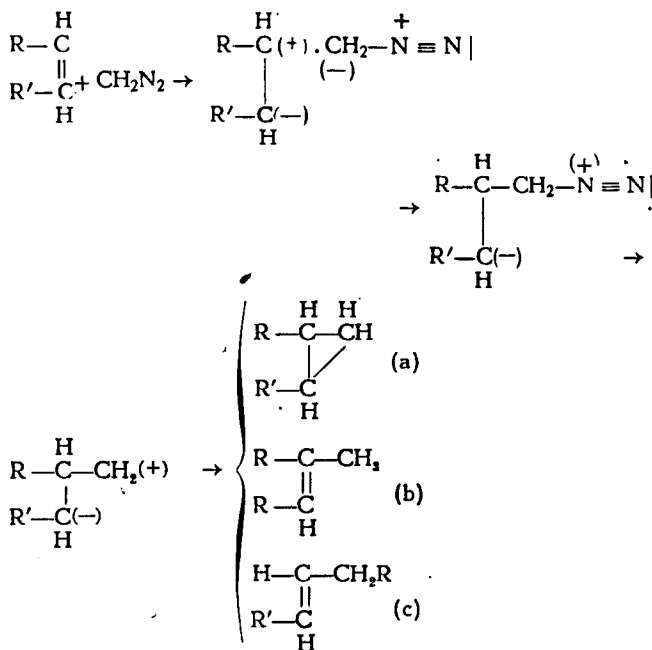
Aceton levert met diazomethaan as. dimethyl-aethyleenoxide naast methyl-aethylketon ¹⁷⁾.



Toegepast op cyclische ketonen krijgen we met deze reactie ringverwijding naast de vorming van aethyleenoxide-derivaten zonder verandering in de ring. Zo kan uit cyclohexanon en een aetherische oplossing van diazomethaan pentamethyleen-aethyleenoxide en cycloheptanon ontstaan. Verder ook cyclo-octanon door reactie van diazomethaan met het gevormde cycloheptanon ¹⁸⁾:



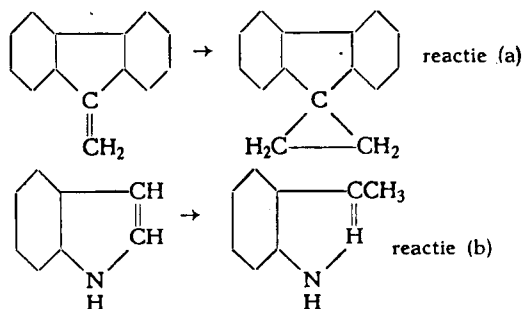
Het schema voor de reactie van diazomethaan met een onverzadigde verbinding $>\text{C}=\text{C}<$ lijkt veel op dat met een keton $>\text{C}=\text{O}$ ¹⁴⁾:



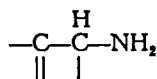
Het carbonium-ion stabiliseert zich door de vor-

ming van een binding in het ion zelf; volgens reactie (a) direct, terwijl bij reactie (b) eerst nog de groep H: naar de positieve koolstof verhuist; bij reactie (c) gebeurt hetzelfde met de groep R.

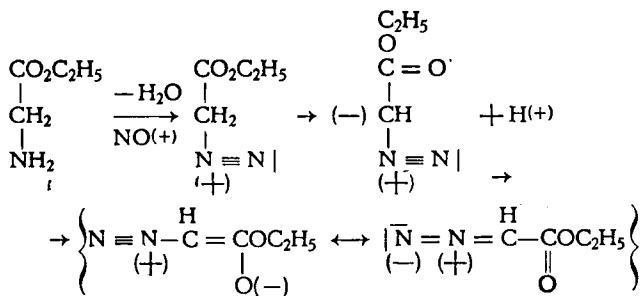
Uit biphenyleenaethyleen en diazomethaan ontstaat een cyclopropaanderivaat volgens (a) ¹⁹; een eenvoudige methylering van de aethyleenbinding volgens reactie (b) is gevonden bij de inwerking van diazomethaan op indol.



Zoals reeds gezegd zijn diazoparaffinen in zuur milieu niet bestaanbaar en niet te bereiden. Wel kan men echter in zwak zure oplossing alifatische diazoverbindingen bereiden uitgaande van aminen van het type

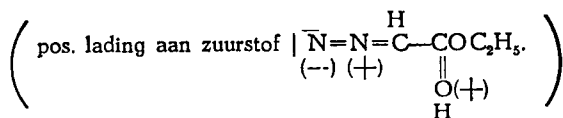


Hierbij is dus het koolstofatoom dat de aminogroep draagt verbonden met een waterstofatoom en met een onverzadigde groep. Een voorbeeld is de bereiding van diazoazijnester uit aminoazijnester en HNO_2 :

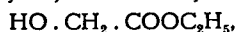


Deze configuratie is wat stabielere dan die van een diazoparaffine zonder onverzadigde groep omdat in de links aangegeven grensstructuur nu geen negatieve lading aan koolstof optreedt, maar aan zuurstof.

Onder invloed van H^+ -ionen ondergaat diazoazijnester toch ontleding (met een snelheid evenredig aan de H^+ -ionenconcentratie). Er wordt daarbij een H^+ -ion op de negatieve zuurstof gedrongen en de rechts aangegeven grensstructuur wordt energetisch erg ongunstig

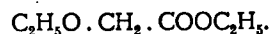


Hiermee wordt de mesomerie (stabiliteit) opgeheven. Het reactie-schema wordt nu in tegengestelde richting doorlopen, de diazoniumverbinding verliest stikstof en het resulterende carbonium ion reageert met water tot hydroxyazijnzure aethylester

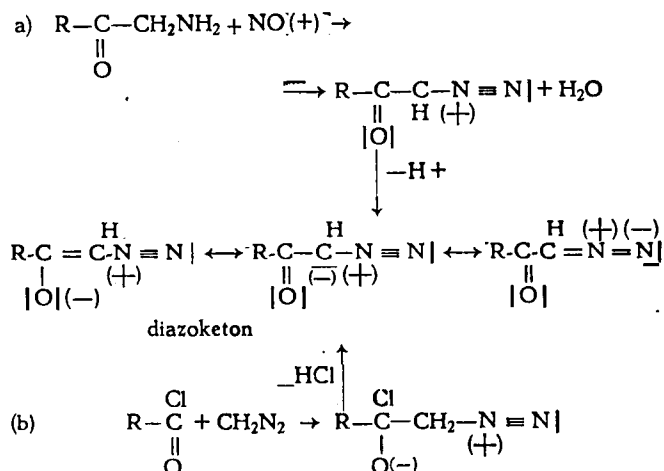


of, indien $\text{Cl}(-)$ -ionen aanwezig zijn, ook tot chloor-

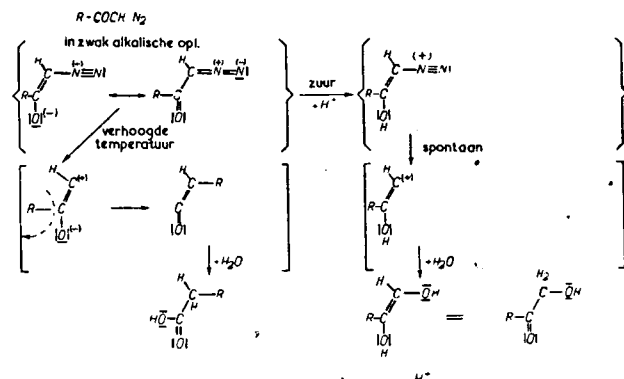
azijnzure aethylester. Bij aanwezigheid van alcohol ontstaat tevens de aether



In zwak zure oplossing nog iets meer stabiele alifatische diazoverbindingen vinden we bij de zgn. diazoketonen. Deze zijn in principe te bereiden uit een α -aminoketon en HNO_2 , maar de opbrengst is veelal slecht (a). Zeer goed gaat het daarentegen uit een carbonzuurchloride en diazomethaan (b)



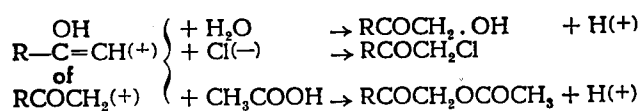
Om analoge redenen als bij diazoazijnester kan zo'n diazoketon een zwak aanbod van H^+ -ionen wel verdragen zonder dat de mesomerie en daarmee de stabiliteit verloren gaat. In sterk zuur milieu komt toch een H^+ -ion aan zuurstof, de diazoniumstructuur splitst spontaan stikstof af en het dan ontstane carbonium ion reageert met H_2O (indien bijv. verdund zwavelzuur is gebruikt) tot een ketol. Zie de rechter helft van onderstaand schema A.



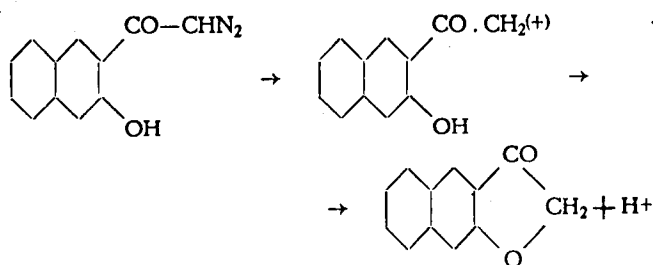
Electronenstructuur en ontledingsreacties van een diazoketon in alkalische en in zure oplossing

Schema A.

Een chloorketon ontstaat door reactie met $\text{Cl}(-)$ indien de ontleding met zoutzuur tweeweggebracht is. In tegenwoordigheid van ijsazijn in een indifferent oplosmiddel ontstaat een acetaat van het ketol



α -Gesubstitueerde diazoketonen met een aromatische kern geven bij de ontleding door zuren vaak ringsluiting; het carbonium ion reageert hier bijv. dus met een elektronenpaar van een hydroxylgroep, die in het molecule zelf aanwezig is:

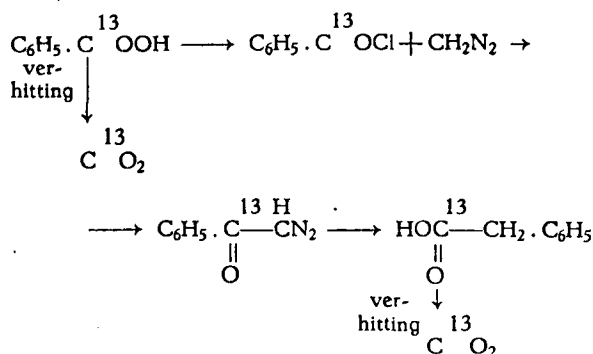


In alkalisch milieu is een diazoketon dus redelijk stabiel, althans bij lage temperatuur. We kunnen het toch tot ontleding brengen door te verwarmen (bijv. in 20 % dioxaan met wat soda bij 50° C). Er wordt eerst stikstof afgesplitst, maar alvorens het resulterende skelet met een vreemde partner (H₂O) reageert, heeft interne stabilisatie plaats door een verhuizing van de groep R met zijn bindend elektronenpaar naar de positieve koolstof. Het resulterende keteen reageert daarop bijv. met water en er ontstaat een carbonzuur (omlegging volgens *Wolff*). Zie de linker helft van het schema A.

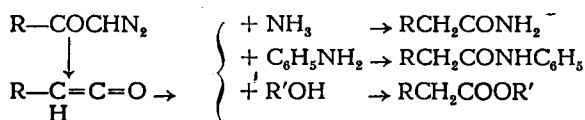
In overeenstemming met het gegeven reactieverloop is gevonden, dat het C-atoom van de carboxylgroep in het nieuw gevormde carbonzuur, dat hierin via —CH₂— aan R— gebonden is, in het oorspronkelijke diazoketon rechtstreeks aan R— gebonden was.

Dit is aangetoond door gebruik te maken van gemerkte koolstof met 2.5% C¹³ volgens onderstaand reactieschema, dat verder voor zichzelf spreekt.

Het koolzuur, zowel uit het oorspronkelijke als uit het nieuw gevormde zuur bevatte 2.5% C¹³ 20).

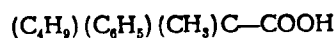


Het keteen is in enkele gevallen geïsoleerd. Wordt deze omlegging van een diazoketon volgens *Wolff* uitgevoerd bij aanwezigheid van NH₃, aniline, alcohol R'OH, dan ontstaat resp. het amide, anilide of een ester:

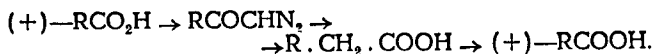
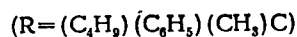


Uitgaande van een carbonzuur RCOOH kunnen we dus via het zuurchloride en reactie met diazomethaan komen tot een diazoketon RCOCHN₂, dat na de omlegging volgens *Wolff* een carbonzuur geeft met 1 koolstofatoom meer: R·CH₂COOH. (Synthese volgens *Arndt-Eistert*.)

Herhaalde malen is reeds een interne groepsverhuizing in een carbonium ion vermeld. Bij analoge omzettingen, o.a. bij de *Hofmann*-, *Lossen*-, *Curtius*- en *Beckmann*-reacties is steeds gevonden dat de zich verplaatsende groep R (met het bindende elektronenpaar) zijn stereochemische configuratie behoudt. Ook bij de *Wolff*-omlegging van een optisch actief diazoketon bleek dat aan te tonen, o.a. door uit te gaan van het optisch actieve zuur

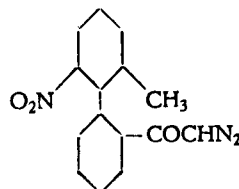


met de navolgende reactiecyclus ²¹):

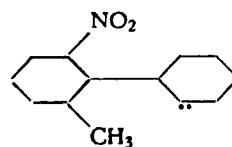


Het homologe carbonzuur, dat via de *Wolff*-omlegging uit het diazoketon werd verkregen, werd weer met één CH₂-groep verkort door middel van de reactie van *Barbier* en *Wiand*, waardoor het uitgangszuur weer werd verkregen. Dit had nog steeds dezelfde optische activiteit.

De reden van het behoud van optische activiteit tijdens de verhuizing is niet dat het meegaande elektronenpaar als het ware als „vierde substituent” fungeert: onderstaande diphenylverbinding kan in optisch



actieve componenten worden gesplitst omdat de vrije draaibaarheid om de binding tussen de benzeenkernen verhinderd is. Bij het uitvoeren van de *Wolff*-omlegging migreert dus de groep

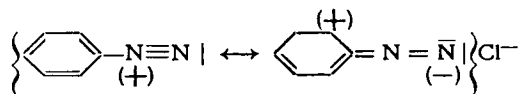


met een elektronenpaar

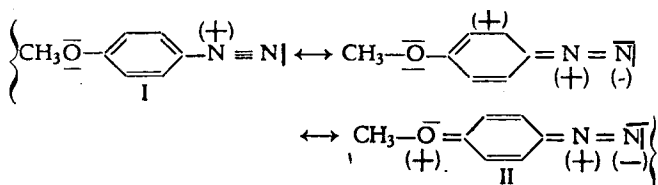
We zouden een snelle racemisatie kunnen verwachten wegens de dan aanwezige mogelijkheid van vrije draaibaarheid. De optische activiteit van het resulterende carbonzuur bleek echter behouden ²²). Blijkbaar komt de groep R: bij zo'n verhuizing nooit geheel vrij van de rest van het carbonium ion.

§ 5. Aromatische diazoniumverbindingen.

De aromatische diazoniumverbindingen zijn dus, ook in sterk zure omgeving bij lage of gewone temperatuur, nog betrekkelijk bestendig, omdat de mogelijkheid van mesomerie zonder meer aanwezig is, zonder dat er bijv. een H⁺-ion behoeft te worden afgestoten. De aromatische kern kan in dit geval als partner (electronen-donor) voor de elektronen opnemende diazoniumgroep optreden:

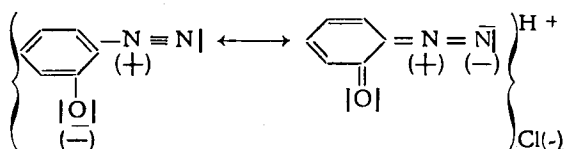


Bevat de benzeenkern substituenten die ook elektronen kunnen afstaan, dan werken ook deze in belangrijke mate mee aan de mesomere grensstructuren bijv. in p-methoxybenzeendiazoniumzouten aldus:



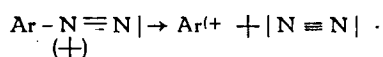
De mesomere structuur II is zeker nog energetisch ongunstig, omdat het zuurstofatoom een formele positieve lading krijgt.

De moeilijkheid van de methoxygroep om een electron aan de diazoniumgroep af te staan wordt geïllustreerd door het gedrag van een hydroxy-groep als substituent. De OH-groep heeft nl. in tegenstelling tot de OCH₃-groep, de mogelijkheid om aan een opgedrongen positieve lading te ontkomen door een H⁺-ion af te stoten in de oplossing. Er zijn nu energetisch min of meer gelijkwaardige mesomere structuren mogelijk voor HO-C₆H₄-N₂Cl:

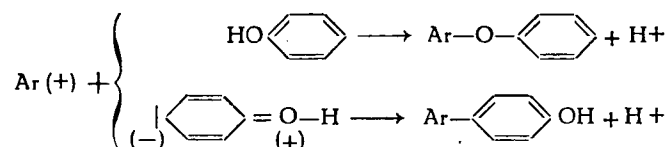


Iets dergelijks is op te schrijven voor de para-verbinding. De energieverlaging van de electronenconfiguratie van het diazoniumion, die met deze uitgebreidere mesomerie gepaard gaat, is de drijvende kracht voor de ionisatie van de OH-groep. Ortho- en para-hydroxybenzeendiazoniumchloride, HO-C₆H₄-N₂Cl, zijn vrij sterke zuren, met alkali te titreren (dissociatieconstante $k \sim 10^{-3}$ — 10^{-4} , vgl. phenol met $k \sim 10^{-10}$)²³).

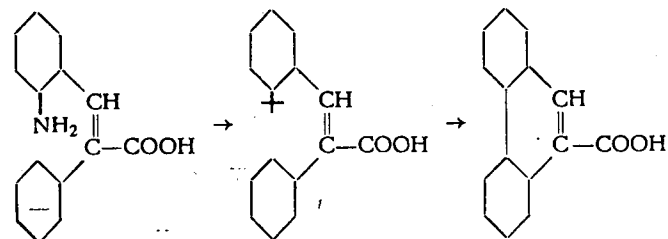
Bij verhoogde temperatuur (50—100° C) ontleden de meeste diazoniumverbindingen in verdunde oplossing volgens een monomoleculaire reactie. Er wordt stikstof afgesplitst en er ontstaat het overeenkomstige phenol, vaak in goede opbrengst. De thermische stabiliteit van diazoniumverbindingen kan zeer verschillend zijn; dit hangt af van de substituent(en) in de benzeenkern, dus van de aard van het diazoniumion. De ontledingssnelheid is onafhankelijk van het anion (Cl, HSO₄, NO₃).



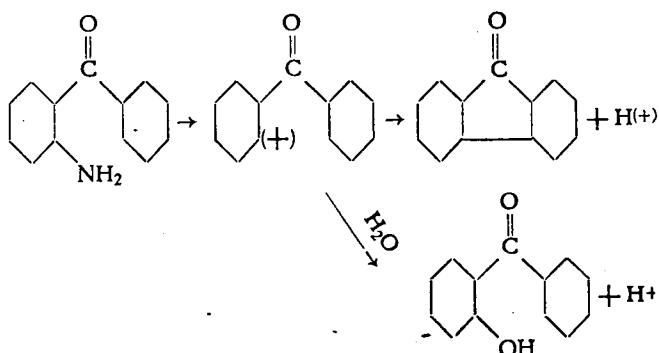
Het na ontleding gevormde carbonium-ion reageert dan verder met H₂O of Cl⁽⁻⁾ indien dit in grote concentratie aanwezig is ($\rightarrow$ ArOH resp. ArCl). In tegenwoordigheid van veel phenol ontstaan ArOC₆H₅ en Ar.C₆H₄OH.



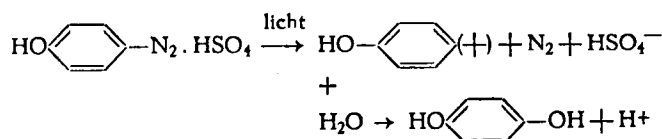
Bij sommige meer samengestelde aromatische diazoniumverbindingen geeft thermische ontleding aanleiding tot ringsluiting omdat het carbonium-ion substituerend werkt op een aromatische kern in zijn eigen molecuul (*Pschorr-reactie*). Een voorbeeld is de diazotering en ontleding van α -phenyl-o-aminokaneelzuur in een aangezuurd methanol-water mengsel²⁴).



De ringsluiting gelukt alleen met cis-verbindingen. Uit o-aminobenzophenon is, naast o-hydroxybenzophenon, fluorenon te verkrijgen in een analoge reactie²⁵):



Behalve bij hoge temperatuur kunnen diazoniumzouten in waterige oplossing ook bij lage temperatuur wel tot ontleding gebracht worden, nl. door de inwerking van licht. Het reactieverloop is hetzelfde als bij de thermische ontleding in verdunde zwavelzure oplossing: er ontstaan stikstof en een phenol. Zo ontleedt p-hydroxybenzeendiazoniumsulfaat bij bestraling met licht van 3650 Å in goede opbrengst tot hydrochinon²⁶).

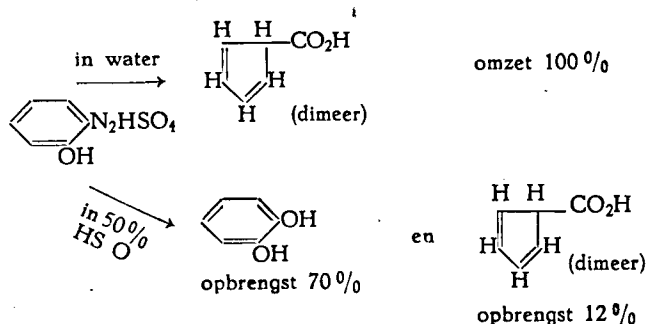


Vele andere voorbeelden kunnen gevonden worden in een artikel van Süs^{26a}). Wordt de diazoniumverbinding, opgelost in geconcentreerd zoutzuur, aan licht blootgesteld dan wordt de diazoniumgroep vervangen door Cl^{26a}).

Soms gaat de ontleding door licht veel beter dan thermisch; bestraling van een oplossing van een 2,4,6-tribroomdiazoniumzout gaf quantitatief het phenol, terwijl bij verwarming van een oplossing alleen ongedefinieerde producten werden verkregen²⁷).

Bij diazoniumzouten, die een hydroxylgroep in ortho-positie t.o.v. de diazoniumgroep bevatten vinden we afwijkende ontleding. Door bestraling (of verhitting) van o-hydroxybenzeendiazoniumsulfaat in waterige oplossing ontstaat geen pyrocatechol, doch (dimeer) cyclopentadien-carbonzuur.

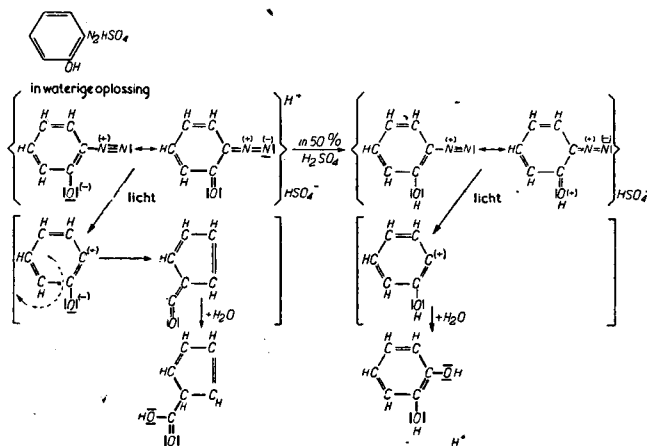
Belichting in 50 % zwavelzuur resulteert echter wel grotendeels in pyrocatechol²⁸)²³).



Dit resultaat bij aromatische o-hydroxybenzeendiazoniumzouten vertoont grote overeenkomst met het gedrag van alifatische diazoketonen, hetgeen begrijpelijk wordt als we letten op de grote gelijkenis in electronenstructuur.

Aan de hand van schema A is het ontledingsmechanisme van diazoketonen reeds besproken. Verhitting in alkalisch milieu gaf een omlegging tot een carbonzuur, terwijl toevoeging van veel anorganisch zuur resulteerde in een spontane ontleding tot een hydroxyketon.

In een analoog schema B zijn nu de structuur en de ontledings-reacties van o-hydroxybenzeendiazoniumzouten aangegeven.



Electronen structuur en ontledingsreacties van o-hydroxybenzeendiazonium-sulfonaat in waterige oplossing en in 50% zwavelzuur

Schema B.

Ontleding door inwerking van licht in neutraal of zwak zuur milieu gaat gepaard met ontwikkeling van stikstof. Het resterende carbonium-ion ondergaat eerst een interne stabilisatie evenals bij de diazoketonen het geval was. De koolstofketen, gebonden aan de carbonylkoolstof gaat, met het bindend elektronenpaar, naar het onverzadigde koolstofatoom. Het nu ontstane keten reageert vervolgens met water en er ontstaat een carbonzuur, in dit geval cyclopentadiëen-carbonzuur. Dit kan als dimeer geïsoleerd worden.

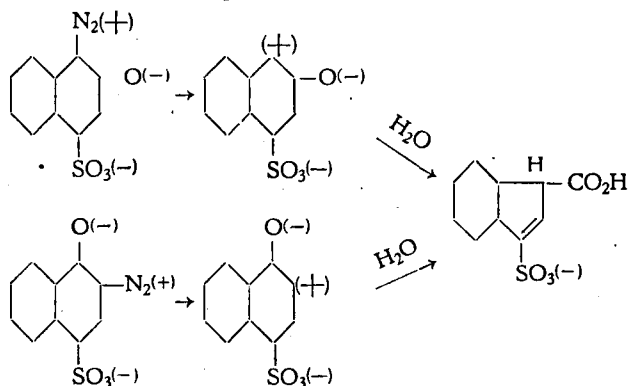
Ook thermisch krijgen we deze reactie; verhitting van een oplossing van het diazoniumzout op 100° C geeft stikstof, naast bijna evenveel CO₂ (uit het cyclopentadiëen-carbonzuur).

Door toevoegen van veel geconcentreerd zuur (milieu 50 % zwavelzuur) wordt een H⁺-ion op de zuurstof gedrongen; dit maakt mesomerie wel energetisch ongunstiger (absorptiespectrum), doch heft haar niet op. Immers zelfs geheel zonder medewerking van de OH-groep kan mesomerie optreden met de benzeenkern als partner voor de diazoniumgroep (vgl. het bestaan van ongesubstitueerde benzeendiazoniumzouten). In tegenstelling dus tot het geval bij een diazoketon (spontane ontleding) gebeurt er na toevoegen van veel zwavelzuur aan de hydroxydiazoniumverbinding verder niets.

We kunnen echter ontleding forceren door licht-inwerking. Er ontwijkt stikstof en uiteindelijk krijgen we een OH-groep op de plaats van de diazoniumgroep, er ontstaat dus pyrocatechol.

In overeenstemming met het reactieschema vinden we, dat in zwak zuur milieu, zowel uit 1,2-diazonaphtolsulfonzuur als uit 2,1-diazonaphtolsulfonzuur bij belichting hetzelfde indeen-carbonzuur-sulfonzuur ontstaat.

In de diazo- en diazoniumchemie blijken de iono-geen verlopende reacties dus formeel gemakkelijk te overzien, wanneer slechts in gedachten gehouden



wordt dat een diazonium-ion RN₂⁽⁺⁾ zonder mogelijkheid voor mesomere structuren niet stabiel is, maar stikstof verliest onder vorming van een carbonium-ion R⁽⁺⁾, dat zich dan als zodanig stabiliseert op een der voor carbonium-ionen bekende wijzen. Diazoniumionen met resonante-stabilisatie geen analoge reacties bij verhoogde temperatuur of soms bij belichting.

Eindhoven, Februari 1952.

Discussie:

Prof. J. P. Wibaut vraagt:

Bij de reactie van apocamphylamine en salpeterigzuur wordt intermediair dus het voorkomen van een carbonium-ion verondersteld, hoewel dit laatste hier geen vlakke structuur kan aannemen. Hebben carbonium-ionen dan niet altijd een vlakke structuur?

Dr. de Jonge antwoordt:

In enkele gevallen is de mogelijkheid van een vlakke structuur blijkbaar een voorwaarde voor het ontstaan van een carbonium-ion, bijv. uit verbindingen van het type RCl. Bij de inwerking van HNO₂ (NO⁽⁺⁾) op een amine RNH₂ ontstaan de twee stabiele moleculen H₂O en N₂ (RNH₂ + NO⁽⁺⁾ → R⁽⁺⁾ + N₂ + H₂O); blijkbaar is de energiewinst hierdoor voldoende groot om de reactie altijd aflopend te maken, ook als het daarbij gevormde carbonium-ion niet vlak kan zijn en misschien een hoge energie heeft.

Dr. F. L. J. Sixma merkt op:

Het is geenszins zeker dat alleen vlakke carboniumionen bestaanbaar zijn. De experimentele gegevens tonen echter aan, dat in die gevallen waar een vlakke configuratie mogelijk is, hieraan door het ion de voorkeur wordt gegeven. Waarom deze vlakke configuratie (indien deze verwezenlijkt kan worden) zoveel stabiel is, kan nog niet verklaard worden.

Dr. J. Jennen (Antwerpen) merkt op:

Het carbonium-ion is altijd vlak. Bij de nucleophile substitutie bijv. vormt de koolstof in de transition state een vlak met de in- en uittrekkende groep X en Y, en dit vlak staat zelfs loodrecht op het vlak van de benzeenring bij aromatische substitutie. Bij de desaminering van apocamphylamine moet men daarom niet trachten het kooimolecule vlak te krijgen; de bovengenoemde benzeenring is maar toevallig vlak. Het carboniumion (ook het intermediair optredende, dat als „vrij bestaanbaar” wordt voorgesteld) is altijd vlak, omdat zijn virtueel segment, dat wij¹⁾ ingevoerd hebben in de studie van desamineringreacties, steeds vlak is.

¹⁾ J. Jennen, Compt. rend. 234, 961 (1952).

Dr. J. van Dranen merkt op:

1. Wordt de diazoniumchemie niet beheerst door het feit dat het stikstofmolecuul een extreme stabiliteit bezit, hetzelfde verschijnsel waarop ook het explosieve karakter van buskruit en nitroglycerine berust? In tegenstelling met wat geldt voor C—C-bindingen, waar de drievoudige binding aanzienlijk zwakker is dan de som van een enkelvoudige en een dubbele binding, is het voor N—N-bindingen zo, dat de drievoudige binding aanzienlijk meer bindingsenergie bezit dan de som van een enkelvoudige en een dubbele binding. Als er dus maar enigszins N₂-moleculen gevormd kunnen worden, zullen deze ontwijken. Alleen in het geval dat twee stikstofatomen aan een aromatische

kern zijn gebonden kan door resonantie een (meta)stabiele toestand ontstaan.

2. Het feit, dat N_2O_3 zo gemakkelijk NO^+ levert kan misschien enigszins als volgt worden ingezien. Uit het Röntgenanalyse onderzoek van Eriks en de Vries is gebleken dat N_2O_3 in vaste toestand nitronium nitraat $NO_2^+NO_3^-$ is. Naar analogie mag men verwachten dat N_2O_3 in vaste toestand $NO^+NO_2^-$, nitroso nitriet, is, waaruit volgt, dat ook in opgeloste toestand bij voorkeur NO^+ ionen moeten kunnen ontstaan.

3. Enig inzicht in de stabiliteit van het diazomethaan kan misschien verkregen worden door deze verbinding te vergelijken met de iso-electronische verbindingen: azid ion N_3^- , CO_2 en N_2O . Het is bekend, dat iso-electrische verbindingen een sterke overeenkomst vertonen in fysische (bv. CO en N_2) en in chemische eigenschappen. Uit de bindingsafstanden volgt dat beide mesomere structuren van diazomethaan ongeveer voor 50% tot de werkelijke toestand bijdragen. De valence bond methode geeft dus voor de ladingsverdeling $(\frac{1}{2}^-)(+)(\frac{1}{2}^-)$ $H_2C-N \equiv N$. Dezelfde ladingsverdeling wordt door de molecular orbital methode in zijn eenvoudigste gedaante gegeven. Met het ozon molecule (ladingsverdeling $(\frac{1}{2}^-)(+)(\frac{1}{2}^-)$ $O-O-O$) is dit één van de weinige gevallen waarin de valence bond methode en de molecular orbital methode dezelfde ladingsverdeling geven.

4. Aan het trekken van de conclusie uit het U.V. absorptiespectrum dat door het verschuiven van de golflengte naar kleinere waarden de resonantie verminderd wordt, moet eigenlijk ook een groepentheoretisch onderzoek van het spectrum voorafgaan. Vgl. bijv. de kwestie malachietgroen-kristalviolet, waar wel weer de absorptie naar kleinere golflengten verschuift, maar de intensiteit van de absorptie sterk is toegenomen. Men moet dus zowel intensiteiten als golflengten beschouwen alsmede het feit

dat men zeker moet zijn dat de absorptie ook werkelijk op het beschouwde electronensysteem betrekking heeft.

Dr. de Jonge antwoordt:

In het geval van aromatische diazoniumverbindingen mag de verschuiving van de langgolvlige absorptieband naar kortere golflengten onder invloed van zuur waarschijnlijk wel worden opgevat als een indicatie voor verminderde resonantie (vgl. Chem. Weekblad 44, 357 (1951)).

Dr. J. van Alphen vraagt (ingezonden):

Uit onverzadigde verbindingen en diazomethaan ontstaan, naast de besproken stikstofvrije producten, ook dikwijls eerst goed isoleerbare pyrazolinen. Deze kunnen bij verwarming stikstof verliezen en overgaan in cyclopropan-derivaten.

Is het wel zeker dat bij de ontleding van een aromatische diazoniumverbinding het ion ArN_2^+ stikstof verliest en kan het niet zo zijn dat eerst ArN_2^+ zich met een negatief ion verbindt tot bijv. $Ar-N=N-OH$ en dat dan pas de ongedissocieerde verbinding stikstof afsplitst?

Dr. de Jonge antwoordt:

De reactie tussen diazomethaan en een stof met een dubbele binding leidt dikwijls via een intermediaire diazonium structuur tot een derivaat van pyrazoline, zonder dat stikstof wordt afgesplitst. Het is spreker niet bekend of deze pyrazolinen bij verwarming stikstof verliezen via een radikaal-mechanisme of via de genoemde diazonium structuur.

Aromatische diazonium zouten zijn in zuur waterig milieu vrijwel volledig in ionen gesplitst. De experimenten wijzen op een ontleding via het ion. In alkalisch of neutraal waterig milieu of in organische oplosmiddelen zijn er wel sterke aanwijzingen van een ontleding van de ongedissocieerde diazo-verbinding $R-N=N-Cl$ onder de vorming van radicalen $R^{\cdot}$ en $Cl^{\cdot}$.

- 1) Austin, A. T., diss. Londen (1950).
- 2) Schmid, H., Ber. 70, 421 (1937).
- 3) Sierch en Linneman, Ann. 164, 140 (1867); 161, 44 (1872).
- 4) Freud en Lenze, Ber. 24, 2150 (1891).
- 5) Roberts, J. D. en Mazur, R. H., J. Am. Chem. Soc. 73, 2509 (1951).
- 6) Kishner, W., Chem. Centr. (1905), I, 1704.
- 7) Austin, A. T., diss. Londen (1950).
- 8) Orechow, A. en Roger, M., Compt. rend. 180, 70 (1925).
- 9) McKenzie, A. en Mills, A. K., Ber. 62, 1784 (1929).
- 10) Whitmore, F. C. en Langlois, F. C., J. Am. Chem. Soc. 54, 3438 (1932).
- 11) Bernstein, H. I. en Whitmore, F. C., J. Am. Chem. Soc. 61, 1324 (1939).
- 12) Hückel, W. en Wilip, E., J. prakt. Chem. 58, 26 (1941).
- 13) Bartlett, P. D. en Knox, L. H., J. Am. Chem. Soc. 61, 3184 (1939).
- 14) Eistert, B., Angew. Chemie 54, 99, 124 (1941).
- 15) Arndt, F. en Eistert, B., Ber. 61, 1107 (1928).

- 16) Arndt, F. e.m., Mh. Chemie 59, 204 (1932).
- 17) Meerwein, H. e.m., Ber. 61, 1840 (1928).
- 18) Mossettig, E. en Burger, A., J. Am. Chem. Soc. 52, 3456 (1930).
- 19) Wieland, H. en Probst, O., Ann. 530, 277 (1937).
- 20) Hugget, C. e.m., J. Am. Chem. Soc. 64, 3043 (1942).
- 21) Lane, J. F. en Wallis, E. S., J. Am. Chem. Soc. 63, 1674 (1941).
- 22) Lane, J. F. en Wallis, E. S., J. Org. Chem. 6, 443 (1941).
- 23) Jonge, J. de, Chem. Weekblad 47, 357 (1951).
- 24) Pschorr, Ber. 29, 496 (1896).
- 25) Detar, D. F. en Sagmanli, S. V., J. Am. Chem. Soc. 72, 965 (1949).
- 26) Jonge, J. de en Dijkstra, R., Rec. trav. chim. 68, 428 (1949).
- 26a) Süs, O., Ann. 557, 237 (1947).
- 27) Orton e.m., Proc. 21, 168 (1905); J. Chem. Soc. 91, 35 (1907).
- 28) Jonge, J. de, Alink, R. J. H. en Dijkstra, R., Rec. trav. chim. 69, 1448 (1950).
- 29) Süs, O., Ann. 556, 85 (1944).

Carboniumionreacties bij koolwaterstoffen

door G. W. A. Rijnders

547.21.024 : 541.5

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam.

The carbonium ion concept has appeared very useful in explaining a number of catalytic hydrocarbon reactions such as isomerization, alkylation, polymerization and catalytic cracking. It is generally accepted that these reactions are of the chain type.

The chain starting mechanism appears relatively clear for reactions with olefins and alkyl aromatics, the chain starter probably being a proton. For reactions of paraffins and naphthenes, however, the way of formation of the carbonium ions is still rather obscure. *Pines* and *Wackher* have found that isomerization reactions on Friedel-Crafts catalysts require the presence of small amounts of olefins. *Greensfelder*, however, prefers to assume a mechanism involving dissociation of a negative hydrogen ion. We have found indications that the cracking may be preceded by a catalytic dehydrogenation. This dehydrogenation and cracking appear to occur on the same catalytically active centres, which facts would seem to confirm the *Greensfelder* concept.

Terwijl de veronderstelling en de bestudering van carboniumionen als tussenproducten bij organische reacties reeds enige decennia oud is, is de veronderstelling dat dezelfde tussenproducten ook een belangrijke rol spelen bij verschillende katalytische koolwaterstofreacties van aanzienlijk jongere datum. Pas sedert het eind van de laatste wereldoorlog, nadat over de vormingswijzen en eigenschappen van de carboniumionen reeds veel bekend was geworden, heeft men gezien dat de omzettingen die verschillende katalysatoren als sterke zuren, geactiveerde kleiën, synthetische mengsels van oxyden en de katalysatoren van Friedel-Crafts bewerken een grote gelijkenis vertonen met deze carboniumion-reacties, zodat men ertoe kwam in deze tussenproducten de sleutel te zien voor de verklaring van deze reacties. Tot deze groep van reacties behoren het isomeriseren, alkyleren, polymeriseren en kraken van koolwaterstoffen, reacties die van zeer groot technisch belang zijn en zonder welke wij ons de moderne petroleumtechniek niet meer kunnen denken.

Terwijl olefinen en aromaten gemakkelijk polari-seerbare verbindingen zijn die betrekkelijk gemakkelijk in het carboniumion kunnen overgaan is dit niet het geval met de verzadigde alkanen. Het is dus niet verwonderlijk dat de vorming van carbonium-ionen speciaal uit deze laatste groep van verbindingen nog allerm minst geheel is opgehelderd en de meningen hierover verdeeld zijn. Wij zullen hierop nog nader terugkomen.

De reeds genoemde katalysatoren kunnen we in een drietal groepen indelen. In de eerste plaats de katalysatoren volgens Friedel-Crafts, dus halogeniden als AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 enz. Veelal is voor het goede verloop van de reactie naast dit halogenide de aanwezigheid van bijv. halogeenwaterstofzuur vereist. Dit heeft er oorspronkelijk toe geleid als de eigenlijke katalysator de overeenkomstige zuren HAlCl_4 enz. te beschouwen. Echter zijn er de laatste jaren aanwijzingen verkregen dat deze zuren onder de omstandigheden van de reacties op zich zelf niet bestaan. Zo werd bijv. gevonden dat de al of niet aanwezigheid van aluminiumhalogenide geen invloed heeft op de dampspanning van de bijbehorende halogeenwaterstof¹⁾. Terwijl er dus geen aanwijzingen zijn voor de vorming van het complexe zuur neemt men wel aan dat bij aanwezigheid van verbindingen met basische eigenschappen, zoals olefinen en aromaten, een reactie optreedt en verbindingen van de samenstelling $\text{R}^+(\text{AlX}_4)^-$ gevormd worden. De sterke uitwisseling van halogeen tussen organische haloge-

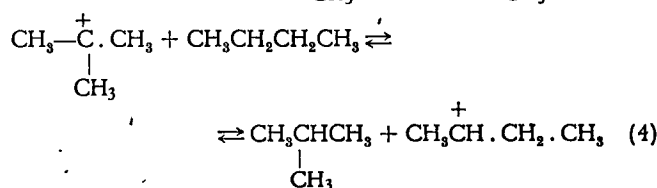
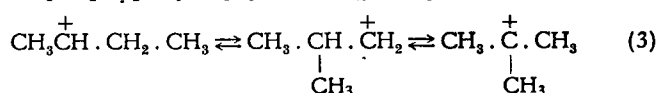
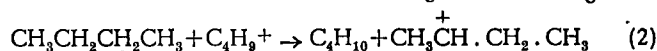
niden en aluminiumhalogenide wijst o.a. in deze richting²⁾.

De tweede groep katalysatoren bevat de sterke zuren, zoals zwavelzuur, fluoorwaterstofzuur, fosforzuur e.d., terwijl in de derde groep verschillende synthetische mengsels van oxyden, zoals aluminiumoxyde en kiezelzuur, magnesiumoxyde en kiezelzuur, worden samengevat. Tot deze laatste groep rekenen we ook de geactiveerde kleiën, omdat hier de katalytische activiteit waarschijnlijk aan dezelfde oorzaken moet worden toegeschreven als bij de synthetische mengsels van oxyden.

Het gemeenschappelijke kenmerk van al deze groepen katalysatoren is dat zij zure eigenschappen bezitten. Voor de beide eerste groepen is dat zonder meer duidelijk. Echter ook de derde groep vertoont zure eigenschappen, hetgeen direct blijkt indien men deze katalysatoren in aanraking brengt met een indicator als dimethylgeel. Het oppervlak adsorbeert de kleurstof in zijn intensief rode vorm.

Van alle vier bovengenoemde reacties wordt aangenomen dat het kettingreacties zijn. *Pines* en *Wackher*³⁾ onderzochten de isomerisering van zeer zuiver n-butaan en vonden dat dit niet isomeriseerde in tegenwoordigheid van $\text{AlBr}_3\text{-HBr}$ of $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$. Evenmin gelukt het zeer zuiver cyclohexaan en methylcyclopentaaan te isomeriseren met deze katalysatoren⁴⁾. De isomerisering werd echter geïnduceerd door toevoeging van een zeer geringe hoeveelheid (van de orde van een honderdste procent) buteen.

Dit wijst sterk in de richting van een ketenmechanisme, waarbij het olefine als kettingstarter dienst doet. Mede op grond hiervan kwamen *Bloch*, *Pines* en *Schmerling*⁵⁾ tot het volgende mechanisme: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3 + \text{HX} + \text{AlX}_3 \rightleftharpoons [\text{C}_4\text{H}_9^+] [\text{AlX}_4^-]$ (1) Het gevormde carboniumion treedt nu op als kettingstarter voor de isomerisering, waarbij de carboniumionen de reeds bekende omzettingen kunnen geven.



Aanwijzingen voor de reacties (2) en (4) vinden we in de o.a. door *Bartlett, Condon en Schneider*¹⁶⁾ en door *Brewer en Greensfelder*¹⁷⁾ gevonden waterstof-halogenen uitwisseling tussen secundair en tertiair gebonden waterstofatomen en primair, secundair of tertiair gebonden halogeenaatomen bij aanwezigheid van aluminiumchloride.

Het is duidelijk dat het niet alleen olefinen zijn, die als kettingstarter kunnen optreden, maar dat alle stoffen, die, tot carboniumion-vorming aanleiding geven, als zodanig fungeren (bijv. alkylhalogeniden).

Dat de halogeenvaterstof actief aan de reactie deelneemt blijkt uit de proeven die *Powell en Reid*⁶⁾, en later *Pines en Wackher*⁷⁾, uitvoerden met gemerkt HCl; *Powell en Reid* werkten met het radioactieve tritium, *Pines en Wackher* met deuterium. Werd zuiver n- of isobutaan met $\text{AlBr}_3\text{-DBr}$ behandeld dan trad geen isomerisering en vrijwel geen deuteriumuitwisseling tussen DBr en het butaan op. Werd echter een geringe hoeveelheid buteen toegevoegd, dan trad naast een sterke isomerisering een zeer sterke uitwisseling op, hetgeen men ook op grond van het bovenstaande schema zou verwachten.

Dat de isomerisering inderdaad een intramoleculaire omzetting is, zoals deze theorie veronderstelt, is aangetoond door *Beeck* en medewerkers⁸⁾ bij hun onderzoek van de isomerisatie van propaan-1 $\text{C}^{13} \rightleftharpoons$ propaan-2 C^{13} en van n-butaan-1 C^{13} . Zou tijdens de reactie uitwisseling van atomen of atoomgroepen tussen verschillende moleculen plaatsvinden dan zullen moleculen met meer dan één C^{13} gevormd moeten worden, hetgeen niet het geval bleek te zijn.

Volgt dus uit dit onderzoek dat de zich plaatsende groep nooit geheel los van de rest van het molecuul is, in ander opzicht leerden deze proeven dat de voorstelling van het carboniumion als een atoomcomplex met gelocaliseerde bindingen niet juist is. Immers bleek dat de uit het n-butaan-1 C^{13} gevormde geïsomereerde producten n-butaan-2 C^{13} , i-butaan-1 C^{13} en i-butaan-2 C^{13} gevormd werden in de constante verhouding 2 : 3 : 1, dus in de verhouding van hun statistische gewichten. De conclusie die *Beeck* hieruit trok was deze dat in het geactiveerde complex de atomen willekeurig door elkaar liggen en niet aan een bepaalde plaats zijn gebonden; vormen zich uit een dergelijk complex de eindproducten dan zullen deze in de verhouding n-butaan-1 C^{13} en -2 C^{13} , i-butaan-1 C^{13} en -2 C^{13} = 2 : 2 : 3 : 1 gevormd worden.

Terwijl bij het butaan proefomstandigheden zijn aan te wijzen, waar de isomerisatie vrijwel zonder nevenreacties verloopt, is dit bij de hogere alkanen, die in het algemeen gemakkelijker reageren dan het butaan, niet meer het geval. Steeds treedt naast de isomerisering disproportionering op, dus vorming van hogere en van lagere koolwaterstoffen, een reactie, die zoals door *van Peski*⁹⁾ is gevonden, in aanzienlijke mate kan worden onderdrukt door de reactie onder waterstofdruk uit te voeren, waardoor het aluminiumhalogenide vrijwel alleen als isomerisatiekatalysator werkzaam is.

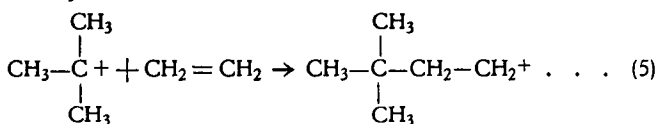
Men kan hierbij echter de waterstofdruk niet maar willekeurig opvoeren, omdat bij hoge waterstofdruk ook de isomerisatiereactie wordt onderdrukt. Zo kan men de isomerisatie van pentaan bij 40° C geheel onderdrukken door 200 atm waterstofdruk.

Niet alleen waterstof heeft een remmende invloed op de disproportionering, ook aromaten, als benzeen, en naphthenen, hebben een dergelijke invloed¹⁰⁾ 12).

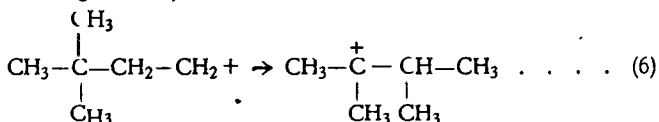
Ook hier is het zo, dat grote hoeveelheden van deze verbindingen tevens de isomerisatie remmen.

Terwijl we de werking van aromaten en naphthenen terug zouden kunnen brengen tot een partiële vergiftiging van de actieve centra, is voor de werking van de waterstof tot dusver nog geen bevredigende verklaring gevonden. Of tijdens de reactie uitwisseling van de waterstof met de koolwaterstof plaatsvindt is niet bekend. Weliswaar hebben *Powell en Reid*⁶⁾ in deze richting een onderzoek ingesteld, waarbij zij de waterstof merkten met tritium, maar hun proeven hebben niet tot een ondubbelzinnig resultaat geleid, omdat zij niet met zuiver AlCl_3 als katalysator werkten maar met AlCl_3 aangebracht op dragers als Al_2O_3 en C. Er bestaat grote kans dat de door hen gevonden uitwisseling veroorzaakt werd door de drager. Niet alleen dat zij zelf reeds vonden dat de uitwisseling bij alumina veel sterker was dan bij kool, maar bovendien is het bekend dat aluminiumoxyde, vooral wanneer het op hoge temperatuur is voorverhit, een zekere activiteit vertoont voor de hydrogenering-dehydrogenering. Aluminiumoxyde, dat op 650° C is voorverhit is bijv. voor de waterstof-deuterium uitwisselingsreactie reeds zo actief, dat bij kamertemperatuur na ongeveer 5 minuten 60 % conversie heeft plaatsgevonden¹¹⁾.

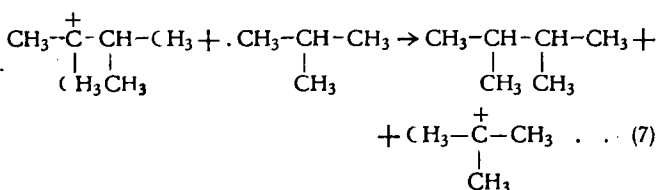
Is de isomerisering een reactie waarbij de grootte van het molecuul gelijk blijft, bij de alkylering en polymerisering bouwt men grotere moleculen op uit kleinere; bij de alkylering, althans in de alifatische reeks, uit iso-alkanen en alkenen, bij de polymerisatie alleen uit alkenen. Het zijn *Ipatieff en Pines*¹³⁾ geweest, die het eerst de alkylering realiseerden met AlCl_3 en HCl als katalysator, kort daarna gevolgd door *Visser*¹⁴⁾ die dezelfde reactie vond onder toepassing van zwavelzuur. *Schmerling*¹⁵⁾ stelt zich de reactie voor als een ketenreactie die bijv. voor de alkylering van isobutaan met aetheen als volgt zou verlopen:



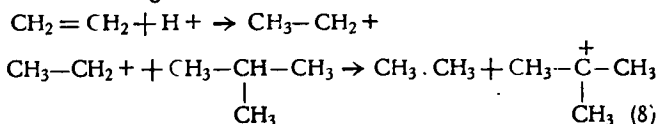
waarbij het gevormde alkylaat weer de verschillende voor carboniumionen bekende isomeriseringen kan ondergaan, bijv.



Het carboniumion zet zich met een isobutaan molecuul om in 2,3-dimethylbutaan onder vorming van een nieuw tertiair butylcarboniumion, dat dan weer dezelfde alkyleringsreactie kan geven:

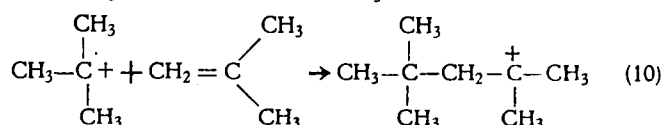
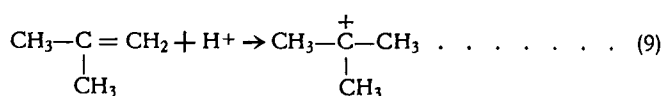


Het starten van de allereerste kettingen stelt hij zich als volgt voor:

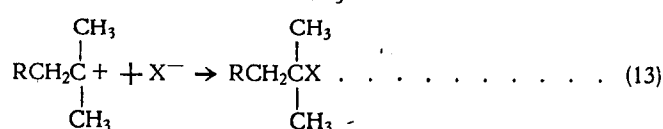
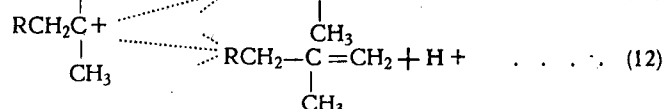
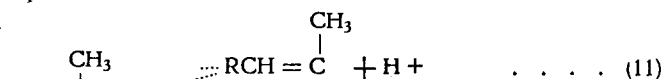


Verschillende van deze trappen heeft men afzonderlijk kunnen realiseren. Zo reageert tertiair butylchloride bij -10°C met aetheen in tegenwoordigheid van AlCl_3 onder vorming van in hoofdzaak 1-chloor-3,3 dimethylbutaan ((reactie 5). De reacties (7) en (8) werden reeds bij de isomerisering besproken. Het reactieproduct van 1-chloor-3,3 dimethylbutaan met isobutaan bij aanwezigheid van AlCl_3 bestaat in hoofdzaak uit 2,3-dimethylbutaan en tertiair butylchloride, een reactie die derhalve een direct bewijs vormt voor de mogelijkheid van de reacties (6)–(7).

Nauw verwant met dit reactieschema is het schema voor de polymerisering. De polymerisering verloopt dikwijls zeer snel, soms zelfs explosief, ook reeds bij zeer lage temperaturen als -100°C . Ook in ons land is de polymerisering uitvoerig bestudeerd, vooral door de school van Prof. *Waterman*. De initiëring van de polymerisatieketens vindt plaats door additie van een proton aan een olefinemolecuul, waarna het gevormde carboniumion zich verder omzet ¹⁸⁾, bijv. voor isobuteen



Dit carboniumion kan zich nog verder polymeriseren. De beëindiging van de keten kan plaats vinden doordat het carboniumion overgaat in een olefine onder afgifte van een proton, dat weer een nieuwe keten in gang zet, of doordat het een negatief geladen ion opneemt.



Tracht men de polymerisatie te bewerkstelligen met metaalhalogeniden alleen, dan blijkt ook hier de reactie dikwijls niet te verlopen; toevoeging van een derde stof, de z.g. co-katalysator, is dan vereist. Zo lukt het alleen isobuteen te polymeriseren met BF_3 , AlBr_3 e.d. indien spoortjes van een hydroxylverbinding, zoals water, tertiair butanol of azijnzuur aanwezig zijn ¹⁹⁾. Overigens is de grote invloed van dergelijke kleine hoeveelheden stoffen de reden dat carboniumion-polymerisaties zo moeilijk dupliceerbaar zijn. Daarentegen zijn er ook andere polymerisaties bekend, waarbij dergelijke co-katalysatoren niet nodig schijnen te zijn. Vermoedelijk hebben wij echter ook in het laatste geval met een protonenovergang te maken, waarbij als protonendonor een complex tussen katalysator en oplosmiddel of monomeer fungeert.

Ook bij de polymerisatie zijn verschillende onderzoeken uitgevoerd, die het voorgestelde reactieschema ondersteunen. Allereerst de additie van een proton aan een olefinemolecuul, reactie (9). Wordt

de polymerisatie uitgevoerd met een deuterium bevattende katalysator, dan blijkt dat het deuterium in het polymeer wordt ingebouwd ²⁰⁾. *Dainton* en *Sutherland* ²⁸⁾ onderzochten de uit isobuteen gevormde polymeren met behulp van infrarode absorptie en toonden aan dat tertiaire butylgroepen aanwezig waren, terwijl geen indicaties gevonden werden voor eindstandige isobutylgroepen, d.w.z. additie van het proton aan het primaire en niet aan het tertiaire koolstofatoom. Op welke wijze de keten wordt verbroken hangt af van het systeem. *Dainton* en *Sutherland* vonden in het door hen onderzochte geval dat het afbreken van de keten bij voorkeur volgens reactie (12) plaatsvindt en niet volgens (11) (aanwezigheid van eindstandige >C=CH_2 groepen, afwezigheid

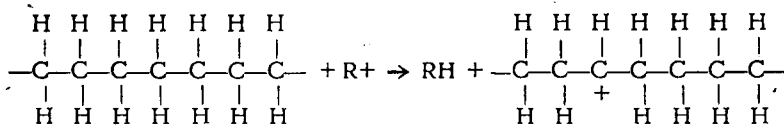
van de groep $-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$). Tevens werden, zij

het ook zwakke, indicaties gevonden voor het optreden van reactie (13).

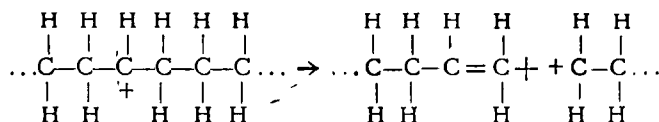
In tegenstelling met de situatie bij de radicaal-polymerisatie blijkt dat anti-oxydantia (phenolen zuurstof), weinig invloed hebben op de reactie. Daarentegen zijn er wel verschillende andere verbindingen, die als inhibitoren werkzaam zijn, zoals alcoholen, aethers, aminen en soms ook de halogeenwaterstoffen. Deze verbindingen breken de polymerisatieketens af doordat zij een vrij elektronenpaar bezitten of een negatief geladen ion (Cl^-) vormen, waardoor het carboniumion geïnactiveerd wordt (reactie 13). Positieve aanwijzingen voor het polaire mechanisme vindt men in de grote invloed die de diëlectrische constante van het milieu uitoefent op de polymerisatie. *Pepper* ²¹⁾ onderzocht de invloed van verschillende oplosmiddelen op de beginsnelheid van de polymerisering van styreen, α -methylstyreen en andere onverzadigde verbindingen onder invloed van een aantal van de genoemde katalysatoren en vond dat in oplosmiddelen met een grote diëlectrische constante de polymerisering veel sneller verloopt en tot grotere moleculen leidt dan in die met een kleinere dielectrische constante. Ook de vermindering van de reactiviteit van olefinen ten opzichte van carboniumionen door substitutie van electrophiele groepen in het olefine en de vergroting van de reactiviteit door substitutie van elektronen afstotende groepen wijst op een polair mechanisme.

De laatste hier te bespreken reactie is het katalytische kraken, een reactie waarbij grotere koolwaterstofmoleculen worden afgebroken tot kleinere. Het zijn *Greensfelder* en medewerkers ²²⁾ geweest die voor deze reactie een schema hebben ontworpen waarbij carboniumionen als tussenproducten optreden. Het schema vertoont in beginsel een grote gelijkenis met het schema dat *Rice* en *Kossiakoff* ²³⁾ hebben opgesteld ter verklaring van het thermische kraken en waarbij radicalen als tussenproducten worden aangenomen. Echter de bijzondere eigenschappen van de carboniumionen, speciaal de sterke neiging tot isomerisering, zowel skeletisomerisatie als de overgang van primaire carboniumionen in secundaire en tertiaire, maken dat de samenstelling van het eindproduct geheel anders wordt.

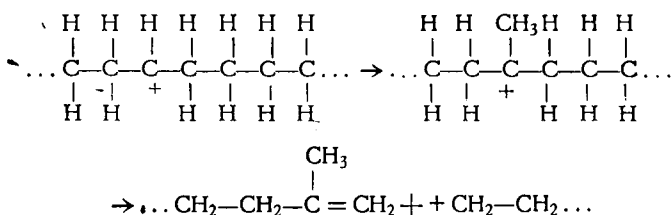
Ook deze reactie wordt opgevat als een kettingreactie waarbij de keten gestart wordt door reactie van een reeds aanwezig carboniumion met een koolwaterstofmolecuul, bijv. voor een rechte paraffine



Hierbij worden, in grote meerderheid secundaire carboniumionen gevormd, in de eerste plaats omdat de primaire hydrideionen moeilijker af te splitsen zijn dan secundaire, maar ook omdat de secundaire waterstofatomen in aantal de primaire verre overtreffen. Mochten er toch nog primaire carboniumionen gevormd worden, dan zullen deze tengevolge van de grote neiging tot isomerisatie grotendeels overgaan in secundaire. Dit secundaire carboniumion kraakt op de β -plaats, evenals in het schema van *Rice-Kossiakoff*, waarbij dus propaan of een hoger α -alkaan gevormd wordt en een nieuw carboniumion, dat primair is.

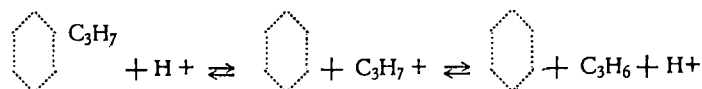


Ten gevolge van de sterke neiging tot isomerisatie zullen zich echter een aantal van deze secundaire carboniumionen eerst omzetten in de stabielere tertiaire, zodat na het kraken het isobuteen of hogere vertakte α -olefinen ontstaan.



Het gevormde primaire carboniumion zet zich op analoge wijze om totdat een carboniumion gevormd wordt, dat zich niet meer kan splitsen in twee brokstukken van tenminste drie koolstofatomen. Tengevolge van de geringe stabiliteit van het methylen-aethylcarboniumion hebben deze brokstukken slechts weinig neiging uiteen te vallen, zodat vrij veel C_5 en C_6 in het eindproduct aanwezig is. De grotere olefinen, die zich tijdens de reactie gevormd hebben, zullen nog verder kraken en isomeriseren. De kleine carboniumionen, die tenslotte gevormd worden, kunnen een nieuwe reactieketting starten door onttrekking van een hydride-ion aan een paraffinemolecuul. Volgens dit schema zal het eindproduct dus grotendeels bestaan uit C_3 en C_4 , zoals ook inderdaad het geval is.

Bij het kraken van gesubstitueerde aromaten wordt in hoofdzaak de gehele zijketen afgesplitst, terwijl de kern onveranderd blijft. Zo vindt men als kraakproducten van cumeen vrijwel alleen benzeen en propaan. *Greensfelder* en medewerkers stellen zich het proces voor als een in tegengestelde richting verloopende alkylering:



De opvatting dat de kraakreactie verloopt via carboniumionen vindt steun in het onderzoek van *Roberts en Good*²⁴⁾ over de invloed van kernsubstituenten op het kraken van cumeen. Zij vonden dat de de-alkyleringssnelheid afnam in de reeks

1,3-dimethyl-4-isopropylbenzeen, p-cymeen, 1,3-dimethyl-5-isopropylbenzeen, cumeen, p-chloorcumeen en trichloorcumeen, een volgorde die volgens de berekeningen van *Longuet-Higgins*²⁵⁾ overeenkomt met die voor een electrophiele verplaatsing van propyl door waterstof, en tegengesteld aan die voor een nucleophile verplaatsing. Ook wijkt de volgorde af van die, die men voor een radicaal mechanisme zou verwachten.

Voor zover het alkylaromaten en olefinen betreft leidt het mechanisme voor de initiëring van de reactieketens niet tot bijzondere moeilijkheden. *Tamele*²⁶⁾ en *Thomas*²⁷⁾ hebben aannemelijk gemaakt dat aan het oppervlak van de kraakkatalysatoren protonen aanwezig zijn, die deze verbindingen omzetten in carboniumionen. Veel minder duidelijk is dit echter voor de verzadigde alkanen en naftenen. Immers in deze verbindingen ontbreken centra die een grote protonenaffiniteit bezitten. *Greensfelder*²²⁾ is van mening dat hier de vorming van de eerste carboniumionen plaatsvindt door onttrekking van een hydride-ion aan het koolwaterstofmolecuul door reactie met een proton van het katalysatoroppervlak onder vorming van waterstof. *Thomas*²⁷⁾ daarentegen meent dat de initiëring plaatsvindt doordat eerst een spoortje alkaan thermisch gekraakt wordt, terwijl de olefinen, die hierbij worden gevormd, worden omgezet in carboniumionen. Een derde mogelijkheid zou zijn dat de olefinen niet gevormd worden door thermische kalking maar door de dehydrogenerende eigenschappen van de kraakkatalysatoren zelf. Wij zagen reeds dat aluminiumoxyde deze eigenschap bezit¹¹⁾. Inderdaad blijkt, indien men een verbinding als normaal heptaan bij bijv. 525° C over de silica-alumina kraakkatalysator leidt, het eindproduct waterstof te bevatten zodat onder deze omstandigheden dehydrogenering is opgetreden. Dat de dehydrogenering ook een katalytisch proces is en niet bijv. een thermisch proces blijkt hieruit dat wanneer men de katalysator impregneert met toenemende hoeveelheden alkali, de waterstofvorming afneemt.

Bepaalt men de katalytische activiteit van deze met toenemende hoeveelheden alkali vergiftigde katalysator voor het kraken van cumeen en voor het kraken van n-heptaan, dan blijkt de invloed van de alkali op beide processen geheel verschillend te zijn. Terwijl de activiteit voor het kraken van cumeen geleidelijk vermindert en 1 maeq. K/g de activiteit geheel vernietigt, hebben op het kraken van heptaan de eerste hoeveelheden (tot ongeveer 0.15 maeq./g) de grootste invloed; verdere hoeveelheden veranderen de dan reeds zeer geringe activiteit nog slechts weinig. Op grond hiervan zou men zich kunnen voorstellen dat op het oppervlak van de katalysator centra voor-

komen die door alkali worden vergiftigd en die de dehydrogenering bewerken, maar niet actief zijn voor het kraken, naast de eigenlijke kraakcentra waar de op de dehydrogenerende centra gevormde olefinen als kettingstarter fungeren voor de reactieketens.

Vergiftiging van de dehydrogenerende centra vermindert de olefinevorming, waardoor het aantal geïnitieerde reactieketens, en dus de kraakactiviteit, afneemt.

Echter zijn er twee argumenten die tegen deze opvatting pleiten. In de eerste plaats zijn de dehydrogenercentra ook zuur. Immers bepaalt men de activiteit voor een bij uitstek „zure” reactie als de polymerisatie van een olefine over deze met alkali geïmpregneerde katalysatoren, dan blijkt het verloop analoog te zijn aan dat voor het kraken van heptaan; kleine hoeveelheden alkali zijn voldoende om de polymerisering geheel te stoppen. De vorming van waterstof schijnt derhalve geen nevenreactie te zijn, maar inhaerent aan de heptaan-kraakreactie.

In de tweede plaats blijkt de identiteit van dehydrogenerende centra en heptaan-kraakcentra uit een aantal experimenten uitgevoerd met aluminiumoxyde dat geïmpregneerd was met fluoorwaterstofzuur. Deze katalysator gedraagt zich veelal analoog aan de kraakkatalysator, heeft echter het voordeel meer flexibel te zijn doordat zijn activiteit door wijziging van het fluoorgehalte gemakkelijk gevarieerd kan worden. Het aluminiumoxyde alleen heeft in hoofdzaak een dehydrogenerende werking. Naarmate meer HF op de katalysator wordt aangebracht gaat deze meer en meer werken als een zure katalysator. Vergiftigen wij een dergelijke katalysator met een fluoorgehalte van ongeveer 1 % op dezelfde wijze met alkali als de kraakkatalysator dan zien we dat het verloop van de activiteit voor het kraken van cumeen en n-heptaan op dezelfde wijze verloopt; alkali heeft dezelfde invloed op beide reacties. Ook hieruit blijkt dus dat dehydrogenering en kraken van heptaan op dezelfde centra moeten plaatsvinden.

Het lijkt derhalve alsof bij het kraken twee soorten „zure” centra een rol spelen; de eerste soort is actief voor het dehydrogeneren, kraken en polymeriseren, de tweede soort voor het kraken van gesubstitueerde aromaten. Dat de eerste soort centra actief zijn voor de polymerisatie zou erop kunnen wijzen dat deze het karakter hebben van een Brönsted zuur. De tweede soort zouden dan Lewis centra kunnen zijn. In dit geval worden gesubstitueerde aromaten op beide soorten centra ontleed, alkanen alleen op de eerste soort. Op de silica-alumina kraakkatalysatoren zouden beide centra aanwezig zijn, op het met fluoorwaterstofzuur geactiveerde alumina alleen Brönsted zure centra. Echter is dit slechts een van de mogelijkheden, een verder onderzoek zal moeten uitmaken of deze veronderstelling de juiste is.

Amsterdam, Januari 1952.

Discussie:

Dr. G. Salomon:

1) Naast het explosieve karakter van polymerisaties bij lage temperaturen verdient een ander, merkwaardig feit genoemd te worden: de grote snelheid van isomerisatie- en cyclisatiereacties tijdens de polaire polymerisatie.

Zoals bekend zijn noch Waterman noch anderen er in geslaagd aethyleen of isopreen tot macromoleculen m.b.v. BF_3 om te zetten, er ontstaan steeds olieachtige stoffen. Ad hoc moet de verklaring hiervoor gezocht worden in deze nevenreacties. Alleen monomeren, die stabiele carboniumionen vormen, bijv. isobuteen, zijn voor de opbouw van rechte ketens m.b.v. Friedel-Crafts katalysatoren geschikt.

2) Volgens Beeck c.s. ontstaat een statistisch evenwicht bij de isomerisatie van n-butaan, hoe zou de thermodynamisch waarschijnlijke verdeling er moeten uitzien? Is er iets bekend over de isomerisatie van i-butaan $\rightarrow$ n-butaan onder dezelfde omstandigheden?

3) Waarom neemt Beeck niet-gerichte C—C valenties aan? De proeven laten zich toch ook interpreteren met een verhuizing van CH_3 groepen of van protonen.

4) Kort geleden hebben H. C. Brown en H. W. Pearsall (J. Am. Chem. Soc. 74, 191 (1952)) bewezen, dat het groene complex $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \cdot \text{H}+\text{AlCl}_4^-$ bij -84°C stabiel is. Is het dan niet waarschijnlijk dat disproportioneering en isomerisatie van olefinen door aromaten geremd wordt, omdat deze het olefine uit de actieve complexverbinding verdringen?

5) Een soortgelijke verklaring zou ik voor de remmende werking van H_2 onder druk willen voorstellen. Dus $\text{H}^+-\text{H}-$ moleculen, die in hun reactievermogen vergelijkbaar zijn met $\text{Cl}^+-\text{Cl}-$. Als steun voor deze hypothese verwijs ik naar het recente onderzoek van Linstead c.s. (Nature 169, 100 (1952)). Deze onderzoekers beschrijven een homogene hydrogenering:

$$\text{dihydronaphtaleen} + \text{chinon} \xrightarrow{100^\circ} \text{hydrochinon} + \text{naphtaleen}.$$
Dezelfde auteurs hebben ook talrijke hydreringen door disproportioneering of door H_2 -overdraging bestudeerd, deze verlopen weliswaar met Pd als katalysator, maar dit sluit m.i. een polair karakter van de reacties niet zonder meer uit. Is het denkbaar dat ook bepaalde metaalsulfiden, bijv. kopersulfide, polymerisatie en hydrering volgens een polair mechanisme katalyseren?

6) Bij radicaalreacties blijken sterische factoren even belangrijk te zijn als energetische. Bij de complexvorming tussen Ag-zouten en olefinen overheerst zelfs de sterische invloed. Zijn er soortgelijke waarnemingen bij polaire polymerisaties gedaan? Is er bijv. iets over het gedrag van $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bekend?

7) Niet alleen bij de polymerisatie maar ook bij de talrijke additie-reacties van Br_2 , Cl_2 , HBr en HCl kent men kinetische argumenten (hoge orde of ketenreactie) voor de intermediaire vorming van complexe ionen. Toch blijkt dat deze complexen in het meest gunstige geval alleen bij zeer lage temperaturen aangetoond kunnen worden. Hebben wij hier niet te maken met twee elkaar compenserende factoren: reactiewarmte van het complex en geringe oplosbaarheid van het complexe-zout in een milieu met lage DK?

Zolang één component een gas is (HCl , Cl_2 enz.) met hoge dampdruk, zal het complex dissociëren. Soortgelijke waarnemingen zijn gedaan aan het vloeibare complex voor AgNO_3 en propeen (Francis, J. Am. Chem. Soc. 73, 3711 (1951)), dat ook alleen onder druk stabiel is. Heeft men ooit getracht een systeem olefine of aromaat + AlCl_3 + HCl onder hoge druk te bestuderen?

Antwoord:

1) In principe kan men zeggen dat zodra de omstandigheden gunstig zijn voor de vorming van carboniumionen de verschillende omzettingen, die deze kunnen geven, alle voorkomen. Zodat inderdaad isomerisatiereacties enz. de polymerisatie kunnen begeleiden.

Wat de factoren betreft die de ketenlengte van de langs polaire weg verkregen polymeren bepalen, hierover is nog niet veel bekend. In principe kunnen we wel zeggen dat verschillende omstandigheden hierop van invloed zijn. Zo is de dielectrische constante van het medium waarin de polymerisatie wordt uitgevoerd niet alleen van invloed op de polymerisatiesnelheid maar dikwijls ook op de grootte van de polymeren. Polymerisaties waarbij HCl als co-katalysator wordt gebruikt verlopen dikwijls niet verder dan het dimeer. Dit wordt verklaard door de aanwezigheid van het grote aantal chloorionen in het oplosmiddel, waardoor afbreken van de reactiekettingen door vereniging van het positief geladen carboniumion met het negatieve chloorion wordt bevorderd. Dat echter isomerisatiereacties oorzaak zouden zijn van het vroegtijdig afbreken van de ketens geloof ik niet; immers juist de isomerisatiereactie gaat in de regel gepaard met de vorming van stabilere carboniumionen. Dat het aethleen moeilijk polymeriseert wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de geringe stabiliteit van het aethylcarboniumion.

2) Volgens de opvatting van Beeck wordt bij de isomerisatie van n-butaan een geactiveerd complex gevormd, dat de verschillende eindproducten geeft in de verhouding van hun statistische gewichten. Het evenwicht wordt niet alleen bepaald door deze statistische gewichten maar ook nog door de energie van de eindproducten, waardoor het evenwicht anders ligt dan men op grond van de statistische gewichten alleen zou verwachten. Een thermodynamische berekening leert dat bij 25°C het evenwichtsmengsel ong. 70 % isobutaan en ong. 30 % n-butaan bevat. Onder deze omstandigheden verloopt ook de teruggaande reactie i-butaan $\rightarrow$ n-butaan.

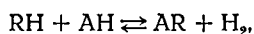
Latere proeven van Beeck hebben aangetoond, dat bij de isomerisatie van n-butaan- 1-C^{13} de verhouding n- tot isobutaan

afwijkt van de statistisch te verwachten verhouding 1:1. Echter blijft het feit, dat het i-butaan-1C¹³ en -2C¹³ in de verhouding van hun statistische gewichten 3:1 worden gevormd merkwaardig en alleen te verklaren door de onderstelling van Beek.

3) Inderdaad kunnen de eindproducten van de proeven van Beek ook verklaard worden door verschuiving van de alkylgroepen. Wat op deze wijze echter niet verklaard kan worden is dat de eindproducten uit het geactiveerde complex direct in de verhouding van de statistische gewichten gevormd worden. Een verbinding als i-butaan met C₁₃ op de 2-plaats zou door een verplaatsing van alkylgroepen aan te nemen, slechts gevormd kunnen worden uit n-butaan met C₁₃ op de 2-plaats, dat echter eerst zelf uit het uitgangsubproduct gevormd zou moeten worden. Men zou dus moeten verwachten dat in het eindproduct eerst n-butaan-2C¹³ en daarna pas het i-butaan-2C¹³ wordt aangetroffen. Dat dit niet zo is, maar dat beide gelijktijdig en in de verhouding van hun statistische gewichten worden gevormd kan niet verklaard worden met behulp van alkyl- of H-verplaatsing maar alleen door de onderstelling van Beek van een geactiveerd complex met niet gelocaliseerde valenties.

4) De verklaring van de remmende werking van aromaten voor isomerisatie en disproportionering is inderdaad dat de basische eigenschappen van de aromaat sterker zijn dan die van het olefine, waardoor de katalysator vergiftigd wordt.

5) Het starten van de reactiekettingen vindt plaats volgens de vergelijking



waarin A is een Brönsted centrum. Bij kamertemperatuur ligt dit evenwicht zeer ongunstig en wel geheel links. Vandaar dat Bloch c.s. vonden dat de reactie slechts verloopt indien een geringe hoeveelheid van een olefine wordt toegevoegd. De remmende werking van waterstof zou nu verklaard kunnen worden doordat de olefinen weggehydrogeneerd worden door de teruggaande reactie van rechts naar links. Steun voor deze opvatting vinden we in de proeven van Koch en Gilfert (Brennstoffchemie 30, 413 (1949)), waarbij bleek dat propreen gehydrogeneerd kon worden met AlCl₃-HCl als katalysator. Deze katalysator heeft dus hydrogenerende-dehydrogenerende eigenschappen.

De andere geciteerde proeven zijn geen eigenlijke hydrogeneringen maar waterstofoverdrachtreacties. Hoe deze verlopen is nog niet geheel duidelijk. Maar er zijn aanwijzingen, dat deze althans bij toepassing van oxydische katalysatoren niet via neutrale maar via geladen waterstofatomen verlopen. Blue en Engle (Ind. Eng. Chem. 43, (1951)) vonden dat de H₂-D₂ uitwisseling het grootst is bij zuiver Al₂O₃, maar dat deze afnam naarmate er meer SiO₂ in de katalysator werd gebracht. Omdat algemeen wordt aangenomen dat hier de uitwisseling plaats vindt via de atomen kunnen we dus zeggen dat naarmate de katalysator sterker zure eigenschappen vertoont de activiteit voor de reactie via de atomen afneemt. Zij onderzochten ook de waterstofoverdracht aan dezelfde katalysatoren en vonden hier juist het tegenovergestelde, nl. dat deze zeer gering is bij zuiver Al₂O₃ maar toeneemt met het SiO₂-gehalte en een maximum vertoont bij een gehalte van 70-80% SiO₂.

De dehydrerende en hydrerende eigenschappen gaan in het algemeen achteruit naarmate de katalysator zuurder wordt, zodat ik voor de metaalsulfiden een radicaal schema preferer.

6) Ook bij polaire polymerisaties is de sterische factor zeer belangrijk. Zo komt men bij polymerisatie van 2,4,4-trimethylpenteen-1 en -2 niet verder dan het dimeer, hetgeen verklaard wordt door de afscherming van de dubbele binding in het dimeer door de grote alkylgroepen.

7) De stabiliteit van een complexe verbinding wordt bepaald door de chemische potentialen van het complex en de componenten waaruit het is opgebouwd. De chemische potentiaal is niet alleen een functie van de enthalpie maar ook van de entropie. Dat een complex bij hogere temperatuur dissocieert wordt veroorzaakt doordat de entropie invloed op de ligging van het evenwicht relatief belangrijker wordt. Voor zover mij bekend, zijn in de literatuur geen gegevens te vinden over het systeem olefine of aromaat + AlCl₃ + HCl onder hoge HCl druk.

Dr. E. C. Kooyman vraagt:

1) Zijn bij polaire polymerisaties de middelen en kunstgrepen beproefd welke bij radicaal-polymerisaties succes hebben opgeleverd, zoals het toevoegen van ketenoverdragers (modifiers) ter matiging van de reactie en ter verlaging der molecuulargewichten?

2) In hoeverre is iets bekend t.a.v. de terminatie-reactie op basis van geïsoleerde reactie-(bij)producten?

3) Bij de onderzoeken van Roberts en Good wordt alleen de afsplitsing van isopropyl-groepen vergeleken. Is het bekend, of de dealkyleringssnelheid ook afhangt van de aard van de te verwijderen groep en is de volgorde inderdaad zoals te verwachten het grootst bij de tertiaire alkylgroep?

Kan men de door Roberts en Good gevonden volgorde ook verklaren op basis van een gemakkelijker start-reactie of een moeilijker terminatie-reactie, of is omtrent de invloed van de kettinglengte niets bekend?

Antwoord:

1) Inderdaad zijn dergelijke middelen ook toegepast bij de polaire polymerisaties. Bijv. heeft men mengsels van verschillende olefinen gepolymeriseerd en uit de samenstelling van de copolymeren de relatieve activiteit van olefinen t.o.v. carboniumionen bepaald (Overberger e.a.). Men dient zich echter bewust te blijven dat er tussen carboniumionen en radicalen een belangrijk verschil bestaat. Bij radicalen heeft men te maken met een atoomcomplex waaraan een bepaalde structuur kan worden toegerekend. Daarentegen komen carboniumionen vermoedelijk slechts gebonden aan negatieve ionen voor, die wel eens een zeer belangrijke invloed kunnen uitoefenen op de eigenschappen en de structuur.

2) Naast het onderzoek van Dainton en Sutherland zijn mij hierover geen andere onderzoeken bekend.

3) De dealkyleringssnelheid hangt inderdaad af van de aard van de alkylgroep. Zoals men zou verwachten neemt in de reeks methyl-, aethyl- en isopropylbenzeen de kraaksnelheid over „zure“ katalysatoren sterk toe, evenals in de reeks n-butyl-, sec-butyl- en tert. butylbenzeen. Wat de kraakreactie van de verschillende isopropylbenzeenderivaten betreft is het nog niet duidelijk of we hier inderdaad met een kettingreactie te maken hebben. Het is zowel mogelijk dat het isopropylcarboniumion, dat bij de reactie wordt gevormd, een proton afgeeft aan een nog niet gekraakt molecuul, als dat het een proton afgeeft aan de katalysator onder vorming van propaan. In het eerste geval hebben we te maken met een kettingreactie, in het tweede niet. Roberts en Good verklaren de door hen gevonden verschillen in kraaksnelheid als een verschil in protonadditie van het cumenderivaat, dus indien de reactie een kettingreactie is, als een verschil in initiëringssnelheid.

P. Zwietering vraagt:

Zijn er voor de aanwezigheid van A en B centra nog andere aanwijzingen, bijv. in de potentiometrische titratie, waarin twee buigpunten gevonden moeten worden?

Antwoord:

Tot dusver hebben wij nog geen andere aanwijzingen voor de aanwezigheid van de verschillende soorten centra dan die in de voordracht besproken zijn.

Dr. P. H. Hermans vraagt:

In Uw voordruk vermeldt U practisch nergens of U het heeft over reacties in de vloeistof of in de gasfase. In het eerste geval ook niet of de reactiesystemen homogeen of heterogeen zijn. Kunt U ons hierover ook iets mededelen?

Antwoord:

De desbetreffende situatie is natuurlijk van veel belang voor zover het de „chemical engineer“ aangaat. Voor de chemicus echter blijkt het belang niet groot. Essentieel verwante reacties blijken in damp en vloeistof, in heterogene en homogene systemen te kunnen voorkomen. Ter illustratie het volgende.

Reacties waarbij mengsels van oxiden, zoals SiO₂-Al₂O₃ of SiO₂-MqO als katalysator worden gebruikt, zijn natuurlijk steeds heterogeen; in de regel wordt hierbij de koolwaterstof in dampvorm met de katalysator in aanraking gebracht (bijv. bij het kraken, isomeriseren, alkyleren). Ook indien men zwavelzuur of fluoorwaterstof als katalysator gebruikt, werkt men met een heterogeen systeem; men werkt in een fijn gedispergeerd systeem van vloeibare koolwaterstof en zuren. Phosphorzuur wordt veelal gebruikt nadat het op een katalysatordrager als silicagel is aangebracht; ook hier hebben we dus steeds met heterogene katalyse te doen, waarbij de koolwaterstof in dampvorm met de katalysator in contact wordt gebracht (bijv. bij de polymerisatie).

Bij de katalysatoren van het Friedel-Crafts-type hangt het af van de keuze van de katalysator. Verbindingen als AlBr₃ en TiCl₄ lossen op in vloeibare paraffinen. Voert men dus een isomerisatie uit bij kamertemperatuur met deze katalysatoren, dan werkt men met een homogene vloeistofphase. Echter is een verbinding als AlCl₃ weinig oplosbaar, zodat bij gebruik van dit halogenide het reactiemengsel een suspensie is van vast AlCl₃ in de vloeibare koolwaterstof. BF₃ is een gas; hiermede

kan men dus reacties uitvoeren in de homogene gasfase, zoals bijv. polymerisatie van isobuteen.

Niettegenstaande de verschillende fasen, die aanwezig zijn, zijn de reacties die optreden toch in een beeld samen te vatten.

Uit deze voorbeelden blijkt dat noch de al of niet moleculaire verdeling van de katalysator in het reactiemengsel, noch de

aggregatietoestand van de koolwaterstoffen voor deze carboniumionreacties van essentieel belang zijn. Zoals van zelf spreekt moet men de proefsituatie wel in aanmerking nemen zodra het gaat om de absolute snelheid van de reactie. Hierover is echter in het artikel gezwegen.

- ¹⁾ Fontana, C. M. en Herold, R. J., J. Am. Chem. Soc. 70, 2881 (1948); Brown, H. C. en Pearsall, H., J. Am. Chem. Soc. 73, 4681 (1951).
- ²⁾ Zie bijv. Blau, M. en Willard, J. E., J. Am. Chem. Soc. 73, 442 (1951).
- ³⁾ Pines, H. en Wackher, R. C., J. Am. Chem. Soc. 68, 595 (1946).
- ⁴⁾ Stevenson, D. P. en Beeck, O., J. Am. Chem. Soc. 70, 2890 (1948).
- ⁵⁾ Bloch, H. S., Pines, H. en Schmerling, L., J. Am. Chem. Soc. 68, 153 (1946).
- ⁶⁾ Powell, T. M. en Reid, E. B., J. Am. Chem. Soc. 67, 1020 (1945).
- ⁷⁾ Pines, H. en Wackher, R. C., J. Am. Chem. Soc. 68, 2518 (1946).
- ⁸⁾ Otvos, J. W., Stevenson, D. P., Wagner, C. D. en Beeck, O., J. Chem. Phys. 16, 745 (1948).
- ⁹⁾ Nederlands O.S. 50.385; Amerikaans O.S. 2.271.043.
- ¹⁰⁾ Nederlands O.S. 52.359.
- ¹¹⁾ Holm, V. C. F. en Blue, R. W., Ind. Eng. Chem. 43, 501 (1951).
- ¹²⁾ Mavity, J. M., Pines, H., Wackher, R. C. en Brooks, J. A., Paper presented before the Division of Petroleum Chemistry of the Am. Chem. Soc., New York, Sept. 15—19, 1947.
- ¹³⁾ Ipatieff, V. N., Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures. Macmillan, New York, 1936.
- ¹⁴⁾ Nederlands O.S. 47.701.
- ¹⁵⁾ Schmerling, L., J. Am. Chem. Soc. 66, 1422 (1944). 67, 1438, 1778 (1945); 68, 275 (1946).
- ¹⁶⁾ Bartlett, P. D., Condon, F. E. en Schneider, A., J. Am. Chem. Soc. 66, 1531 (1944).
- ¹⁷⁾ Brewer, C. P. en Greensfelder, B. S., J. Am. Chem. Soc. 73, 2257 (1951).
- ¹⁸⁾ Whitmore, F. C., Ind. Eng. Chem. 26, 94 (1934).
- ¹⁹⁾ Evans, A. G. en Polanyi, M., J. Chem. Soc. 1947, 252; Evans, A. G. en Meadows, G. W., Trans. Faraday Soc. 46, 327 (1950); Plesch, P. H., Polanyi, M. en Skinner, H. A., J. Chem. Soc. 1947, 257.
- ²⁰⁾ Farkas, A. en Farkas, L., Ind. Eng. Chem. 34, 716 (1942).
- ²¹⁾ Pepper, D. C., Nature 158, 789 (1946); Trans. Faraday Soc. 45, 397, 404 (1949).
- ²²⁾ Greensfelder, B. S., Voge, H. H. en Good, G. M., Ind. Eng. Chem. 41, 2573 (1949).
- ²³⁾ Kossiakoff, A. en Rice, F. O., J. Am. Chem. Soc. 65, 590 (1943).
- ²⁴⁾ Roberts, R. M. en Good, G. M., J. Am. Chem. Soc. 73, 1320 (1951).
- ²⁵⁾ Longuet-Higgins, H. C., Nature 166, 139 (1950); J. Chem. Phys. 18, 283 (1950).
- ²⁶⁾ Tamele, M. W., Voordracht gehouden op de bijeenkomst van de Faraday Society over „Heterogeneous Catalysis”, 1950 te Liverpool.
- ²⁷⁾ Thomas, Ch. L., Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949).
- ²⁸⁾ Dainton, F. S. en Sutherland, G. B. B. M., J. Polymer Sci. 4, 37 (1949).

Algemene nabeschuwing

door P. H. Hermans

541.124/128

N.V. Onderzoeksinstituut Research, Utrecht

Na het gehoorde zal er wel niemand meer onder ons zijn die geheel sceptisch gebleven is ten aanzien van de gerechtvaardigheid van de carbonium-ion beschouwingen. Dit betekent reeds een grote tegenstelling tot de situatie van 25 à 30 jaar geleden, toen zulk een scepticisme er bij organische chemici zeker wel geweest zou zijn. Men zou vermoedelijk ook vele argumenten tegen ionen in het veld hebben gebracht en één daarvan zou zeker geweest zijn dat ionenreacties toch steeds buitengewoon snelle reacties zijn.

Dat zal in het algemeen ook wel waar zijn (hoewel daarop ook uitzonderingen bestaan) maar, in alle geval is het waar, dat zelfs reacties, die over ionen verlopen, nooit snel zullen kunnen gaan als de ionen, die moeten reageren, er van te voren niet al in grote getale zijn of tenminste niet zeer snel uit de ongedissocieerde verbinding kunnen worden nagevormd.

En hier hebben wij tegelijk het antwoord. De ionen, waarover het hier gegaan is, hebben in de reactie-media waar hier sprake van is, een zó hoge vrije energie, dat ze maar in uiterst geringe concentratie aanwezig kunnen zijn, een concentratie, die naar orde van grootte vergelijkbaar zal zijn met die van de actieve tussentoestanden (transition-states), die bij iedere chemische reactie in het geding komen. Ook daar kunnen wonderlijke, en bij stabiele moleculen ongebruikelijke, structuren optreden.

Het ziet er dan ook naar uit, alsof wij in een aantal gevallen niet of slechts moeilijk zullen kunnen onderscheiden tussen het carbonium-ion als tussentrapp en

de transition state zelf — terwijl er in andere gevallen ten minste een nauw verband tussen deze beide zal kunnen bestaan. Dit is in verschillende voordrachten, in het bijzonder wel die van Sixma, ook duidelijk naar voren gekomen. Ionen van deze aard zullen, als ze er eenmaal zijn, ook snel verder reageren, daar staat hun hoge energie dan wel borg voor.

Laten wij nu eerst nog even de aanwijzingen de revue mogen laten passeren, die er zijn voor de realiteit der carbonium-ionen. Het belangrijkste hierover troffen wij in de voordracht van Prof. Oosterhoff aan, speciaal in de interessante en voor dit hele symposium zo belangrijke, aan A. C. Evans ontleende, naar nieuwere gegevens iets gewijzigde tabel, welke hij vertoonde.

Wij hebben daar gezien, dat de ionisatie-energie in de gasfase voor organische verbindingen als bijv. de alkylchloriden zó enorm hoog is (in de orde van 150—250 kcal), dat ionisatie hier (bij niet extreem hoge temperaturen) wel nooit spontaan zal optreden.

Dat gebeurt alleen bij toevoer van zeer hoge energieën, zoals bij het elektronenbombardement in de ionisatiekamer van de massaspectrograaf.

Verder liet de tabel zien, dat de solvatatie-energie van de ionen ook nog relatief zeer groot is (in de orde van 130—150 kcal), waardoor de ionisatie-energie in een oplosmiddel zóveel lager kan komen te liggen dan in de gasfase, dat er sprake kan gaan komen van spontane ionisatie.

Ik wil hier nog een zeer opvallend en veelzeggend feit memoreren, dat op dit symposium nog niet expliciet naar voren gekomen is. Een groot aantal heel gewone, in de vloeibare fase vlot verlopende reacties uit de organische chemie hebben in de dampfase in het geheel niet plaats (indien wij tenminste reacties aan de wand van het vat uitsluiten). Dit is, bijvoorbeeld, bekend van: de verestering van methanol door azijnzuur, de hydrolyse van aethylacetaat en van benzylchloride, de reactie tussen azijnzuuranhydride en aethanol, de reactie tussen aethyljodide en trimethylamine, terwijl ook aethyleen en chloor of broom in gasvorm, in zuivere droge toestand en in het donker niet reageren. Tenslotte wordt isobutyleen in dampvorm door gasvormig BF_3 niet gepolymeriseerd; in de vloeibare fase geschiedt dit echter bij -100°C nog zeer snel.

Aan al die reacties schrijven wij tegenwoordig een ionen- of althans een krypto-ionen mechanisme toe. De bedoeling van deze term werd door Prof. Oosterhoff toegelicht.

Wij hebben hierin nu wel geen bewijs, maar toch wel een heel sterk argument voor de juistheid van die ionen-mechanismen. Zou men niet aan de ionen-hypothese geloof schenken, dan zou men voor het niet verlopen van de reacties in de gasfase een andere verklaring moeten geven.

Prof. Oosterhoff is dan ook zijn voordracht begonnen met te wijzen op de belangrijke rol van het oplosmiddel en te onderstrepen, dat reacties waarvoor men een ionenmechanisme vermoedt altijd bevorderd worden door oplosmiddelen waarvan te verwachten is, dat ze de ionisatie bevorderen (door hoge solvatatie-energie en/of hoge diëlectrische constante).

Uit de reeds genoemde interessante tabel bleek verder, dat er in de zoveel lagere ionisatie-energie geldende voor de vloeibare fase, nog velerlei door de constitutie van de verbinding bepaalde gradaties zijn. Bij methyl- en aethylchloride lag die energie nog zeer hoog (boven 60 kcal), om dan bij de secundaire en tertiaire chloriden af te dalen tot 30 en 20 kcal. En hier komen we in de orde van grootte van de activeringsenergieën van reacties, die bij normale temperatuur al met redelijke snelheid verlopen. Verwacht kan dus worden, dat de concentraties, waarin de ionen van deze verbindingen optreden, in de orde van grootte zullen liggen van de concentraties der tussentoestanden (transition states) van gewone reacties.

In de voordracht van Wepster hebben wij gezien hoe juist in dezelfde richting, van primaire naar tertiaire alkylhalogeniden, de reacties van deze verbindingen steeds duidelijker een ionen-mechanisme gaan vertonen (met andere woorden van een $\text{S}_{\text{N}}2$ naar een $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanisme overstappen). Maar, deze carboniumionen blijven toch zó energierijk, dat ze de rol blijven spelen van tussenproducten, die slechts in zeer kleine concentratie optreden. (Men zegt ook wel eens: maar een korte levensduur hebben). Aan nog lagere ionisatie-energieën komen wij dan toe bij ionen, die door een resonantiemogelijkheid gestabiliseerd zijn, zoals het triphenylmethyl-ion of zelfs al het benzyl-ion. In daartoe geschikte oplosmiddelen als vloeibaar SO_2 en geconcentreerd zwavelzuur gaan deze ionen zelfs in makkelijk aantoonbare concentraties optreden en zich bijvoorbeeld manifesteren door hun kleur, door verhoogd geleidingsvermogen en zelfs door verhoogde vriespunt-daling.

Er is voorts in veel opzichten een duidelijke paralleliteit op te merken tussen de energierijke carbonium-ionen en de vrije radicalen. Bij de laatste vinden wij eveneens een reeks van geleidelijke overgangen tussen, enerzijds de zeer energierijke en reactieve radicalen als methyl en phenyl, wier voorkomen eigenlijk alleen maar indirect is aan te tonen en anderzijds de evident en in duidelijke hoeveelheden (bijv. door paramagnetisme) aantoonbare, door resonantie gestabiliseerde radicalen. Deze analogie met de radicalen treedt trouwens in nog veel andere opzichten eveneens naar voren, waarover straks nog een enkel woord meer.

Voor we verder gaan, is het misschien nuttig ons nog even te realiseren, dat — al zijn we ook overtuigd van het optreden van carboniumionen — niettemin de vraag of deze deeltjes ooit „vrij” voorkomen in de letterlijke zin van het woord, zeker ontkennend moet worden beantwoord. Wij hebben immers altijd te doen met gesolvateerde ionen, gebonden aan andere moleculen, met energieën, die in de orde van grootte van 60–80 kcal liggen, dat is in de orde van grootte van de energie van een koolstof-koolstof binding! (Weliswaar is deze energie verdeeld over meer bindingen met meer oplosmiddel-moleculen, maar we kunnen blijven spreken van stevige bindingen.)

Dit kunnen wij niet uit het oog verliezen, en het heeft ook consequenties. De vraag, die in dit symposium meermalen naar voren gekomen is, of de ionen in bepaalde gevallen inderdaad even vrij komen, ofwel met elkaar verbonden blijven in een transition state, moeten wij dus vertalen met de vraag of de gesolvateerde ion-complexen al dan niet uit de transition state loskomen. En de transition state zelf zal dan ook wel op een of andere wijze gesolvateerd moeten worden gedacht, zoals Dr. Wepster ook naar voren gebracht heeft.

Maken wij een vrije-energie diagram van het primaire proces van een $\text{S}_{\text{N}}1$ reactie (bijv. de solvolysen van benzhydrylchloride), dan zou dit eruit kunnen zien als fig. 1A. Het eindproduct bestaat uit ionen,

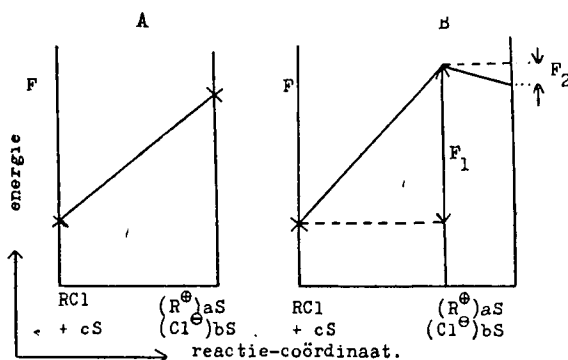


Fig. 1. Energie diagrammen.

sterk gebonden aan solvens-moleculen (S) en dit oplosmiddel moet dus aan de reactie deelnemen in een soort polymoleculaire reactie, die wij echter nog slecht overzien. Bij de solvolysen van benzhydrylchloride in alcohol ontstaat, ongeacht zure of alkalische reactie van het medium, steeds met dezelfde snelheid de benzhydraethylether. Kleine hoeveelheden water hebben echter een zeer grote invloed op de reactiesnelheid. Dergelijke specifieke invloeden van het oplosmiddel zullen wel met het bovengenoemde samenhangen, hoewel het een vraagpunt

blijft, waarom het water wel deelneemt aan de solvatie, maar niet met de gevormde ionen reageert (er ontstaat geen benzhydrol).

Alternatief kan men zich voorstellen dat het energie-diagram zou moeten zijn als in fig. 1B met een „transition state” tussen het ongedissocieerde uitgangspunt en de gesolvateerde ionen. In dit geval kan men een normaal dissociatie-evenwicht $\text{RCl} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{Cl}^-$ opschrijven met een evenwichtsconstante bepaald door het verschil der energieën F_2 en F_1 ($\text{RT} \ln K = F_2 - F_1$) en krijgt de concentratie der ionen een direct overzichtelijke betekenis, terwijl men in geval I daarop de wat moeilijkere beschouwingen zou moeten toepassen, die men met de transition state pleegt te verbinden. Of geval II optreedt is in principe experimenteel verifieerbaar door de activeringsenergie F_1 uit de afhankelijkheid van de temperatuur te bepalen en te vergelijken met de berekende dissociatie-energie uit een tabel als door Prof. Oosterhoff vermeld. De voorhanden gegevens hierover zijn echter nog niet nauwkeurig genoeg om een beslissing te kunnen nemen.

Krypto-ionen reacties zouden dichter bij geval A dan bij geval B kunnen staan. De eindtoestand kan dan identiek zijn met de transition state. Prof. Kettlelaar heeft in de discussie met nadruk gewezen op de mogelijkheid van een „transition state met ionogene configuratie, die niet in gedissocieerde ionen overgaat, doch direct verder reageert” (door omzetting met oplosmiddel), of, zoals Hammett het uitdrukt: „electronenverschuivingen behorende bij de ionisatie vinden plaats, maar de dissociatie, de scheiding der ionen, niet. In geval B daarentegen worden de „vrije” ionen zelf tot tussenproduct.

Wij moeten hier ook denken aan de voorbeelden, die zijn genoemd van $\text{S}_{\text{N}}1$ reacties waarbij geen verandering van optische configuratie en andere racemisatie optreedt, voorts aan meer en minder ingrijpende structuurveranderingen bij reacties die over carbonium-ionen verlopen.

Gaat mechanisme B op, dan moet toevoeging van chloor-ionen het dissociatie-evenwicht verschuiven en de reactiesnelheid beïnvloeden. Volgens Hammett wordt dit effect niet altijd gevonden; van Dr. Wepster hoorden we in de discussie dat het soms wel wordt gevonden. In geval A, waar geen werkelijke dissociatie wordt verondersteld, is er ook geen dissociatie-evenwicht en zal de toevoeging van tegen-ionen de reactiesnelheid evenmin behoeven te beïnvloeden als de reactieproducten van een aflopende monomoleculaire reactie invloed hebben op de snelheid van die reactie. Hier liggen aanknopingspunten voor verder onderzoek.

Dr. Wepster heeft uiteengezet, hoe men de twee reactie-types $\text{S}_{\text{N}}1$ en $\text{S}_{\text{N}}2$ met behulp van kinetisch onderzoek kan onderscheiden en tot welke geheel verschillende stereochemische consequenties ze leiden; racemisering als het ion vrijkomt (in bijzondere gevallen ook wel eens behoud van configuratie) en inversie van configuratie (Waldense-omkering) als zuivere $\text{S}_{\text{N}}2$ substitutie optreedt.

Hoe belangrijk en vruchtbaar deze gezichtspunten geworden zijn als richtlijnen voor het begrijpen en classificeren van het vroeger dikwijls zo verwarrend en mysterieus aandoende feitenmateriaal over de stereochemie van de substitutie aan asymmetrische C-atomen, zal ons allen zijn opgevallen. Het zou moeilijk, zo niet onmogelijk zijn om de verschijnselen anders te verklaren dan zoals dit nu geschiedt.

De heer Wepster heeft ons verder laten zien, dat men ook op het gebied van de aromatische substitutie tot een bevredigende verklaring van een aantal feiten kan komen door ionen-reacties, w.o. ook reacties via carbonium-ion, te veronderstellen. Het is overigens hier nog niet alles goud wat er blinkt en er blijven nog vele vragen ter beantwoording over.

Trachten we verder de „highlights” van dit symposium te volgen, dan komen wij aan de onbepaaldheid van de structuur van de carbonium-ionen, die vooral zo duidelijk naar voren is gekomen uit de voordrachten van Sixma, de Jonge en Rijnders. Zodra een carbonium-ion vrijkomt (en waarschijnlijk zelfs al als het in een transition state als krypto-ion gaat optreden) moeten wij bedacht zijn op configuratieveranderingen. Dit blijkt dan de basis te zijn voor veel gevallen, die thuisbehoren onder de historische benamingen „intramoleculaire 1,2-omleggingen” en „isomerisaties”.

Als een hoofdlijn zien wij daarbij dan de regel, die al reeds uit meergenoemde tabel, vertoond door Prof. Oosterhoff, was af te lezen, nl. dat de stabiliteit van carbonium-ionen toeneemt in de richting primair, secundair, tertiair.

Hetgeen uit het onderzoek met de massaspectrometer bekend is over de brokstukken, waarin grotere carbonium-ionen in de gasfase uiteenvallen is hiermede in overeenstemming. Een afzonderlijke voordracht hierover zou zeker ook in het kader van dit symposium gepast hebben.

Met behulp van deze regel worden vele waargenomen omleggingen duidelijk. Dat er op het gebied van de intramoleculaire omleggingen bij carbonium-ionen overigens nog heel wat meer te koop is, heeft Dr. Sixma wel duidelijk laten uitkomen.

Hij heeft eerst de 1,2-verhuizing van groepen besproken, die in verband worden gebracht met een carbonium-ion als tussentoestand en daarna ook een groot aantal overeenkomstige gevallen van 1,2-verhuizingen, waarbij géén geladen tussenvormen behoeven te worden aangenomen. Het is opvallend, dat bij deze laatste (als de reacties van Hofmann, Curtius, Schmidt, Lossen en Beckmann) de optische configuratie van de verhuizende groep ongeschonden blijft en hieruit dus blijkt, dat deze nooit geheel vrijkomt van de rest van het molecuul.

Dr. Sixma meent, dat dit dan bij de carbonium-ionverhuizingen in de regel óók wel het geval zal zijn, hoewel overeenkomstige experimentele resultaten met optisch actieve groepen hier ontbreken. Wel zijn er gegevens over de sterische configuratie van het C-atoom waarheen de verhuizende groep zich begeeft en werd een geval van inversie aan dat C-atoom beschreven, hetgeen dus wijst op een intramoleculaire $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie. Gevallen van die aard leiden dan verder tot de hypothese van bijzondere positieve ionen met een driering-structuur als tussenvorm.

Dit ligt ook geheel in de lijn van de driering-structuren, die men als tussenproducten heeft verondersteld om gewone $\text{S}_{\text{N}}1$ -reacties te verklaren, waarbij niet de verwachte racemisatie optrad, maar die met behoud van configuratie verlopen en die tot een soort van gecamoufleerde $\text{S}_{\text{N}}2$ -reacties worden (waarbij 2 maal inversie en dus behoud van configuratie optreedt).

Dr. Sixma bracht voorzichtig de termen „klassieke” en „cyclische” carbonium-ionen naar voren, en liet daarmede uitkomen, dat wij er dikwijls nog niet zijn door een van een plus-teken voorzien tussenproduct

aan te nemen en dat er zeker nog verdergaande differentiaties gemaakt moeten worden. Hij heeft er dan ook de nadruk op gelegd, dat onze theoretische kennis van de structuur van carbonium-ionen nog veel te wensen overlaat.

Dit zal ons misschien nog sterker bewust geworden zijn na de voordracht van Dr. *Rijnders*, die over het optreden van carbonium-ionen bij de isomerisatie, polymerisatie, alkylering etc. van koolwaterstoffen gesproken heeft. Wij werden daarbij o.a. bekend gemaakt met de bijzonder frappante waarnemingen van *Beeck* over de isomerisatie van met primair C^{13} gemerkt n-butaan met een *Friedel-Crafts* katalysator, waarbij de vorming van alle isomeren in de verhouding van hun statistische gewichten werd geconstateerd.

Dit zou er op wijzen, dat men in het carbonium-ion, dat hier intermediair optreedt, een soort opeenhoping van atomen moet zien, waarin niet ieder atoom meer een vaste plaats heeft. Pas als het zich in de ene of andere vorm weer stabiliseert komt een vaste configuratie terug.

De vraag zal zijn opgekomen, of wij in dit geval van *Beeck* nu met een „klassiek carbonium-ion” te doen hebben of met nog weer een andere toestand. Een dusdanige chaos binnen het ion als hier schijnt op te treden, kan men toch bij de door *Sixma* zo zorgvuldig gediscussieerde 1,2-omleggingen en bij verschillende andere carbonium-ion reacties, die werden besproken, weer in het geheel niet gebruiken.

Wij worden ook hier weer teruggevoerd naar de eerder opgeworpen vraag naar het al dan niet identiek zijn van carbonium-ionen en transition states, meer algemeen naar de vraag of er niet nog velerlei gradaties bestaan in de toestand der veronderstelde ion-achtige tussenstadia.

Een andere vraag, die nog om een antwoord vraagt, is, waarom in het geval van *Beeck* (isomerisatie van n-butaan) de isobutaan-vormen in het eindproduct niet een veel groter dan statistisch gewicht krijgen en wel in verband met de uit vele andere der dezer dagen genoemde feiten zo duidelijk gebleken grotere stabiliteit der tertiaire carbonium-ionen.

De voordracht van Dr. *Rijnders* heeft ons verder doen opmerken, dat ook vele heterogene gasreacties met succes kunnen worden geïnterpreteerd via carbonium-ionen als tussenproducten, welke dan hier niet in de vloeistofphase maar aan het oppervlak van katalysatoren een rol spelen. Het (nog niet goed omschreven) equivalent van de „solvatie” in de vloeistofphase zal hier uiteraard een eigen karakter vertonen en in zoverre zouden wij ons ook weer niet behoeven te verwonderen, indien ook andere verschijnselen, met andere regels verbonden, gaan optreden.

Bij het vele waarop in dit symposium licht is geworpen, werden wij er overigens niet over in twijfel gelaten, dat er talrijke problemen overblijven. Het zou te ver voeren en ook ondoenlijk zijn om daar een samenvatting van te willen geven. Enkele zeer in het oog springende punten willen we echter nog even aanroeren.

Polymerisaties van olefinen onder invloed van ionen werden door Dr. *Rijnders* besproken. Deze zijn manifestaties van typische kettingreacties, zoals men die ook bij radicaalreacties kent. Maar ook buiten de eigenlijke polymerisatie-reacties speelden in de voordracht van *Rijnders* kettingreacties in verband met

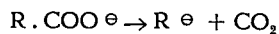
ionen-mechanismen een belangrijke rol. Enerzijds demonstreert dit weer de eerder genoemde analogie tussen de reacties van carbonium-ionen en radicalen, maar anderzijds kunnen wij er ons over verwonderen, dat in geen der andere voordrachten sprake geweest is van kettingreacties volgend op de vorming van ionen. De vraag schijnt gerechtvaardigd, of er bij ionen soms wel en soms geen kettingreacties optreden en zo ja, waarom? Bij radicalen vinden wij toch bijna altijd kettingreacties.

Kettingreacties berusten op het vermogen van bepaalde energierijke deeltjes om hun energie over te dragen op andere moleculen die ze ontmoeten en deze zodoende op hun beurt tot reactieve deeltjes te maken. Transition states zijn eveneens energierijke deeltjes (of complexen) en hun energie ligt in dezelfde orde van grootte als die van radicalen en carbonium-ionen. Men zou willen vragen, waarom de energie van gewone transition states in de regel gedissipeerd wordt en niet gebruikt om andere moleculen te activeren. Wat is het speciale bij radicalen en ionen, dat dit hier wel gebeurt en kan het feit, dat bij de ionen soms wel en soms geen kettingreacties manifest worden ook nog aanleiding zijn tot een differentiatie in „ionen-karakter”?

Tenslotte zouden wij kunnen opmerken, dat in dit symposium de rol, die geïoniseerde deeltjes, met de lading geheel of ten dele aanwezig op een koolstof-atoom, in de organische chemie spelen met de behandeling der positieve (of carbonium)-ionen eigenlijk nog maar éézijdig belicht is.

Een rol van overeenkomstige betekenis toch spelen ook de negatieve antipoden hiervan, de carbanionen (of carbeniaat-ionen), die ontstaan indien een enkelvoudige binding tussen een koolstof- en een ander atoom zodanig wordt verbroken, dat het elektronenpaar achterblijft bij de koolstof. Over deze negatieve carbanionen zou men een apart symposium kunnen houden. Ook hier is er een gamma van meer en minder manifest ionen-karakter. Dat het ook hier niet bij krypto-ionen reacties blijft, wordt o.a. gedemonstreerd door de typische anionische-kettingpolymerisaties, welke bekend zijn, als ook door het optreden van mesomere carbanionen, wier aanwezigheid in oplossing o.a. door hun diepe kleur merkbaar wordt. Ook bij andere organometaal-verbindingen (alkalimetaal-alkylen en -arylen en Grignardse verbindingen) zijn carbanionen een realiteit.

Van intramoleculaire omleggingen volgende op de vorming van carbanionen is bij mijn weten zeer weinig bekend. Bij de decarboxylatie van carboxylaationen (die tevens voorbeelden van de overigens zeldzame S_E1 -reacties opleveren):



zijn enkele gevallen van omlegging bij heterocyclische carbonzuren bekend geworden¹⁾. Indien de onbepaaldheid van structuur bij de carbanionen inderdaad minder uitgesproken zou optreden dan bij de carbonium-ionen, ligt ook hier nog weer een theoretisch probleem.

Het is duidelijk, dat men ionen-mechanismen bij de interpretatie van een groot aantal reacties en omzettingen in de organische chemie niet meer kan missen, maar óók, dat voor een nadere precisering daarvan nog veel werk te doen blijft.

¹⁾ Brown, B. R., Quart. Revs. 5, 131 (1951).

612.124

Prof. Dr. med. *Ferdinand Wuhrmann*, Medizinischer Chefarzt, Kantonsspital Winterthur (Zürich), Dozent für innere Medizin an der Universität Zürich, und Dr. Ing. Chem. *Charlie Wunderly*, Wissenschaftlicher Oberassistent der Medizinischen Universitätsklinik Zürich, *Die Bluteiweisskörper des Menschen*, Untersuchungsmethoden und deren klinisch-praktische Bedeutung. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Benno Schwabe & Co. Verlag, Basel, 1952, 17 × 24 cm, 387 blz., 145 figuren en 4 platen in kleurendruk, geb. SF. 42.—.

Dit boek bevat de volgende hoofdstukken:

1. Chemie der Plasmaproteine (blz. 13—57).
2. Eiweissreaktionen (blz. 58—68).
3. Untersuchungsmethoden (blz. 69—122).
4. Klinisch-chemische Methoden (blz. 123—139).
5. Die klinische Bedeutung der Plasmaproteine (blz. 140—266).
6. Klinik der Dysproteinämien und Paraproteinämien (blz. 267—347).
7. Zur Entstehung und Bildung der Bluteiweisskörper (blz. 348—356).

De eerste vier hoofdstukken geven de theoretische en methodische grondslagen van de behandelde stof. Een zekere oppervlakkigheid kon hier, gegeven de beperkte omvang van de hoofdstukken, nauwelijks worden vermeden. Zo worden bijv. in hoofdstuk 3 behandeld: uitzouten, electrophorese (waarbij ook papier electrophorese), papier-chromatografie, onderzoek met de ultracentrifuge, spectrofotometrie en meting van het bindend vermogen van plasmaeiwitten. Het spreekt vanzelf, dat van een dergelijke uitgebreide materie in 53 blz. slechts de allereerste beginselen konden worden aangegeven.

Zelfs vindt men hier en daar enkele onjuistheden: de kolloïd osmotische druk is beslist geen maat voor de hydrophiele eigenschappen (blz. 52); de behandeling, van de dipoolkrachten (blz. 117) is misleidend en ten dele onjuist; de troebeling met Cd-reagens (blz. 133) ontstaat zeker niet in de eerste plaats tengevolge van de SO_4 -ionen; fig. 12 (blz. 88) is onvoldoende toegelicht.

Voor een dieper gaand inzicht is men aangewezen op de geciteerde oorspronkelijke publicaties.

Het klinische gedeelte beslaat het grootste gedeelte van het boek (hoofdstuk 5 en 6). Hierin worden de veranderingen, die de procentuele verhoudingen van de serum eiwitten tengevolge van alle mogelijke ziekten ondergaat, uitvoerig beschreven. Het zou de overzichtelijkheid van de grote hoeveelheid feiten, die hier bijeen zijn gebracht, zeer ten goede zijn gekomen, wanneer de auteurs niet verschillende malen in herhalingen waren vervallen. Zo passeren de methodes, behandeld in de hoofdst. 3 en 4 nogmaals de revue in hoofdst. 5, terwijl in hoofdst. 6 bij de systematische bespreking van de verschillende mogelijke afwijkingen in de verhouding der serum-eiwitten uit de aard der zaak veelal terug gegrepen wordt naar hoofdstuk 5.

Het lijkt waarschijnlijk, dat de bij elk ziektebeeld vermelde uitkomsten van troebelings- en vlokingsreacties in de toekomst grotendeels zullen kunnen vervallen ten gunste van de uitkomsten van de zeer eenvoudig te hanteren papier-electroforese.

Niettegenstaande deze bezwaren is het boek van Wuhrmann & Wunderly zeer leesenswaardig. Een ieder, die zich voor serum-eiwitten interesseert, zal er vele suggesties voor verder onderzoek uit kunnen putten. De

vele literatuur-citaten, een lijst van monografieën en een uitvoerig register verhogen bovendien nog de waarde van het zeer goed uitgevoerde boek.

J. de Wael.

* * *

536

Mark W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill Publishing Company Ltd., London 1951 (British reissue of the third American edition), 465 blz., 15 × 23 cm, geb. 42 s. 6 d.

Er verschijnen de laatste jaren verbijsterend veel thermodynamica-boeken in de Engelse taal. Uw recensent heeft niet uitgezocht hoe groot het totale aantal is, maar alleen reeds van de laatste vier of vijf jaren herinnert hij zich het verschijnen van een veertiental van deze boeken, nl. die van Schrödinger, Glasstone, Klotz, Rossini, Paul, Fitterer, Kubaschewski en Evans, Hougén en Watson, J. M. Smith, Guggenheim, Lumsden, Quill, de Groot, Denbigh. Onder de titels van deze boeken treft men o.a. aan „Chemical Thermodynamics”, „Statistical Thermodynamics”, „Chemical Engineering Thermodynamics”, „Metallurgical Thermochemistry”, „Thermodynamics of Alloys”, „Thermodynamics for Chemists”, „Thermodynamics of Irreversible Processes”, „Thermodynamics of the Steady State”. Op het boek van Guggenheim na, zijn het alle min of meer gespecialiseerde werken, waarvan elk zijn eigen charmes (en een enkele zijn eigen gebreken) heeft.

Wie een eerste kennismaking met de thermodynamica zoekt, doet verstandig zijn keuze op een boek van algemene aard te laten vallen. Het zal hem (haar) dan moeilijk vallen om een prettiger en duidelijker boek te vinden dan het hier te bespreken werk van Zemansky, waarvan reeds in 1937 de eerste druk verscheen. De schrijver behandelt de thermodynamische aspecten van een chemisch systeem, een elastisch gespannen draad, een oppervlakte-laag, een electrisch systeem en een magnetisch systeem steeds naast elkaar. De lezer realiseert zich daardoor voortdurend, dat er slechts één thermodynamica is en hij ontdekt tot zijn vreugde, dat de hoofdwetten op zeer uiteenlopende processen kunnen worden toegepast.

Ook het boek van Guggenheim („Thermodynamics”) is zeer algemeen en zelfs breder van opzet dan dat van Zemansky, waardoor het voor thermodynamisch-geschoolden van bijzondere waarde is. Als studieboek is „Guggenheim” echter niet aan te bevelen; het is daarvoor te zwaar verteerbaar en het werkt op beginnelingen dan ook duidelijk afstotend. Zemansky daarentegen bewijst, dat ook een door velen als „saai” beschouwd vak, op een boeiende wijze kan worden behandeld. Dat hij de thermodynamica gecombineerd heeft met de grondslagen van de warmteleer in engere zin (calorimetrie, warmtegeleiding, enz.) komt aan de leesbaarheid van zijn boek slechts ten goede.

Aan een enkel voorbeeld zij gedemonstreerd op welke wijze de schrijver zijn tekst weet te verlevendigen. Als hij in het hoofdstuk over warmtetransport de laminaire en turbulente stromingen heeft behandeld, merkt hij op: „The ascending smoke of a cigarette burning in the still air of a room illustrates both types of flow. Near the cigarette the smoke rises in a straight, unbroken line. This is laminar flow. A foot or more above the cigarette the smoke stream breaks up into a disordered series of eddies which are characteristic of turbulent flow” (blz. 92). Natuurlijk doen dergelijke opmerkingen aan de wetenschappelijke waarde van een boek niets toe of af, maar zij kunnen er veel toe bijdragen om een boek prettig leesbaar te maken, dat anders misschien vermoedend zou zijn. Bovendien worden dergelijke beelden door de lezer onthouden. (Het

woord „foot” in het bovenstaande behoeft niemand af te schrikken, want de schrijver maakt overigens steeds gebruik van c.g.s.-eenheden).

Behalve door het inlassen van opmerkingen als de hierboven geciteerde, maakt de schrijver zijn boek gemakkelijk leesbaar door de betekenis van de formules steeds aan getallen-voorbeelden toe te lichten. De lezer kan zich dan nog zelf oefenen door de talrijke vraagstukken achter elk hoofdstuk op te lossen. Een groot voordeel is, dat de antwoorden op deze vraagstukken achter in het boek te vinden zijn, zodat de lezer niet in het ongewisse blijft over zijn eigen vorderingen.

Het is prettig door het hele boek te kunnen constateren, dat de exactheid niet onder de duidelijkheid heeft geleden. Om ook dit aan een enkel, simpel voorbeeld te demonstreren, vermelden wij de wijze, waarop de schrijver op blz. 28—29, differentieële grootheden dP , dV , enz. invoert. „Every infinitesimal in thermodynamics must satisfy the requirement that it represents a change in a quantity which is small with respect to the quantity itself and large in comparison with the effect produced by the behavior of a few molecules. The reason for this is that thermodynamic coordinates such as volume, pressure, and temperature have no meaning when applied to a few molecules”. Deze twee zinnen bevatten voor deskundigen niets nieuws, maar zij zijn typerend voor de ernst, waarmee de schrijver zijn stof behandelt.

In de eerste helft van het boek worden in elf hoofdstukken (225 blz.) de grondslagen, in de tweede helft in acht hoofdstukken (eveneens 225 blz.) de toepassingen van de thermodynamica besproken. De titels van deze laatste acht hoofdstukken luiden: „The steam engine and the refrigerator”, „Applications of thermodynamics to pure substances”, „Applications of thermodynamics to special systems”, „Change of phase”, „The physics of very low temperatures”, „Chemical thermodynamics”, „Ideal gas reactions”, „Heterogeneous systems”.

Men vindt in dit tweede deel van het boek ook toepassingen van de thermodynamica op de straling van een zwart lichaam, op een dielectricum in een condensator, op het piezoëlectrische effect, op een thermokoppel en op een paramagnetische stof.

Verschillende voor chemici belangrijke onderwerpen — oplossingen van zwakke en sterke electrolyten, electrochemie, e.a. — blijven in het boek buiten beschouwing. Met de bestudering van „Zemansky” is de chemicus dus nog niet klaar. Na een grondige bestudering van het boek en na het uitwerken van de vraagstukken, is de lezer echter reeds zo vertrouwd geraakt met de thermodynamica, dat toepassingen op andere dan de behandelde gebieden, hem weinig moeilijkheden zullen opleveren.

J. D. Fast.

* * *

541

S. W. Benson, *Chemical Calculations* (An Introduction to the Use of Mathematics in Chemistry). J. Wiley & Sons Inc., New York; Chapman & Hall, Ltd., London; 1952, 15 × 23 cm, XI + 217 pp., ill., geb. \$ 2.95.

Het uitspreken van een oordeel over een vraagstukkenboek, geschreven ten dienste van het onderwijs in de scheikunde in de Verenigde Staten, is een moeilijke opgave, omdat met een dergelijke uitgave ten dele andere doeleinden worden nagestreefd dan hier te lande. De leerstof is in het boek over 17 hoofdstukken verdeeld. In elk daarvan wordt eerst een theoretische inleiding gegeven, waar nodig toegelicht met volledig uitgewerkte opgaven en tabellen, terwijl daarna een aantal vraagstukken opgenomen zijn (waarvan de antwoorden zich aan het einde van het boek bevinden) en ook vaak nog een samenvatting van het behandelde gegeven wordt. De ondertitel van het boek geeft de opzet aan. De verschillende begrippen, wetten en definities worden, na bespreking, zoveel moge-

lijk vastgelegd in de vorm van algebraïsche vergelijkingen, waarna de verschillende eenheden volgen en veel aandacht besteed wordt aan het werken daarmee, waarbij in het bijzonder gelet wordt op de dimensies der grootheden. Bij de keuze der eenheden is het metrische systeem gevolgd, waardoor het boek aan algemene bruikbaarheid gewonnen heeft. Tal van onderwerpen, waarvan men bij het scheikunde-onderwijs hier te lande aanneemt, dat zij voldoende bekend zijn (ten rechte of ten onrechte is natuurlijk een kwestie buiten het bestek van deze bespreking), worden hier wel behandeld. Wij noemen als voorbeelden: begrippen als evenredig en omgekeerd evenredig, het rekenen met machten met positieve en negatieve exponenten, het werken met logaritmen en verder onderwerpen als het soortelijk gewicht, het herleiden van temperaturen, de soortelijke warmte, de gaswetten, het opstellen van reactievergelijkingen. Aan de gewone stoichiometrische vraagstukken en aan titratie wordt weinig aandacht geschonken, terwijl de eudiometrie en de gasanalyse niet besproken worden. Des te meer nadruk wordt echter gelegd op enkele fysisch-chemische onderwerpen. Meer dan de helft van het boek is gewijd aan een bespreking van de chemie van de oplossingen, waarbij in het bijzonder tal van onderwerpen uit de ionentheorie behandeld en in vraagstukken vastgelegd worden. Vermelding verdienen de vraagstukken over de selectieve praecipitatie van ionen, over hydrolyse en over complexe ionen. Ook de redoxreacties krijgen hun aandeel, terwijl het hoofdstuk „Predicting Redox Reactions” een nuttige aanvulling betekent. Aanmerking zou ondergetekende willen maken op het feit, dat nergens gewerkt wordt met gram-atomen (maar uitsluitend met „moles”), dat in tal van gevallen volumina met cc in plaats van ml aangegeven worden (terwijl daarnaast steeds met liters gerekend wordt), dat het s.g. van kwik bij $0^\circ = 13,55$ zou zijn en dat het begrip oplosbaarheidsproduct afgeleid wordt op grond van het evenwicht in een verzadigde oplossing van NaCl met het vaste zout op de bodem. De wat eenzijdige samenstelling van het boek, waarin tal van onderwerpen niet behandeld zijn, moet wel aan de beperkte omvang toegeschreven worden. In het hele boek, waarvan de schrijver blijk geeft over een grote ervaring te beschikken, is rekening gehouden met een vorm van onderwijs, waarbij de studerende meer zelfwerkzaam is, dan hier te lande meestal de gewoonte is. In ons land zouden beginnende studenten in de scheikunde, studerende voor het U.T.K.-tentamen fysische chemie en leraren er een nuttig gebruik van kunnen maken. De verzorging van het boek is uitstekend, de prijs redelijk.

C. J. H. M. van Zee.

* * *

661.185

W. Kopaczewski, *Les Détersifs. Bases expérimentales*. Masson & Cie., 120, Boulevard Saint-Germain, Paris — VIe, 1952, 210 pag., 27 fig., CXXXVIII tabellen, 16,5 × 25 cm, prijs niet vermeld.

In zijn voorwoord wijst de schrijver, die kolloïd-chemicus is en een respectabele rij van publicaties op dit gebied op zijn naam heeft staan, terecht op het verrassende verschijnsel, dat de steeds groeiende industrie der synthetische wasmiddelen en textielhulpmiddelen zich te weinig heeft toegelegd op bestudering van de kolloïdale toestand en de vaststelling van de voorwaarden voor een optimale werking dezer stoffen, maar te zeer op de fabricage alleen van steeds weer nieuwe verbindingen, waarvan er vele even snel verdwijnen als zij komen.

Het boek is in 3 delen verdeeld. Het eerste deel behandelt de „ouderwetse”, het tweede de „moderne” wasmiddelen, het derde de waswerking.

In het eerste deel worden achtereenvolgens wasalkaliën, kolloïdale kleisoorten, saponinen, harsen en vetzuren behandeld. (46 p.).

Het tweede deel geeft (in 57 p.) na een inleiding over chemische samenstelling, fabricage en indeling van synthetische wasmiddelen, een beschrijving van de fysische, chemisch-fysische en kolloïdale eigenschappen van deze stoffen.

In de vele tabellen zijn een groot aantal nimmer eerder gepubliceerde gegevens vermeld over oppervlaktespanningen, grensvlakspanningen, viscositeit, bevochtigende werking, schuimvorming, diffusie, dialyse en pH van oplossingen van synthetische wasmiddelen. Deze gegevens zijn zeer belangwekkend om hun veelzijdigheid en omdat men er veel in vindt, dat men elders tevergeefs zal zoeken.

De door de schrijver reeds in 1920 ontwikkelde electro-capillaire methode voor het onderzoek van de chemisch-fysische eigenschappen van wasmiddelen wordt uitvoerig beschreven. Deze methode berust op immersie van gelijke stroken gestandaardiseerd filtreerpapier in oplossingen van het te onderzoeken wasmiddel in water, waaraan al of niet verschillende electrolyten en electro-positieve, amphotere of electro-negatieve kleurstoffen zijn toegevoegd. De stijghoogte, het „kruipen”, van de vloeistof, de kleurstof en de electrolyt bij verschillende concentraties van verschillende wasmiddelen geeft volgens de schrijver de mogelijkheid tot het vaststellen van:

1. de elektrische lading;
2. de hydratatie der micellen;
3. de dispersiteitsgraad der micellen;
4. de schommelingen van de oppervlaktespanningen;
5. de viscositeit;
6. de pH;
7. de rH van de intermicellaire vloeistof;
8. de toelaatbare optimale electrolyt-concentraties.

Recensent heeft geen ervaring met deze methode, die tot nog toe weinig of geen bekendheid heeft verworven. De resultaten lijken te mooi om waar te zijn. Uit de illustraties en de beschrijving van een aantal voorbeelden krijgt men de indruk, dat deze electro-capillaire analyse-methode wel een indruk en een aanwijzing vermag te geven in zeer bepaalde gevallen, maar zeker geen uitsluit. De concentraties waarmede gewerkt wordt liggen vaak buiten het gebied van de praktijk. In elk geval kan de methode zijn nut hebben en is daarom het beproeven waard.

Het derde deel (96 p.) tenslotte behandelt in 6 hoofdstukken de verschillende aspecten van de waswerking resp. grensvlakverschijnselen, bevochtiging, sorptie, stabilisatie, schuimvorming en flotatie. Ook in dit deel illustreert de schrijver zijn opvattingen aan vele resultaten van eigen onderzoek.

Het is alles zeer lezenswaard en zelfs boeiend al doet het toch zonderling aan een „methodiek” aan te treffen, waarbij bijv. in uren en minuten, het verloop van de schuimhoogte in mm wordt aangegeven van 5 cm³ ener 5 % oplossing van een alkylarylsulfonaat in stopflesjes van gelijke diameter, gedurende 1 minuut 180 maal geschud, na toevoeging van 10 „druppels” zwavelzuur, nicotine, enz. Dergelijke experimentele resultaten zijn ten hoogste kwalitatief, hoe interessant zij op zichzelf ook mogen zijn.

Ondanks de bezwaren, die er tegen deze monographie in te brengen zijn, bevat het boek toch veel belangwekkende en oorspronkelijke gegevens. De schrijver heeft het, naar hij in het voorwoord zegt, niet geschreven voor beoefenaren van de organische chemie, maar voor technici en voor „gebruikers”, waaronder dan blijkbaar fabrikanten van synthetische wasmiddelen zijn te verstaan. Of het voor deze categorie veel nut zal hebben is de vraag, omdat de schrijver het meestal aan de lezer overlaat de conclusies uit zijn onderzoekingen te trekken, hetgeen niet eenvoudig en soms gevaarlijk is.

A. J. de Jong.

535.375.5 : 545.821

Der Raman-Effect und seine analytische Anwendung. Von Dr. Walter Otting. Max Planck Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie, Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band V. Mit 33 Abbildungen und 22 Tabellen. Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1952, 161 blz., 14 × 21 cm. DM. 12.60.

Dit handige boekje begint met een beknopte bespreking over de theorie van atoom- en molecuulspectra, infrarood- en Ramanspectra. De grote verdienste ligt in het overzicht van de Ramanspectra van organische stoffen, nl. paraffinen met rechte en vertakte keten, gesubstitueerde paraffinen, olefinen, C = N, N = N en N = O binding, acetylene derivaten, C = N binding, ringsystemen, aromatische ring en aromatische verbindingen met meer, dan één benzolring.

Overzichtelijke tabellen, waarin de belangrijke golflengten vetgedrukt zijn, verhogen de waarde van dit boek.

Een hoofdstuk is gewijd aan de experimentele methodiek, waarin de in gebruik zijnde lichtbronnen en verschillende opstellingen besproken worden; verder een beschrijving van de opname en registrering van Ramanspectra. Voorts nog toepassingen op het gebied van de kwantitatieve en de kwalitatieve analyse. Een literatuurlijst met 99 verwijzingen bevindt zich achterin. Een zakenregister besluit dit uitstekende werkje, dat een ieder, die zich op dit gebied wenst te oriënteren, wordt aanbevolen.

Th. M. Meijer.
546

W. Hückel, Structural Chemistry of Inorganic Compounds. Translated by L. H. Long. Vol II, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1951, blz. 441—1094, 19 × 26 cm, 120 fig., geb. 90 sh.

Met dit tweede deel¹⁾ ligt thans het omvangrijke werk van Hückel volledig in Engelse vertaling voor ons. Dit deel bevat de hoofdstukken VII—XII en vormt de hoofdschotel van de eigenlijke structuurchemie.

Hoofdstuk VII (blz. 441—538) bespreekt de structuur der afzonderlijke moleculen; daarbij wordt speciale aandacht aan de vluchtigheid geschonken.

Hoofdstuk VIII (blz. 539—739) is gewijd aan de kristalchemie, waarbij hoofdzakelijk de binaire verbindingen ter sprake komen. Hierop volgt hoofdstuk IX (blz. 740—810) over silicaten en glas en hoofdstuk X (blz. 811—895) over metalen en legeringen.

Hoofdstuk XI (blz. 896—962) is gewijd aan de chemische reactie in de anorganische chemie; hierbij vraagt men zich herhaaldelijk af wat het besprokene eigenlijk met structuurchemie te maken heeft. Tot slot een korte beschouwing (hoofdstuk XII, blz. 963—975) over research in de chemie, die in hoofdzaak historisch gericht is.

Het boek besluit met drie uitvoerige registers: op auteurs, op onderwerpen en op de behandelde elementen en verbindingen; in het laatste zijn zelfs verwijzingen naar de voetnoten opgenomen.

Overziet men het werk als geheel, dan ontkomt men niet aan een gevoel van onbevredigdheid. Men gevoelt bewondering voor de enorme belezenheid van de schrijver, maar moet vaststellen, dat het hem niet gelukt is de stof op heldere en overzichtelijke wijze weer te geven. Het boek maakt, mede door de ingewikkelde zinsbouw, op vele plaatsen een verwarde indruk. Bovendien heeft de schrijver zich te vaak laten verleiden tot het behandelen van onderwerpen, welke met de structuurchemie slechts zijdelings verband houden; zodoende is, ondanks de omvang van het werk, de eigenlijke structuurchemie nogal eens te kort gekomen.

Druk en uitvoering zijn uitstekend.

W. Scholten.

¹⁾ Deel I zie Chem. Weekblad 47, 195 (1951).

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Nobelprijzen.

De Nobelprijs voor scheikunde is dit jaar toegekend aan twee Britse chemici, Dr. Archer John Porter Martin te Londen en Dr. Richard Laurence Millington Synge te Bucksburn, voor hun werk op het gebied van de chromatografie.

Zilveren jubileum.

Op 29 November a.s. zal de heer A. J. van de Woestijne, vertegenwoordiger van de firma P. Beun & J. de Ronde, 25 jaar aan deze firma verbonden zijn.

Personalia

Op 5 November j.l. is te San-Francisco overleden Dr. A. E. Lacomblé, oud-directeur van de Shell Development Co.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Precisiemetingen van de uitlooptijd van een capillair-viscosimeter” de heer J. Kooy, geboren te Sneek.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot apotheker, mejuffrouw J. J. Haagsma.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer E. E. Havinga.

* * *

Drs. P. J. Frantzen, vroeger wonende te Utrecht, is sinds 1 November 1952 werkzaam als scheikundige bij de Chemische Fabriek L. van der Grinten te Venlo.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744,
postrekening 7680).

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 13 September 1952 onder 277 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als buitengewoon lid van de Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

- 66: Faasen (N. J.), tech. stud., Voorburg (Z.H.), Gr. v. Prinstererlaan 18; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. P. M. Heertjes en Ir. H. Talsma, beiden te Delft.
- 67: Henning (G. J.), chem. cand., Amsterdam-W., Nassaukade 28 huis; voorgesteld door Drs. A. P. Jansen en Dr. A. C. van der Linden, beiden te Haarlem.
- 68: Leeuwen (Ir. J. van), Delft, Delfgauwseweg 201; voorgesteld door Ir. J. Heyboer te Delft en Ir. F. W. R. Wijbrans te ’s-Gravenhage.
- 69: Mulder (C.), chem. stud., Utrecht, L. v. Minsweerd 14 bis; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Dr. W. A. J. Borg te Utrecht.
- 70: Dommelen (Mej. A. van), pharm. stud., Woerden, Linshoterweg 1;
- 71: Fruytier (J. F. A.), pharm. stud., Utrecht, Fred. Hendrikstraat 62;
- 72: Godin (S.), pharm. stud., Utrecht, Weerdsingel O.Z. 82 bis; allen voorgesteld door Prof. Dr. J. A. C. van Pinxteren en Dr. Ir. C. J. de Wolff, beiden te Utrecht.
- 73: Habraken (Mej. C. L.), chem. stud., Leiden, Rapenburg 122; voorgesteld door Prof. Dr. E. Havinga en Dr. C. Koningsberger, beiden te Leiden.
- 74: Brongers (J. A.), chem. stud., ’s-Gravenhage, de Bruynestraat 17;

- 75: Klebe (K. J.), chem. stud., Leiden, J. v. Goyenkade 13;
- 76: Kronenberg (M. E.), chem. stud., Leiden, Nieuwe Rijn 46;
- 77: Meurs (C. A.), chem. stud., Rotterdam, Statenweg 125;
- 78: Wessels (E. C.), chem. stud., Leiden, Nieuwe Rijn 46;
- 79: Wiarda (K. S.), chem. stud., Leiden, Timorstraat 42;
- 80: Woerden (H. F. van), chem. stud., Leiden, J. v. Goyenkade 1; allen voorgesteld door Dr. C. Koningsberger en Drs. A. Kraaijeveld, beiden te Leiden.
- 81: Verbrugge (E.), chem. cand., Leiden, J. v. Goyenkade 13; voorgesteld door Dr. C. Koningsberger en Drs. S. J. Roorda, beiden te Leiden.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1952.

- Blz. 33: Biekart (Ir. H. J. B.), Geleen, Greatheidelaan 1c.
„ 34: Bock (Drs. E. J. de), Graz, Oostenrijk, Geidorfgürtel 16.
„ „: Bockel (Ir. O. van), ’s-Gravenhage, de Moucheronstraat 101.
„ 39: Brück (Dr. Ing. O.), Delft, Oostplantsoen 39.
„ 41: Burck (Ir. J. W. J.), Noranda, Quebec, Canada, Noranda Staff House, 7th Street.
„ 53: Frantzen (Drs. P. J.), Venlo, Stalbergweg 124.
„ 72: Kampschmidt (Dr. L. W. F.), Kerenheide, post Geleen, Gem. Beek, Greatheidelaan 2.
„ 73: Kapel (L.), cand. scheik. ing., Voorburg (Z.H.), L. van Oostenburg 9.
„ 74: Kips (Ir. Ch. J.), Pretoria, Z.Afr., c.o. S.A. Bureau of Standards, Private Bag 191.
„ 87: Maas (Mej. N. J.), chem. stud., Leiden, Plantsoen 13.
„ 98: Perdok (Dr. W. G.), Groningen, J. C. Kapteynlaan 31 B.
„ 118: Tenhaeff (L.), chem. cand., ’s-Gravenhage, (Schev.), Helmstraat 12.
„ 135: Zabel (Drs. J. B.), Amsterdam-Z., Beethovenstraat 55.

Secties

Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie.

(Sectie van de Nederlandse Chemische Vereniging).

Voorlopige mededeling.

Ter gelegenheid van haar eerste lustrum zal de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie op Zaterdag 29 November een bijeenkomst organiseren, waarvoor o.a. een symposium over *Papier-electrophorese* op het programma staat. Als buitenlandse spreker is uitgenodigd Prof. M. Macheboeuf, Professeur à la Faculté des Sciences et Chef de Service à l’Institut Pasteur de Paris.

Het volledige programma zal binnenkort worden bekend gemaakt.

Chemische Kringen

Apeldoornse Chemische Kring. Het bestuur van de Kring is voor 1952—1953 als volgt samengesteld:

Dr. P. H. E. Tatje, voorzitter.
Drs. E. J. Harmsen, vice-voorzitter.
Mevrouw Dra. J. G. H. de Maar-Nijssen, secretaresse.
Ir. M. van Albada, penningmeester.
Ap. L. M. Kuyvenhoven, 2de secretaris.

Bijeenkomst op Maandag 17 November om 20 uur in de Kon. H.B.S., Molleruslaan. Dr. G. J. Schuringa, ’s-Gravenhage, scheikundige bij het Vezelinstituut T.N.O., spreekt over *Synthetische vezels*.

* * *

Arnhemse Chemische Kring. Vergadering op Vrijdag 28 November in het Gebouw van de Volksuniversiteit, Rijnstraat 42, Arnhem. Aanvang ’s avonds 8 uur. Dr. Joh. Booy (Valeriuskliniek, Amsterdam), zal spreken over *De correlatie tussen biochemische processen en psychische verschijnselen*.

* * *

Utrechtse Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 27 November 1952 des avonds om 8 uur in Hotel „Noord-Brabant”, Vreeburg te Utrecht.

Dr. M. Tausk, directeur der N.V. Organon, zal spreken over *Recente ontwikkelingen op het gebied van de bijnierschors-hormonen*.

Mededelingen van verschillende aard

Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde.

De jaarlijkse Algemene ledenvergadering van het Genootschap zal worden gehouden op Woensdag 26 November a.s. te 4 uur in het Universiteitsgebouw, Oudemanshuispoort te Amsterdam.

De voordracht zal worden gehouden door Prof. Dr. P. Govaerts uit Brussel en is getiteld: „*Rôle de la rénine dans l'hypertension rénale expérimentale*”.

The International Association for the Exchange of Students for Technical Experience.

Verschenen is het vijfde jaarverslag van The International Association for the Exchange of Students for Technical Experience, de organisatie die zich bezig houdt met het uitwisselen van technische studenten voor praktisch werk.

Het aantal deelnemende landen is sedert verleden jaar met 1 vermeerderd (Joegoslavië) en bedraagt thans 17. Het totaal aantal uitgewisselde studenten steeg met 1060 tot 3493. Wat het aantal uitgezonden studenten betreft stond Nederland met 353 op de 3de plaats onder Duitsland en Engeland en wat het aantal ontvangen buitenlandse studenten betreft met 240 op de 5de plaats. Het aantal Nederlandse bedrijven en overheidsdiensten, dat medewerking verleende, steeg met 28 tot 92.

De European Brewery Convention heeft medewerking toegezegd, zodat verwacht kan worden dat in 1953 een groot aantal bierbrouwerijen gelegenheid tot praktisch werk zal geven.

De studenten moeten hun reis zelf betalen, maar krijgen van hun werkgever een vergoeding voor verblijfskosten, welke in Nederland gemiddeld circa f 40.— per week bedroeg. In totaal is aan de studenten een bedrag van f 1 721 000.— uitbetaald, waarvan door de Nederlandse industrie en overheidsdiensten circa f 76 000.—. In Nederland zijn de studenten vrijgesteld van het betalen van loonbelasting, hetgeen ook in verschillende andere deelnemende landen het geval is. Enige vervoersmaatschappijen (helaas nog niet in Delftse student tenminste één keer de gelegenheid krijgt, in het buitenland praktisch te werken. Het Comité hoopt dan ook, dat nog vele industrieën en overheidsbedrijven bereid zullen zijn, in het belang van de ingenieursopleiding aan dit streven mede te werken door het beschikbaar stellen van een of meer plaatsen voor een buitenlandse student.

Het verslag bevat tabellen over de aantallen uitgewisselde studenten, ingedeeld naar de landen en ingedeeld naar de studierichting en voor elk land een opsomming van de bedrijven en overheidsdiensten, welke medewerking hebben verleend, alsmede van de universiteiten en hogescholen, welke daarbij betrokken waren.

Hoewel in principe de uitwisseling op basis van reciprociteit geschiedt, blijkt uit de tabel op blz. 4 dat enkele landen meer studenten kunnen opnemen dan uitzenden.

Het streven van het Nederlandse Comité is, het aantal in Nederland beschikbare plaatsen tot een zodanige hoogte op te voeren, dat daartegenover iedere Delftse student tenminste één keer de gelegenheid krijgt, in het buitenland praktisch te werken. Het Comité hoopt dan ook, dat nog vele industrieën en overheidsbedrijven bereid zullen zijn, in het belang van de ingenieursopleiding aan dit streven mede te werken door het beschikbaar stellen van een of meer plaatsen voor een buitenlandse student.

Contactgroep Opvoering Productiviteit.

Utzending van een Europees team naar U.S.A. ter bestudering van het vraagstuk der Materiaalbescherming in de chemische industrie.

De Mutual Security Agency (U.S.A.) te Washington heeft aan het „Chemical Products Committee” van de O.E.E.C. (Organisation European Economic Coöperation) het voorstel gedaan om een inter-Europese missie naar de Verenigde Staten te zenden ter bestudering van de praeventieve materiaalbescherming (preventive maintenance) in de chemische industrie. Deze missie dient te worden samengesteld uit deskundigen, werkzaam in het bedrijfsleven op het gebied van het ontwerpen, construeren en instandhouden van installaties en/of werkzaam bij onderzoeksinstituten ten dienste der chemische industrie, hierbij inbegrepen de oliebedrijven. De bedoeling is, dat de missie bepaalde fabrieken en instellingen zal bezoeken, terwijl dan na de bezichtiging een bijeenkomst van de deelnemers met de deskundigen der bezochte fabriek of instelling zal plaats vinden ter bespreking van de aldaar een rol spelende factoren op het gebied der aantasting (corrosie) en bescherming van materialen.

Het aantal deelnemers aan deze studiegroep zal vermoedelijk

op 25 à 30 worden gesteld. Zij dienen uiteraard een voldoende kennis van de Engelse taal te bezitten. De reis- en verblijfskosten in de Verenigde Staten worden door M.S.A./Washington gedragen, de overtochtskosten naar de V.S. v.v. zijn voor rekening van de deelnemers zelf.

Gegadigden kunnen zich wenden tot de Contactgroep Opvoering Productiviteit, 's-Gravenhage, Raamweg 43, tel. 183015.

Tenslotte volgt hier om een indruk te geven van de vraagstukken, die de missie wellicht in haar studie zou kunnen betrekken, een zeer voorlopige opstelling, die door het Chemical Products Committee nog nader moet worden behandeld.

I. Theoretical Considerations for Study on the Corrosion Mission.

A. Corrosion theory.

The electrical chemical theory; oxydation and films; passivity; crystal orientation.

B. Corrosion in liquid media, the atmosphere and gases.

Ferrous materials; alloys ferrous materials; non-ferrous materials; non-metallic materials and semi metals.

C. High temperature corrosion.

Ferrous materials; alloys of ferrous materials; non-ferrous materials; non-metallic materials and semi metals; refractories.

D. Special types of corrosion.

Marine corrosion.

Hot and cold water systems (including high temperature steam); boiler and condenser corrosion; de-activation and de-aeration of water; galvanic corrosion (galvanic couples, stray currents).

Effects of mechanical factors on corrosion.

Stress corrosion; concentration cell corrosion; fretting corrosion; repeated stress and reversal of stress; cavitation erosion.

E. High temperature resistant and corrosion resistant materials.

F. Corrosion protection.

Metallic coating and plating; inorganic coatings (chemical conversion coatings); organic coatings; paints and varnishes; bituminous and rubber bases coatings; plastics; inhibitors and passivators; cathodic protection.

G. Corrosion testing.

Laboratory tests; field and service tests; statistical methods.

H. Specification development.

II. Activities recommended for visit in corrosion programme.

Onder dit hoofd volgt een opsomming van fabrieken en instellingen, die in aanmerking zouden komen voor een bezoek, waarbij aangegeven welke speciale corrosieproblemen daar bestudeerd zouden kunnen worden.

Wij ontvingen:

(672) Van de Stichting Inspectie Schriftelijk Onderwijs, kwartaalbericht no. 1, van 1 October 1952, waarvan kennisneming vóór dat verbintenissen met instellingen voor schriftelijk onderwijs worden aangegaan, veel teleurstelling kan voorkomen.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereniging.

* Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Normaalblad N 1033 deel I (ruw ijzer, gietijzer etc.).

Glasstone, Theoretical chemistry.

R. Loosjes, pH-meting in suspensies, diss. Utrecht 1942.

Laboratorium droogstoof.

Ter overneming aangeboden:

Inorganic Syntheses, vol. II (ed. W. C. Fernelius), 1946, 293 pp.

Max Le Blanc, Textbook of electrochemistry. 1907, 338 pp., geb.

A. S. Eddington, The nature of the physical world, 1929, 361 pp., geb.
 A. S. Eddington, Stars and atoms, 1927, 127 pp., geb.
 J. H. Jeans, The Universe around us, sec. ed. 1930, 363 pp., geb.
 Scientia, handb. v. wetenschap, kust enz., III (wisk., natuurwetenschap., erfelijkheidsleer en anthropologie), 450 pp., quarto geb.
 Abstracts of papers, 12th International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York, Sept. 10 to 13, World Chemical Conclave.
 3 kg. zuiver kwik.
 Hückel, Theor. Grundl. d. Org. Chemie, 2 dln, 3. Aufl. 1941.
 Karrer, Lehrb. d. org. Chemie, 8. Aufl. 1942.
 Luyken-Bierbrauer, Die Flotation, 1931.
 Microscopio nieuwe, oc. 2 en 4, obj. 3, 7, en 10 met micrometer.
 J. Institute Petroleum, Jan. 1936 — heden (no. 147 t/m 344).
 Bull. soc. chim. France Jan. 1946 — heden, in afl.
 Petroleum Refiner Juni 1946, 25, no. 6 tot 31 (1952), in afl.
 Recueil van 1940 af. in afl.
 Kolloid-Z. Bd. 1—Bd. 79 (April 1937) en Registers, geb. (ontbr. Bd. 22 heft 2, Bd. 78 heft 3; Bd. 1—19 in bijbeh. band).
 Kolloidchemische Beihefte Bd. 1—45, heft 10. (ontbr. Bd. 26 heft 6/7; 8/9 dubbel).
 Recueil 3, no. 1 (2 X); 19, no. 5; 22, no. 2 en 3; 1920—1951 geb. (ontbr. 42, no. 2).
 Chem. Weekblad 1903/04—1951 geb. tot 1941. (ontbr. 1925, no. 1—37; 1926 no. 51; 1934, no. 23).
 Nederland. Tijdschr. Natuurkunde 1951 los.
 Norton, Refractories, 2de druk.
 Ber. d. deut. Keramischen Gesell. 1940 t/m 1943 geb., 1951 los.
 Pharm. Weekblad 1939, 1940 geb.
 Ned. Pharmacopee IV Ed. 1905.
 Nederlandsche Apotheek, 2de druk 1872.
 Chemisch-tech. Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk z. 8 Auflage (von Berl-Lunge) herausgeg. v. J. D'Ans, I, 424 pp. (1939).
 J. Race, Chlorination of water, 1918, 158 pp., geb. (linnen).
 C. Ainsworth Mitchell, Mineral and aerated waters, 1913, 227 pp. geb.
 H. R. Kruyt, Colloids, a textbook (transl. v. Klooster) 1927, 262 pp., geb.
 Ann. Reports of the progress of chemistry for 1944, 314 pp., geb. (1945).
 E. Muller, Elektrochemisches Praktikum, 4. Aufl. 1925, 264 pp., geb.
 Nature Vol. 157—162 (1946—1948) ontbr. 3 nos., 1 reg.
 Luminescence, Discussion held by the Faraday Society 1938.
 G. Darrois, Statistique et applications, 1946. Coll. Colin.
 Annual Reports of the Soc. of Chem. Industry 1930 & 1933.
 M. Laporte, Phénomènes élémentaires de la décharge électrique dans les gaz. 1933.
 R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 1922.
 Annual Reports on the progress of chemistry 1924—1932.
 Vom Wasser, 1927—1929.
 B. G. Escher, Algem. mineralogie en kristallografie 1950.
 W. Herz, Leitfaden d. theor. Chemie 1923.
 W. E. S. Turner, Molecular association 1915.
 The Chemical Society 1841—1941.
 G. Génin, Osmose, dialyse, ultrafiltration 1928.
 G. Lunge, Chem.-tech. Untersuchungsmethoden 1900.
 Intern. Critical Tables of numerical Data, Physics, Chem. and Technology, Vol. I to VII.
 Chem. Weekblad 1947 t/m 1951, geb.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenst men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf nodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien de plaatsing niet meer nodig is.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 45.

N.V. Koninklijke Maatschappij „De Schelde” Scheepswerf en Machinefabriek te Vlissingen, vraagt een Metalloog voor de vervulling van een staffunctie. (Gezocht wordt bij voorkeur een academisch gevormd persoon.)

Groeiende fabriek van chemicaliën voor plantenziektenbestrijding zoekt voor analytisch-, controle- en chemisch laboratoriumwerk een jong academicus (Dr., Drs. of Ir.).

Het Keramisch Instituut T.N.O. te Gouda roept sollicitanten op voor de functie van directeur c.q. hoofd van de Technologische Afdeling.

De firma Tieleman & Dros, Conservenfabrieken te Leiden vraagt voor de leiding van het laboratorium een jonge landbouwkundige ingenieur met interesse voor chemie en bacteriologie.

Op een modern geoutilleerd researchlaboratorium van middelgroot bedrijf in het Noorden des lands kan een academisch gevormd scheikundige of scheikundig ingenieur geplaatst worden voor zelfstandig onderzoek.

Verbetering

In het overzicht van Vochema-exposanten blz. 769, dient in plaats van N.V. v/h Kipp, Delft, gelezen te worden N.V. Instrumentfabriek en -handel v/h P. J. Kipp & Zonen, Delft. Deze in 1830 opgerichte N.V. verkoopt uitsluitend de in haar eigen fabriek vervaardigde instrumenten, waarvan voor chemici de Kipp Vlamfotometer en de Engel colorimeter wel de belangrijkste zijn.

Het kan wellicht dienstig zijn erop te wijzen, dat bovengenoemde N.V. en de N.V. Verenigde Instrumenthandel P. J. Kipp en Zonen, Amsterdam, twee geheel zelfstandige en los van elkaar staande ondernemingen zijn.

In het artikel van H. C. S. Snethlage: Over snelle en tegelijk nauwkeurige vloeistofpipetten in het nummer van 8 November j.l. staat op blz. 836 een storende drukfout. De laatste zin van het naschrift moet luiden:

Bij juiste berekening wordt de overeenstemming tussen berekende en experimenteel bepaalde waarden niet minder goed.

Agenda van vergaderingen

- 15 Nov. Ned. Vereniging voor Biochemie (Amsterdam). Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 846.
- 15 Nov. Nederlandse Natuurk. Vereniging (Leiden). Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma pg. 827.
- 15 en 16 Nov. Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Utrecht). Najaarsvergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 827.
- 17 Nov. Apeldoornse Chemische Kring (Apeldoorn): Dr. G. J. Schuringa, Synthetische vezels. Zie Chem. Weekblad pg. 906.
- 19 Nov. Sectie voor Chem. Technologie en Bedrijfschemie ('s-Gravenhage): Dr. Ir. J. Al, Verlaging van het gehalte aan zouten van grote hoeveelheden water door toepassing van electrodialyse. Zie Chem. Weekblad pg. 846.
- 21 Nov. Amsterdamse Chemische Kring (Amsterdam): Dr. Joh. Booy, Het verband tussen biologische processen en psychische verschijnselen. Zie Chem. Weekblad pg. 827.
- 27 Nov. Haarlemse Chemische Kring (Haarlem): Dr. Ir. P. N. Degens, Sociaal-economische en chemische aspecten van het afvalwatervraagstuk. Zie Chem. Weekblad pg. 847.
- 27 Nov. Utrechtse Chemische Kring (Utrecht): Dr. M. Tausk, Recente ontwikkelingen op het gebied van de bijnierschorschormonen. Zie Chem. Weekblad pg. 906.
- 28 Nov. Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): Dr. Joh. Booy, De correlatie tussen biochemische processen en psychische verschijnselen. Zie Chem. Weekblad pg. 906.
- 29 Nov. Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie. Symposium papier-electrophorese. Voorlopige mededeling, zie Chem. Weekblad pg. 906.
- 12 Dec. Nederlandse Keramische Vereniging ('s-Hertogenbosch). Voorlopige aankondiging van een wetenschappelijke vergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 846.