

4. Schlußfolgerungen

Entscheidend für das Verständnis der Solvationsstruktur gelöster Teilchen ist die Interpretation der anomalen Entropie- und Energieeffekte. Wie schwierig dieses Problem ist, zeigt die Druckabhängigkeit der Entropie des reinen Wassers im Bereich von 20 °C. Bei Druckerhöhung nimmt die Entropie (anfangs auch die Viskosität) ab, obwohl nach allgemeiner Ansicht H-Brücken aufgebrochen werden!

Die mit der Bewegung der Wassermoleküle zusammenhängenden Beobachtungen sowie die Existenz fester

Hydrate scheinen die Hypothese der Strukturvermehrung zum Teil zu stützen, aber die Eigenschaften, die unmittelbar auf die elektronische Struktur des Wassermoleküls zurückgehen, fügen sich dieser Hypothese nicht zwanglos ein. Wenn in der Tat mit dem Lösungsvorgang eine Strukturvermehrung des Wassers verbunden ist, so ist sie jedenfalls anderer Art als die Strukturvermehrung, die beim Abkühlen des reinen Wassers eintritt. Offenbar sind die Wassermoleküle in der Lösung anders gepackt als in reinem Wasser.

Eingegangen am 7. Januar 1969 [A 740]

Verzerrungen des π -Elektronensystems in substituierten Benzolen

Von A. R. Katritzky und R. D. Topsom^{1*}

In diesem Aufsatz wird diskutiert, wie die Substituenten aromatischer Moleküle die Elektronenverteilung – speziell das π -Elektronensystem des substituierten Moleküls – beeinflussen. Als besonders wertvoll erwiesen sich hierfür IR-spektroskopische Untersuchungen. Der Einfluß von d-Orbitalen der Substituenten und die Bedeutung der π -induktiven Effekte werden ebenfalls diskutiert.

1. Einleitung

Schon lange wird versucht, die elektronischen Wechselwirkungen in aromatischen Molekülen aufzuklären. Die genaue Kenntnis des Mechanismus und des Ausmaßes dieser Wechselwirkungen würde es gestatten, zahlreiche physikalische Eigenschaften, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten vorherzusagen und würde helfen, das vorliegende große Zahlenmaterial zu ordnen. Dieser Aufsatz behandelt hauptsächlich die Wirkungen von Substituenten auf das aromatische π -Elektronensystem und geht nur am Rande auf induktive Feldeffekte und induktive Effekte der σ -Bindungen ein. Es wird nicht versucht, die gesamte Literatur zu erfassen, dagegen werden unsere neuen IR-spektroskopischen Methoden besonders herausgestellt [1–3].

Wir diskutieren zunächst den Effekt eines Substituenten auf den Benzolring. (Im allgemeinen sehen wir einen Substituenten als Einheit an, doch sollte man be-

achten, daß bei mehratomigen Substituenten der Haupteinfluß auf das Elektronensystem von Bindungen ausgehen kann, die nicht direkt zum Ring führen.)

2. Substituenteneffekte am Benzolring

In der physikalischen organischen Chemie wurden vor allem aromatische und besonders benzolische Verbindungen herangezogen, um den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität zu untersuchen. Der Benzolkern enthält σ - und π -Bindungen, die normalerweise voneinander unterschieden werden: Das Elektronensystem der σ -Bindungen hat zylindrische Symmetrie in Bindungsrichtung, während das der π -Bindungen in der Bindungsachse einen Knoten besitzt.

Die π -Elektronen des Benzols können auch als delokalisiert angesehen werden, so daß Benzol ein verhältnismäßig einfaches, symmetrisches System mit festgelegter Symmetrie ist, das eine Prüfung der Bindungstheorien gestattet. (Außerdem haben Benzol-Derivate den Vorteil, daß sehr viele Serien von ihnen leicht synthetisiert werden können und daß mehrere Positionen zur Verfügung stehen, an denen Änderungen des Elektronensystems untersucht werden können.)

Viele Physiko-Organiker und Theoretiker haben in letzter Zeit σ - und π -Bindungen als getrennte Systeme behandelt; die Übereinstimmung der Voraussagen mit den experimentellen Ergebnissen deutet darauf hin, daß diese Methode brauchbar und – wenigstens bis

[*] Prof. Dr. A. R. Katritzky
School of Chemical Sciences University of East Anglia
Norwich, Norfolk (England)

Prof. Dr. R. D. Topsom
School of Physical Sciences La Trobe University
Bundoora, Victoria (Australien)

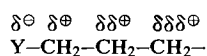
[1] R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 87, 3260 (1965); 88, 1413 (1966).

[2] R. T. C. Brownlee, R. E. J. Hutchinson, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 89, 1757 (1968).

[3] P. J. Q. English, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 89, 1767 (1968).

zu einem gewissen Grad – auch sinnvoll ist. Die Annahme, daß man das π -Bindungssystem des Benzols als weitgehend unabhängig vom Gerüst der σ -Bindungen betrachten darf, wird also nach und nach akzeptiert; wir werden dieses Vorgehen im letzten Teil des Aufsatzes mit zusätzlichen Argumenten rechtfertigen. (Gleichzeitig gestatten es neue Berechnungen^[4–6], die sowohl σ - als auch π -Elektronen berücksichtigen, den gesamten elektronischen Einfluß von Substituenten auf den Benzolring quantitativ zu erfassen.)

Die gesonderte Behandlung von Änderungen der σ - und der π -Elektronendichte sowie die Diskussion ihres gegenseitigen Einflusses setzen voraus, daß wir etwas über jeden der Einzeleffekte wissen. Es ist verhältnismäßig einfach, die Effekte auf σ -Elektronen für sich allein an gesättigten Molekülen zu beobachten. So ist der Einfluß eines Substituenten auf eine Alkylgruppe gut bekannt. Die beiden wahrscheinlichsten Arten der Ladungsübertragung sind der σ -induktive Effekt (I_σ) und der Feldeffekt (F). I_σ beschreibt die Ladungsübertragung durch eine Kette von σ -Bindungen, deren Polarisation abnimmt:

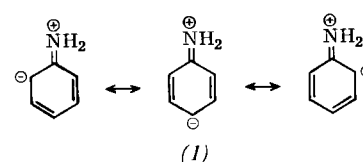


Früher wurde vermutet, daß dieser Effekt noch beim zweiten Kohlenstoffatom beträchtlich ist, und es wurde vorgeschlagen^[7, 120], daß der Bruchteil der Ladungsströmung, der von einem C-Atom zum nächsten weitergeleitet wird, etwa $1/3$ beträgt. Heute nimmt man allerdings an^[8–12, 121, 122], daß der σ -induktive Effekt geringere Bedeutung hat als die direkte elektrostatische Wirkung der polaren Bindungen des Substituenten durch den Raum auf das System. Über diesen Punkt wird allerdings noch diskutiert^[123]. So wird die Tatsache, daß Monofluoressigsäure stärker sauer ist als Essigsäure, darauf zurückgeführt, daß in ihr das Carboxylation durch Wechselwirkung mit dem C–F-Dipol stärker stabilisiert wird. (Neuere Berechnungen^[13, 14] deuten auch darauf hin, daß der I_σ -Effekt die C-Atome einer Kette in einer aliphatischen Verbindung abwechselnd beeinflussen kann. Dies gilt offenbar nicht^[124] für das σ -Gerüst eines Benzolringes.)

Auch ein Substituent am Benzolring hat einen Feldeffekt und einen I_σ -Effekt. Neuere Untersuchungen an aro-

matischen Systemen^[9, 15–17] stützen die Ansicht, daß Feldeffekte wichtiger als I_σ -Effekte sind. Es ist nicht immer notwendig, diese Effekte zu unterscheiden; häufig werden sie als „induktive Effekte“ zusammengefaßt, was aber Verwirrung stiften kann.

In substituierten aromatischen Systemen treten zusätzliche Effekte auf. Bis vor kurzem wurden „mesomere Effekte“ – abgesehen von den induktiven Effekten – als die einzigen wichtigen Wirkungen eines Substituenten auf das Elektronensystem betrachtet. So nahm man an, daß im Anilin das einsame Elektronenpaar am Stickstoff mit den π -Elektronen des Rings in Wechselwirkung treten kann, was zu einer Delokalisierung und zur Erhöhung der Elektronendichte im Kern führen sollte. Dies bedeutet in der Sprache der Valence-bond-Methode, daß kanonische Formeln vom Typ (1) am Grundzustand beteiligt sind.



Die Aminogruppe überträgt dabei also entgegen ihrem induktiven Effekt negative Ladung auf den Ring. Man kann zeigen, daß das Dipolmoment des Anilins zum Ring hinweist, und das bedeutet, daß der mesomere Effekt stärker als alle induktiven Effekte ist. Es wurde vorgeschlagen, daß umgekehrt die π -Elektronen des Rings auch zu den Substituenten hin verschoben werden können, z.B. im Fall der Nitro- und Carbonylgruppe, die freie Orbitale haben.

Vor einiger Zeit tauchte die Frage auf, ob der induktive Effekt eines Substituenten seinerseits das π -Elektronensystem des Rings beeinflussen könnte („indukto-elektromerer“^[18] oder „ π -induktiver Effekt“ (I_π)^[9, 19]). Ein Effekt dieser Art war schon früher von Spektroskopikern und Theoretikern in Betracht gezogen worden.

Für quantenmechanische Berechnungen braucht man mathematisch exaktere Definitionen des induktiven und mesomeren Effekts als sie der Organiker benutzt. Da die Absorptionsspektren und die Theorie der aromatischen Systeme nichts über das σ -Elektronengerüst aussagen, wurde der induktive Effekt eines Substituenten definiert als die Wirkung des Potentialfeldes des Substituenten auf die π -Elektronen des unsubstituierten Moleküls. Demnach schließt der Begriff „induktiver Effekt eines Substituenten“ nach Ansicht der meisten Theoretiker nicht den oben erwähnten I_σ - und F-Effekt ein, sondern umfaßt eher der I_π -Effekt gemeinsam mit jedem anderen Einfluß auf das π -System,

[4] J. A. Pople u. M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 89, 4253 (1967), dort weitere Literatur.

[5] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, Theoret. chim. Acta 9, 1 (1967).

[6] J. E. Bloor u. D. L. Breen, J. phys. Chem. 72, 716 (1968); J. Amer. chem. Soc. 89, 6835 (1967).

[7] S. Ehrenson, Progr. phys. org. Chem. 2, 195 (1964).

[8] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle u. J. M. Tedder: Valence Theory. Wiley, London 1965, Kapitel 16.

[9] M. J. S. Dewar u. P. J. Grisdale, J. Amer. chem. Soc. 84, 3539, 3548 (1962), dort weitere Literatur.

[10] F. W. Baker, R. C. Parish u. L. M. Stock, J. Amer. chem. Soc. 89, 5677 (1967).

[11] C. F. Wilcox u. C. Leung, J. Amer. chem. Soc. 90, 336 (1967).

[12] P. E. Petersen, R. J. Bopp, D. M. Chevli, E. L. Curran, D. E. Dillard u. R. J. Kamat, J. Amer. chem. Soc. 89, 5902 (1967).

[13] J. A. Pople u. M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 89, 4253 (1967).

[14] R. W. Taft jr., persönliche Mitteilung.

[15] W. Adcock u. M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 89, 379 (1967).

[16] W. A. Sheppard u. R. M. Henderson, J. Amer. chem. Soc. 89, 4446 (1967).

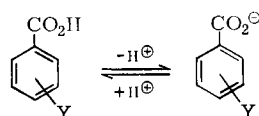
[17] M. J. S. Dewar u. T. G. Squires, J. Amer. chem. Soc. 90, 210 (1967).

[18] D. A. Brown u. M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. (London) 1953, 2406.

[19] H. H. Jaffé, J. Amer. chem. Soc. 77, 274 (1955).

der von der Abstoßung zwischen ihm und den Elektronen des Substituenten herrührt. Gelegentlich^[20] wird der letzte Effekt dem I_{π} -Effekt zugerechnet. (Ursprünglich führte Jaffé^[19] die Größe I_{π} nur ein, um die eben beschriebene Störung des π -Systems des Benzolrings zu erfassen. Den mit dem Ring verknüpften Substituentenatomen werden dabei realistische Coulombintegrale zugeordnet.)

Vor kurzem tauchten Zweifel auf, ob schon ein elektronenanziehender Substituent am Benzolring einen mesomeren Effekt ausüben könnte. Es wurde vorgeschlagen^[21], daß der Effekt einer Nitrogruppe und anderer elektronenanziehender Substituenten auf das π -Elektronensystem des Benzolrings nur auf dem π -induktiven Effekt im Grundzustand beruht. Dies wurde aus der Acidität *p*-substituierter Benzoesäuren geschlossen.



Da sowohl die Carboxy- als auch die Carboxylatgruppe Elektronen anziehen, ist es durchaus möglich, daß die Nitrogruppe ihren mesomeren Effekt bei der Ionisation nicht wesentlich ändert. Dieses Ergebnis ist daher nicht unbedingt auf den Grundzustand des Nitrobenzols übertragbar. Außerdem sind diese mesomeren Effekte klein und wirken in der gleichen Richtung wie die induktiven Effekte, wodurch sie schwer mit dieser Methode untersucht werden können. Es gibt Beweise^[22] für eine beträchtliche mesomere Wechselwirkung im Grundzustand des Nitrobenzols, die weiter unten diskutiert werden.

Vor kurzem wurde die Meinung geäußert^[20], daß Substituenten, die an dem mit dem Ring verknüpften Atom freie Elektronen tragen, zum größten Teil eher durch nicht-bindende Abstoßungen als durch mesomere Wechselwirkungen auf das π -Elektronensystem des Rings einwirken. Ob die Verzerrung des π -Systems in einem Molekül wie Anilin auf einem mesomeren Effekt oder auf Elektronenabstoßung beruht, müßte sich durch Messungen entscheiden lassen. Im ersten Fall sollte sich die Aminogruppe coplanar mit dem Benzolring einstellen, damit maximale mesomere Wechselwirkung möglich ist und das Molekül dadurch seinen stabilsten Zustand erreicht. Die Ring-Stickstoff-Bindung sollte folglich leicht verkürzt sein. Andererseits ist aber die π -Elektronenabstoßung am größten, wenn die Aminogruppe und der Benzolring in einer Ebene liegen. Elektronenbeugungsversuche^[23] haben gezeigt, daß die Aminogruppe im Anilin zum Ring hin gewinkelt ist; dieses Ergebnis wurde als Beweis für das Überwiegen der Abstoßungskräfte gewertet^[20]. Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an einigen *p*-substituierten Anilin-Derivaten sprechen für eine

Verkürzung der $C_{Ar}-N$ -Bindung, doch könnte das auch eine Folge der „Durchkonjugation“ der beiden Substituenten sein (s. Abschnitt 4).

Aus der Analyse^[24] der induktiven Verschiebungen zweiter Ordnung der 2600 Å-Bande des Benzols und der induktiven Verschiebung erster Ordnung der Azulenbande im Sichtbaren folgt, daß es im angeregten Zustand einen gewissen mesomeren Effekt gibt, und wir glauben, daß neuere Ergebnisse dies auch für den Grundzustand beweisen.

Der Einfluß des Potentials der Substituentenatome auf das π -System des Rings wurde kürzlich in einigen halb-empirischen Arbeiten diskutiert. Es war schwierig, die Beobachtung zu erklären, daß das UV-Spektrum des Aniliniumions im Vergleich zu dem des Benzols wenig verändert ist^[25], denn man sollte eine beträchtliche Störung der π -Elektronen erwarten, falls der I_{π} -Effekt irgendeine Bedeutung hat.

Es wurde vorgeschlagen^[26,27], induktive Effekte auf das π -System in zwei Klassen einzuteilen. Craig und Doggett^[26] vertreten die Auffassung, daß induktive Effekte vom I_{π} -Typ von Orbitalabstoßungen unterschieden werden müssen, die beim Elektronenaustausch zwischen überlappenden π -Orbitalen auftreten. Sie schlagen für den letzten Effekt die Bezeichnung „Orbitaldurchdringungseffekt“ (orbital penetration effect) vor. Wir konnten die Anwesenheit derartiger Effekte nachweisen^[3]; z.B. ist die $[N(CH_3)_3]^+$ -Gruppe ein etwas stärkerer Resonanzdonor als eine tert.-Butylgruppe. Diese Orbitaldurchdringungseffekte sollen jedoch in Verbindungen wie Anilin und Phenol wesentlich kleiner als die mesomeren Effekte sein, obwohl sie in der gleichen Richtung wirken.

Murrell und Williams^[27] sowie Godfrey^[28] unterteilen den induktiven Effekt eines Substituenten auf das π -System in Kräfte mit kurzer und Kräfte mit langer Reichweite. Die Autoren zeigen, daß Austauscheffekte empirisch behandelt werden können, als ob sie von Effekten kurzer Reichweite herrührten. Coulombkräfte müssen sowohl als Effekte kurzer als auch langer Reichweite betrachtet werden. Der J_{π} -Effekt rührt wahrscheinlich hauptsächlich von Beiträgen kurzer Reichweite her. Die Tatsache, daß das Chloratom in Chlorbenzol im Endeffekt das π -System des Kerns vom Substituenten wegdrängt, wird daher so interpretiert, daß die Austauschkräfte die Coulombkräfte überwiegen, da der mesomere Beitrag in diesem Fall klein sein sollte.

Diese Erklärung wurde aufgrund von Messungen^[29] der vertikalen Ionisationspotentiale kritisiert, die zeigen, daß das Chloratom die π -Elektronen etwas zu sich herüberzieht. Die Annahme, daß diese Ergebnisse auf einen ähnlichen Effekt im Grundzustand hin-

[20] D. T. Clark, Chem. Commun. 1966, 390.

[21] O. Exner, Collect. czechoslov. chem. Commun. 31, 65 (1966).

[22] W. F. Baitinger, P. v. R. Schleyer, T. S. S. R. Murty u. L. Robinson, Tetrahedron 20, 1635 (1964).

[23] J. C. D. Brand, D. R. Williams u. T. J. Cook, J. molecular Spectroscopy 20, 359 (1966).

[24] M. Godfrey u. J. N. Murrell, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 278, 64 (1964).

[25] D. M. Bishop u. D. P. Craig, Molecular Physics 6, 139 (1963).

[26] D. P. Craig u. G. Doggett, Molecular Physics 8, 485 (1964).

[27] J. N. Murrell u. D. R. Williams, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 291, 224 (1966).

[28] M. Godfrey, J. chem. Soc. (London) B 1967, 799; B 1968, 751.

[29] D. P. May u. D. W. Turner, Chem. Commun. 1966, 199.

weisen, steht im Widerspruch zur Feststellung^[3, 30, 31], daß der Chlorsubstituent das π -Elektronensystem abstößt. *Murrell* und *Williams* nehmen an, daß der induktive Einfluß der Methylgruppe fast vollständig auf einem Effekt kurzer Reichweite beruht und daß wahrscheinlich Austauschkräfte dominieren. Außerdem befürworten sie, daß sowohl Feld- als auch Austauschkräfte zum „induktiven Effekt“ zusammengefaßt werden, da sie nur schwer voneinander zu unterscheiden sind.

Von einem halb-theoretischen Standpunkt aus können Störungen des π -Elektronensystems im Grundzustand substituierter Benzole also verursacht werden durch: 1. mesomere Effekte, 2. Coulombeffekte, 3. Austausch- und Orbitalabstoßungseffekte.

3. Hammett-Beziehungen

Wir wollen noch einmal zurückgehen und die Entwicklung einiger physikalisch-organischer Konzepte unter Berücksichtigung der obigen Diskussion verfolgen. Dabei ist es sehr wichtig zu beachten, daß sich einige der diskutierten Eigenschaften auf den Grundzustand (Dipolmoment, NMR- und IR-Spektren), andere auf Übergangszustände (Reaktionen) und wieder andere auf Energieunterschiede zwischen verschiedenen Grundzuständen (Gleichgewichte) oder zwischen Grund- und angeregten Zuständen (UV-Spektren) beziehen. In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele, in denen – wissentlich oder nicht – Eigenschaften aus verschiedenen Gruppen miteinander vermengt werden.

Die ersten Untersuchungen über Störungen der Elektronensysteme in Benzol-Derivaten waren hauptsächlich auf die Interpretation des Dipolmoments und der UV-Spektren beschränkt. Das Dipolmoment ist eine Eigenschaft des Grundzustands, die von der Ladungstrennung im Molekül abhängt und sowohl den Betrag der Ladung als auch den gegenseitigen Abstand verschiedener Ladungen berücksichtigt. Das „mesomere Moment“ eines Benzol-Derivats wurde durch Subtrahieren des Dipolmoments eines Alkyl-Derivats von dem des entsprechenden Benzol-Derivats bestimmt^[32]. Diese Methode wurde dann modifiziert^[33], um die unterschiedlichen Abstände zu berücksichtigen. Die mesomeren Momente stehen tatsächlich mit einigen Hinweisen für die Ladungsverteilung im Benzolring in Beziehung, doch spiegeln sich die Störung des π -Systems nur unvollkommen wider. Sie können daher – bis zu ihrem besseren Verständnis – nur als rohes Hilfsmittel dienen, um Richtung und Größe des Substituenteneffekts auf die π -Elektronendichte in substituierten Benzolen abzuschätzen.

[30] R. W. Taft jr. u. I. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 81, 5343 (1959).

[31] G. E. Maciel u. J. J. Natterstad, J. chem. Physics 42, 2427 (1965), dort weitere Literatur.

[32] K. B. Everard u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1951, 2818.

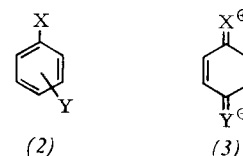
[33] O. Exner, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 642 (1960).

Änderungen der Frequenz und Intensität von UV-Absorptionen, die durch π - π^* -Anregung substituierter Benzole ausgelöst werden, geben ebenfalls Hinweise auf Elektronenbewegungen. Die Absorptionen hängen allerdings vom Unterschied der π -Elektronenverteilung in Grund- und Anregungszustand ab und spiegeln also nicht unbedingt den Effekt im Grundzustand wider. Die Ergebnisse von UV-Studien können für eine Analyse der Faktoren, die zu den oben erwähnten Störungen des π -Elektronensystems führen, nützlich sein^[125, 126]. Optische Exaltationen wurden ebenfalls als Maß für die π -Elektronenverschiebung benutzt^[34].

Von 1940 bis 1960 konzentrierten sich die meisten Untersuchungen auf diesem Gebiet auf die von *Hammett*^[35] eingeführten linearen Freie-Energie-Beziehungen. In diesen Arbeiten wurde der Einfluß eines Substituenten auf ein Standardgleichgewicht, auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder auf eine physikalische Eigenschaft untersucht. Die Hammett-Gleichung

$$\log k/k_0 = \rho \cdot \sigma$$

wurde benutzt, um die Ergebnisse zu korrelieren. Die Größe ρ ist ein Maß für den Elektronenbedarf einer Reaktion oder die Empfindlichkeit einer Eigenschaft gegenüber der Elektronendichteverteilung; ρ ist unter festgelegten Bedingungen konstant. Die σ -Konstante für einen Substituenten Y in *m*- oder *p*-Stellung (*o*-Stellungen werden durch sterische Wechselwirkungen kompliziert und können hier nicht berücksichtigt werden) ist ein Maß für den elektronischen Effekt dieses Substituenten auf das Zentrum X in (2) für die Reaktion oder die Messung.



σ beschreibt also eher die Weitergabe des elektronischen Einflusses des Substituenten an den Reaktionsort als den Einfluß des Substituenten auf den isolierten Benzolring. Ursprünglich diente die Acidität *m*- und *p*-substituierter Benzoesäuren als Standardreaktion, für die ρ willkürlich gleich 1 gesetzt wurde. Die so erhaltenen σ -Werte konnten auch auf einige andere Gleichgewichte und physikalische Eigenschaften übertragen werden. Allerdings wies *Hammett*^[35] darauf hin, daß die σ -Werte mancher Substituenten auch von den elektronischen Eigenschaften von X abhängen können, nämlich immer dann, wenn X und Y miteinander in Wechselwirkung treten. So hat im Gleichgewicht Anilin \rightleftharpoons Aniliniumion ein elektronenanziehender Substituent, z.B. eine Nitrogruppe, in *p*-Stellung des neutralen Moleküls eine stärkere Wirkung als im geladenen Molekül.

[34] B. A. Zaitsev, Org. Reactivity (Tartu State Univ.) 4, 726, 740 (1967).

[35] L. P. Hammett: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1940.

Die „Durchkonjugation“ (3) führt zu einem anderen σ -Wert als man ihn aus dem Benzoesäure-Benzoat-Gleichgewicht erhält. Der Wert für den *m*-Nitrosubstituenten dagegen ist in beiden Fällen ähnlich, da es hier keine konjugierte Form niedriger Energie gibt. Offensichtlich können Substituenten mit einem freien Elektronenpaar am α -Atom besonders leicht Elektronen liefern, wenn am Reaktionsort Bedarf dafür besteht. Man erhält also neue Substituentenkonstanten σ^+ und σ^- [44], wenn die zur Messung herangezogene Eigenschaft Elektronen benötigt bzw. Elektronen zur Verfügung stellt. Die σ -Werte hängen demnach von der untersuchten Reaktion ab; es zeigt sich [36, 37], daß eine ganze Palette von Werten zwischen den Extremen σ^+ und σ^- gebraucht wird. Besonders *Yukawa* und *Tsuno* [38] haben versucht, den σ -Wert eines Substituenten mit einer zweiten, für die untersuchte Reaktion typischen Konstanten in Verbindung zu bringen (vgl. [7, 36, 39–41]). Von anderer Seite [42] wurde versucht, einen neuen Satz von Konstanten zu definieren, der die erhöhten σ -Werte und unterschiedliche Reaktionsbedingungen berücksichtigt, doch scheint dieses Verfahren gegenüber der Einführung zusätzlicher Parameter in die Hammett-Gleichung keinen Vorteil zu haben.

Auch physikalische Eigenschaften – wie IR- und NMR-Spektren – wurden mit σ -Konstanten korreliert. Zum Beispiel gibt es bei *m*- und *p*-substituierten Acetophenonen eine Beziehung zwischen der Carbonylstreckschwingung und den normalen σ -Konstanten [43, 44]. Die Frequenz einer IR-Absorption hängt von der Umgebung des schwingenden Atoms im Molekül ab, doch haben auch die Masse und gewöhnlich auch die Schwingungen benachbarter Bindungen Einfluß. Die Intensität der Absorption ist mit der Änderung des Dipolmoments in Richtung der betrachteten Schwingung verknüpft. Intensitätsmessungen sollten sich also hervorragend für Korrelationszwecke eignen. Bisher haben Schwierigkeiten bei der Bestimmung zuverlässiger Werte die Anwendung des Verfahrens eingeschränkt, doch wurde kürzlich gezeigt [45], daß die Intensitäten der $C\equiv N$ -Streckschwingungen in substituierten Benzonitrilen mit den σ^+ -Werten korrelieren. Es kommt aber auch vor [46], daß die IR-Daten mit keinem bestimmten Satz von σ -Werten in Beziehung gesetzt werden können.

[36] C. D. Ritchie u. W. F. Sager, *Progr. phys. org. Chem.* 2, 323 (1964), dort weitere Literatur.

[37] H. Van Bekkum, P. E. Verkade u. B. M. Wepster, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 78, 815 (1959).

[38] Y. Yukawa, Y. Tsuno u. M. Sawada, *Bull. chem. Soc. Japan* 39, 2274 (1966).

[39] G. Schott, *Z. Chem.* 6, 321 (1966).

[40] P. R. Wells, *Chem. Reviews* 63, 171 (1963).

[41] C. G. Swain u. E. C. Lupton jr., *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4328 (1968).

[42] G. Thiot, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 739.

[43] R. N. Jones, W. F. Forbes u. W. A. Mueller, *Canad. J. Chem.* 35, 504 (1957).

[44] C. N. R. Rao: *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, New York 1963, S. 568–577.

[45] O. Exner u. K. Bocek, *Tetrahedron Letters* 1967, 1433.

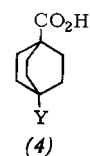
[46] A. Courville u. D. Peltier, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 2164.

Die Erkenntnis, daß die σ -Werte in hohem Maße von einer direkten Konjugation zwischen Substituent und Reaktionsort beeinflusst werden, führte zum Versuch, σ° -Werte für Systeme abzuschätzen, in denen solche Wechselwirkungen ausgeschlossen oder nur klein sind. Die σ° -Werte sollten also nur ein Maß für den Einfluß der Wechselwirkung des Substituenten mit dem Benzolring auf den Reaktionsort sein. Gewöhnlich ging man so vor, daß man Eigenschaften – etwa die Acidität substituiertes Phenyllessigsäuren – bestimmte, in denen der Reaktionsort durch ein Atom vom Ring getrennt ist.

Die auf verschiedenen Wegen ermittelten σ° -Werte stimmen einigermaßen überein; wie bei den normalen σ -Konstanten braucht man für *m*- und *p*-Substitution verschiedene Werte. (Sowohl σ - als auch σ° -Werte können durch Lösungsmittel, in denen spezifische Wechselwirkungen – wie Wasserstoffbindungen – auftreten, beeinflusst werden [47].)

Eine genauere Kenntnis der Wechselwirkung eines Substituenten mit dem Benzolring sollte sehr wertvoll für das Verständnis der oben erwähnten Reaktionstypen und Gleichgewichte sein, wozu auch die Übertragung elektronischer Effekte in disubstituierten Benzolen gehört. Taft et al. [48] versuchten als erste, die σ -Werte in induktive und „Resonanz“-Beiträge zu zerlegen. Der induktive Anteil wurde als elektronische Störung in den σ -Bindungen und durch den Raum aufgrund der Ladungsverteilung im Substituenten angesehen, während der Resonanzanteil alle Störungen des Ring- π -Systems umfaßt. (Man beachte den Unterschied zwischen dieser Einteilung und Terminologie und der der Theoretiker in Abschnitt 2.)

Ein Maß für die induktiven Effekte der Substituenten erhält man 1. durch Vergleich [49] der Geschwindigkeitskonstanten der sauren und alkalischen Verseifung aliphatischer Ester (σ^*), 2. durch Messung der Aciditäten einer Serie 4-substituierter Bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäuren (4) [50], die geometrisch den *p*-substituierten Benzoesäuren gleichen, und 3. durch



Vergleich [48] der σ_m - und σ_p -Werte unter der Annahme, daß der induktive Anteil für beide gleich ist und daß ein konstanter Bruchteil des Resonanzeffekts eines Substituenten von der *o*- oder *p*-Stellung auf die *m*-Stellung übertragen wird.

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_R(p)$$

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R(p)$$

[47] P. E. Peterson, D. M. Chevli u. K. A. Sipp, *J. org. Chemistry* 33, 972 (1968), dort weitere Literatur.

[48] R. W. Taft jr., *J. phys. Chem.* 64, 1805 (1960).

[49] R. W. Taft jr., *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2729, 3120 (1952); 75, 4231 (1953).

[50] J. D. Roberts u. W. T. Moreland jr., *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2167 (1953).

Für α wurden Werte von 0.33 und 0.5 vorgeschlagen [48].

Nach der Umrechnung auf eine gemeinsame Basis sind die σ_I -Werte bemerkenswert konstant [36, 39], was darauf hinweist, daß ihnen eine reale Bedeutung zukommt. Eine weitere Bestätigung dafür ist die exakte Korrelation der ^{19}F -NMR-Verschiebungen *m*-substituierter Fluorbenzole mit den σ_I -Werten, obgleich die Erklärung, warum diese Verschiebungen nicht mit den σ_M -Werten korrelieren, auf Schwierigkeiten stößt [15, 51]. Trotz allem ist es unwahrscheinlich, daß die σ_I -Werte für die *m*- und *p*-Stellung gleich sind, unabhängig davon, ob sie hauptsächlich durch Feld- oder durch σ_I -Effekte verursacht werden. Schmid [52] hat allerdings vor kurzem gezeigt, daß die Intensität der CH-Streckschwingungen in *o*-, *m*- und *p*-Position monosubstituierter Benzole Funktionen von σ_I sind. Es ist also möglich, daß $\sigma_{I(m)}$ und $\sigma_{I(p)}$ einander proportional sind, wie es kürzlich in empirischen Gleichungen vorgeschlagen wurde [41, 53].

Wenn man σ_I kennt, kann man den Resonanzanteil ermitteln:

$$\sigma_R = \sigma - \sigma_I$$

$$\sigma_R^0 = \sigma^0 - \sigma_I$$

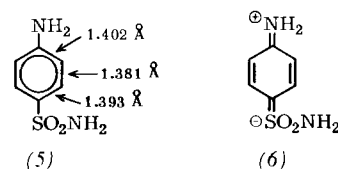
Der zweite Ausdruck, σ_R^0 , ist ein Maß für die Störung des π -Systems in monosubstituiertem Benzol. Er ist also eine Konstante im Gegensatz zu σ_R , das von der Meßmethode abhängt, da in diesem Fall die Möglichkeit zur Konjugation mit dem Reaktionsort besteht. Der Wert von σ_R^0 kann von Temperatur und Lösungsmittel abhängen, doch wenn man beides konstant hält, ist es eine physikalisch sinnvolle Größe und eine Basis für Berechnungen [7]. So ließ sich zeigen, daß der berechnete gesamte Ladungsaustausch zwischen einem Substituenten und dem Ring bei einigen monosubstituierten Benzolen proportional σ_R^0 ist [54].

4. Störungen der π -Elektronen

Der Wert von σ_R^0 für die *p*-Stellung eines substituierten Benzols sollte ein Maß für die Störung der π -Elektronen in Richtung der Hauptachse des entsprechenden monosubstituierten Benzols sein. Diese Störungen wurden nach mehreren Verfahren qualitativ und quantitativ bestimmt. Dabei waren Lösungsmittel und Temperatur aber nicht immer gleich.

Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen: Störungen des π -Systems sollten die Bindungslängen des Benzolkerns beeinflussen. Diese Änderungen sind allerdings sehr klein; nur genaue Neutronenbeugungsunter-

suchungen können in günstigen Fällen qualitative Ergebnisse liefern. So deuten die Bindungslängen im *p*-Sulfanilimid (5) [55] eine Beteiligung der Struktur (6) an.



Ergebnisse der Dipolmomentmessungen: Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, gibt es zwischen den mesomeren Momenten und den σ_R^0 -Werten keine vernünftige Beziehung. Eine gewisse Korrelation besteht zwischen den korrigierten Werten von Exner und den σ^+ - und σ^- -Werten, doch ist schwer einzusehen, warum die erhöhten σ -Werte herangezogen werden müssen.

NMR-Ergebnisse, chemische Verschiebungen: Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- [127] oder Substituentenatome an einem Benzolring oder die der Kohlenstoffatome (^{13}C) selbst sollten im Prinzip ein Maß für die Elektronendichte am Ort der Messung sein – vorausgesetzt, daß Anisotropie- und Ringstromeffekte vernachlässigt werden können. So wurde vorgeschlagen [56], daß – unter Berücksichtigung des Ringstroms – die chemischen Verschiebungen des *p*-Wasserstoffs bei einer Reihe monosubstituierter Benzol-Derivate der π -Elektronendichte des benachbarten Atoms, die nach einer nicht-empirischen Hückel-LCAO-Methode berechnet wurde, proportional ist. *p*-Wasserstoffverschiebungen sind den *p*- ^{13}C -Verschiebungen [57] und ^{19}F -Verschiebungen in entsprechenden Verbindungen [127] proportional, was darauf hinweist, daß die Verschiebungen hauptsächlich auf den Änderungen der π -Elektronendichte beruhen [58]. Andere Berechnungen (HMO) zeigten, daß die chemische Verschiebung von *o*- und *p*-Wasserstoff [128] von der π -Elektronendichte des entsprechenden Kohlenstoffatoms abhängt. Außerdem wurde vorgeschlagen, daß die chemische Verschiebung von *m*-Wasserstoff [59] durch die π -Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen neben dem *m*-C-Atom beeinflusst wird. Auf diese Art wurde der Beweis für die geringe Wirkung von induktiven oder Feldeffekten auf die Protonenverschiebung in Benzol-Derivaten [129] geführt, doch läßt sich diese Überlegung nicht mit einer Analyse [130] der Ergebnisse vereinbaren.

m- ^{13}C -Verschiebungen [60] bei monosubstituierten Benzolen sind klein und von unterschiedlicher Richtung und haben keine Beziehung zu den *m*-Wasserstoffver-

[55] A. M. O'Connell u. E. N. Maslen, Acta crystallogr. 22, 134 (1967).

[56] H. P. Figeys u. R. Flammang, Molecular Physics 12, 581 (1967).

[57] Y. Sasaki u. M. Suzuki, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 15, 1429 (1967); 16, 1187 (1968).

[58] H. Spiesecke u. W. G. Schneider, J. chem. Physics 35, 731 (1961).

[59] S. Castellano, C. Sun u. R. Kostelnik, Tetrahedron Letters 1967, 5205.

[60] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Pergamon Press, Oxford 1966, Bd. 2.

schiebungen. Allerdings erhält man eine sehr gute Beziehung mit σ_R^0 , wenn man die p - ^{13}C -Verschiebung durch den entsprechenden m -Wert korrigiert^[30]. Es gibt auch theoretische Begründungen^[61] für die Abhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen von der π -Elektronendichte, doch hat Bloor^[6] vor kurzem gefunden, daß die ^{13}C -Verschiebungen in allen Ringpositionen monosubstituierter Benzole gut mit der nach einer CNDO-Methode berechneten Gesamtelektronendichte korrelieren. Er hält im Fall der p -Kohlenstoffatome eine zufällige enge Beziehung zwischen π -Elektronen- und Gesamtelektronendichte für möglich. Taft et al.^[62] haben die ^{19}F -Verschiebungen m - und p -substituierter Fluorbenzole untersucht. Die m -Verschiebungen relativ zum Fluorbenzol zeigen eine exakte lineare Abhängigkeit von den σ_I -Werten^[67], während die p -Verschiebungen – nach Korrektur durch die betreffenden m -Werte – gut mit σ_R^0 korrelieren^[63].

$$\sigma_R^0 = -0.339 \left[\int_{\text{H}}^{p-X} - \int_{\text{H}}^{m-X} \right]$$

Das erste Integral bedeutet die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen p -X-Fluorbenzol und Fluorbenzol; das zweite ist der gleiche Wert für das m -Derivat. Die σ_R^0 -Werte sind fast unabhängig vom Lösungsmittel, wenn keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Verbindung vorliegen. Wenn das Fluoratom in Konjugation mit einem elektronenanziehenden p -Substituenten steht, z.B. in p -Nitrofluorbenzol, oder Elektronen an ein d-Orbital abgeben kann, z.B. in p -Jodfluorbenzol, können die Werte allerdings etwas abweichen (s. Abschnitt 9).

Hier korrelieren die korrigierten Verschiebungen also gut mit den entsprechenden korrigierten ^{13}C -Verschiebungen sowie mit den σ_R^0 -Werten, die man aus chemischen Experimenten durch Bestimmung von σ^0 und σ_I erhält. p -Fluorverschiebungen^[131,132] folgen der berechneten π -Elektronendichte am Fluor- oder am benachbarten Kohlenstoffatom und werden von σ -Elektroneneffekten nicht beeinflusst. Bei solchen Korrelationen muß die Wirkung von o -Substituenten berücksichtigt werden^[132].

Es wurden auch Stickstoffverschiebungen substituierter Nitrobenzole und Pyridine bestimmt^[64–67], die z.T. den Elektronendichten parallel laufen.

[61] T. K. Wu u. B. P. Dailey, J. chem. Physics 41, 2796 (1964); siehe auch H. L. Retcofsky, J. M. Hoffmann jr. u. R. A. Friedel, ibid. 46, 4545 (1967).

[62] R. W. Taft jr., E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen u. G. T. Davis, J. Amer. chem. Soc. 85, 709 (1963).

[63] R. W. Taft jr., E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen u. G. T. Davis, J. Amer. chem. Soc. 85, 3146 (1963).

[64] M. Bose, N. Das u. N. Chatterjee, J. molecular Spectroscopy 18, 32 (1965).

[65] D. Herbison-Evans u. R. E. Richards, Molecular Physics 8, 19 (1964).

[66] D. T. Clark u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 745 (1966).

[67] M. Witanowski, L. Stefaniak u. G. A. Webb, J. chem. Soc. (London) B 1967, 1065.

NMR-Messungen, Kopplungskonstanten: Oft werden Protonen-Protonen-Kopplungskonstanten benutzt^[60,68], um Informationen über die Elektronenstruktur olefinischer und aromatischer Verbindungen zu erhalten. Die Werte sind verhältnismäßig wenig beeinflussbar, und daher sind die Ursachen für die beobachteten Schwankungen schwer zu deuten. Die $J_{\text{H-H}}$ -Werte korrelieren in begrenztem Maße mit den Elektronegativitäten^[60,69] oder den chemischen Verschiebungen von Wasserstoffatomen^[70,71], doch ist man sich nicht einig^[59,72–74,133], ob induktive Effekte oder Änderungen der π -Elektronendichte wichtiger sind. Es könnten beide etwa gleich stark beteiligt sein^[134]. Zwei neuere Arbeiten^[75,76] zeigen, daß sich die geminalen Kopplungskonstanten zwischen den nicht-äquivalenten Protonen der benzyllischen Methylen-Gruppe in 2-Benzoyloxytetrahydropyranen mit dem Hammett-Wert eines Substituenten in m - oder p -Stellung ändern.

Bei ^{13}C -Kopplungskonstanten kann man den gleichen Effekt beobachten, doch kennt man bisher nur wenige Beispiele^[60,77,135], und die Änderungen sind sehr klein. Es gibt auch einige Untersuchungen über Fluor-Fluor^[78], Fluor-Wasserstoff^[72,79,136] und Stickstoff-Wasserstoff-Kopplungskonstanten^[137].

Kernquadrupol- und Elektronenspinresonanz: Die NQR-Frequenzen einiger monosubstituierter ^{35}Cl -Chlorbenzole hängen fast linear von den induktiven Effekten ab^[80], wahrscheinlich, weil die Messungen Änderungen des Doppelbindungscharakters der C–Cl-Bindung nur unvollkommen erfassen. Dennoch können die Frequenzen etwas durch die π -Elektronendichten beeinflusst werden^[81]. Entsprechende ESR-Untersuchungen zeigen eine Korrelation^[82] mit σ -Werten von m - und p -substituierten Diarylnitroxiden.

IR-Spektren: Wir konnten zeigen^[1,2], daß die Intensitäten der ν_{16} -Ringstretschwingung monosubstituierter Benzole ein quantitatives Maß für die Verzerrung des Ring- π -Systems in Richtung der Hauptachse sind.

[68] H. Gunther, Tetrahedron Letters 1967, 2967.

[69] S. Castellano u. C. Sun, J. Amer. chem. Soc. 88, 4741 (1966).

[70] J. M. Read u. J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy 23, 179 (1967).

[71] A. R. Katritzky, B. Ternai u. G. J. T. Tiddy, Tetrahedron Letters 1966, 1713.

[72] J. E. Loemker, J. M. Read jr. u. J. H. Goldstein, J. physic. Chem. 72, 991 (1968).

[73] R. R. Fraser, Canad. J. Chem. 44, 2737 (1966).

[74] T. F. Page jr., Molecular Physics 14, 99 (1968).

[75] R. R. Fraser, P. Hanbury u. C. Reyes-Zamara, Canad. J. Chem. 45, 2481 (1967).

[76] R. W. Franck u. J. Auerback, Canad. J. Chem. 45, 2489 (1967).

[77] S. Mohanty u. P. Venkateswarlu, Molecular Physics 12, 277 (1967).

[78] M. G. Hoyben, R. S. Gay u. W. A. G. Graham, J. Amer. chem. Soc. 88, 3457 (1966).

[79] R. J. Abraham, D. E. MacDonald u. E. S. Pepper, J. Amer. chem. Soc. 90, 147 (1968).

[80] E. N. Tsvetkov, G. K. Semin, D. I. Lobanov u. M. I. Kabachnik, Tetrahedron Letters 1967, 2521; D. Biedenkap u. A. Weiss, J. chem. Physics 49, 3933 (1968).

[81] G. K. Semin u. E. V. Bryuchova, Chem. Commun. 1968, 605.

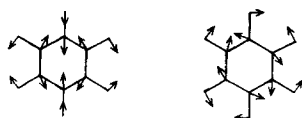
[82] E. T. Strom, A. L. Bluhm u. J. Weinstein, J. org. Chemistry 32, 3853 (1967).

Die Fläche A unter den Banden nahe 1600 und 1585 cm^{-1} hängt vom σ_R^0 -Wert des Substituenten ab [Gl. (1)].

$$A = 17600 (\sigma_R^0)^2 + 100 \quad (1)$$

Der konstante Term trägt einer Obertonbande in diesem Frequenzbereich Rechnung. Dies war die erste Korrelation zwischen Schwingungen des aromatischen Rings und Substituentenkonstanten bei substituierten Benzolen, obgleich schon früher bekannt war^[83], daß ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Intensitäten gewisser Ringschwingungen und der Fähigkeit, Elektronen abzugeben oder anzuziehen, besteht. Einige Ramanabsorptionen^[84] und optische Exaltationen^[34] zeigen die gleiche Abhängigkeit.

Die 1600 cm^{-1} (ν_{16a})- und 1585 cm^{-1} (ν_{16b})-Banden monosubstituierter Benzole rühren von der IR-verbotenen in-plane- ν_{16} -Benzolschwingung bei 1585 cm^{-1} her. Die Richtungen der Atombewegungen im entarteten Paar für Benzol sind in der Zeichnung dargestellt.



Solche Diagramme der normalen Grundschnwingungen sind das Ergebnis von „force-field“-Berechnungen am Benzol und eines Vergleichs der berechneten und beobachteten Frequenzen in seinen deuterierten und halogenierten Analoga^[85, 138].

Die Entartung verschwindet, wenn sich die Symmetrie von D_{6h} auf C_{2v} verringert, d. h. wenn der Ring einen symmetrischen Substituenten trägt. Es treten dann zwei IR-aktive Schwingungen auf. Berechnungen^[85] zeigen, daß die Formen der Normalkoordinaten denen vom Benzol ähnlich sind. Ein beträchtlicher Anteil der potentiellen Energie dieser Schwingungen liegt in den C–H-Bindungen. Scherer^[86] hat die Verteilung der potentiellen Energie berechnet und gezeigt, daß der Anteil, der aus der C–H-Bindung stammt, 30% beträgt. Dennoch liefert die ν_{16a} -Schwingung den größten Beitrag zur Intensität; es läßt sich nachweisen, daß die C–H-Grundschnwingungen symmetrisch sind und sich alle ihre Beiträge zum Dipolmoment gegenseitig kompensieren. Die Intensität wird also durch die C–C-Streckschwingungen verursacht. Der Beitrag, den die C–H- und C–X-Streckschwingungen zur potentiellen Energie liefern, kann vernachlässigt werden^[86].

Wenn der Substituent nicht symmetrisch ist, haben die ν_{16a} - und ν_{16b} -Schwingungen A-Symmetrie, und die Intensität kann also halbiert werden. Wegen dieser Vermischung und der engen Nachbarschaft der beiden Absorptionsfrequenzen wird immer die Gesamtintensität für Korrelationen benutzt.

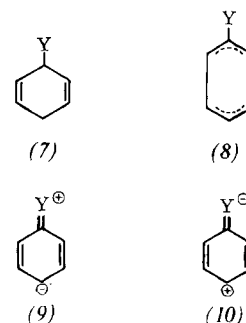
[83] A. R. Katritzky, J. chem. Soc. (London) 1958, 4162.

[84] Y. S. Bobovich u. N. M. Belyaevskaya, Optics and Spectroscopy 19, 111 (1965); Y. S. Bobovich, ibid. 20, 136 (1966).

[85] J. R. Scherer: Planar Vibrations of Chlorinated Benzenes. The Dow Chemical Co., Midland, Michigan 1963.

[86] J. R. Scherer, Spectrochim. Acta 19, 601 (1963); 21, 321 (1965).

Die Valence-bond-Methode gestattet einen gewissen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Substituent und Ring. Bei einem monosubstituierten Benzol tritt während der ν_{16a} -Schwingung eine Verzerrung des Moleküls im Sinne (7) \rightleftharpoons (8) auf (der Effekt wird durch die Formeln stark übertrieben wiedergegeben).



Die kürzeren Bindungen haben mehr Doppelbindungs- und die längeren Bindungen mehr Einfachbindungscharakter. Wenn der Substituent Y mit dem Ring in Resonanz treten kann, dann werden Grenzformeln vom Typ (9) oder (10) [wobei (9) und (10) davon abhängen, ob Y ein Elektronendonator oder -acceptor ist] für (7) mehr Gewicht haben als für (8). Das führt dazu, daß während der Schwingung ein oszillierender Dipol auftritt, wodurch die Intensität der IR-Bande zunimmt. Die Änderung des π -Dipolmoments in Bezug auf die Normalkoordinate der Schwingung ist offensichtlich σ_R^0 direkt proportional, denn zusammen mit Gl. (2) führt das zu der in Gl. (1) angegebenen Beziehung.

$$A = \frac{N\pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \quad (2)$$

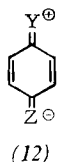
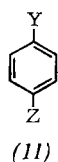
Wir haben $\partial \mu / \partial Q$ ^[139] für diese Schwingungen aus den Normalkoordinaten berechnet. Die auf der π -Elektronendichte (HMO) beruhenden Werte stimmen mit den gemessenen recht gut überein, während ausführlichere Rechnungen^[140] (CDNO) es gestatten, die Effekte der π - und σ -Elektronendichte zu diskutieren. Es wurde auch ein MO-Modell einschließlich Schwingungsformalismus benutzt^[141], um die Beziehungen zwischen diesen Intensitäten und σ_R^0 zu erklären.

Eine ähnliche Beziehung zwischen A und σ_R^0 ließ sich für die ν_{13} -Schwingungen von monosubstituierten Benzolen aufstellen^[87], doch ist die Analyse hier etwas komplizierter, da C–H-Beugungen zur Gesamtintensität beitragen.

5. Disubstituierte Benzole

In einem disubstituierten Benzol (11) vermögen Y und Z ihren normalen mesomeren, π -induktiven und Orbitalabstoßungseffekt zu entfalten. Bei Durchkonjugation wie in (12) können sich die Effekte addieren, was zu einer weiteren Verzerrung des π -Systems führt. Direkte Hinweise darauf liefern Röntgen- und Neutronen-

[87] R. T. C. Brownlee, P. J. Q. English, A. R. Katritzky u. R. D. Topsom, J. phys. Chem. 73, 557 (1969).

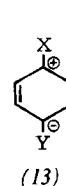


nenbeugungsuntersuchungen an *p*-Sulfanilimid [55] (Abschnitt 4) sowie an *o*-[88] und *p*-Aminobenzoesäuren [88, 142]. Außerdem ist es möglich, daß ein Substituent die Wirkung der andern verändern kann. So kann ein Substituent Z, der einen stark induktiven Effekt hat, den mesomeren Beitrag eines zweiten Substituenten Y vergrößern oder verkleinern [89]. Manche Substituenten können auch Elektronen von einem gegenüberstehenden, stark elektronenliefernden zweiten Substituenten in d-Orbitale aufnehmen (Abschnitt 9), und das kann die Ursache für die beim *p*-Chloranilin durch Röntgenstrukturanalyse beobachtete [90] Verkürzung der C_{Ar}-N-Bindung sein. Eine sorgfältige Untersuchung der Störungen des π -Elektronensystems, die offensichtlich am besten an den Molekülen im Grundzustand ausgeführt wird, sollte Einblick in diese zusätzlichen Wechselwirkungen geben.

Auch Dipolmomentsmessungen können Hinweise auf Störungen der π -Elektronen liefern. Die Grenzen dieser Methode wurden schon diskutiert. Messungen der chemischen Verschiebung von Proton, Kohlenstoff-13 oder Fluor haben nur beschränkten Wert, da sich die betreffenden Stellungen in disubstituierten Benzolen fast alle in enger Nachbarschaft zu einem Substituenten befinden und so durch Anisotropieeffekte beeinflusst werden. Einigen Aufschluß erhält man allerdings aus der Beobachtung, daß sich Protonenverschiebungen häufig nahezu additiv verhalten, wenn man von den entsprechenden monosubstituierten Benzolen ausgeht. Abweichungen von der Additivität findet man dann [91], wenn die beiden Substituenten über den aromatischen Ring hinweg miteinander konjugieren können. H-H-Kopplungskonstanten können ebenfalls auf chinoide Beiträge hinweisen [92], verhalten sich aber gewöhnlich nahezu additiv [93, 135] wie die C-H- [135] und H-F-Kopplungskonstanten [136]. Die IR-Methode ist jedoch derzeit am allgemeinsten anwendbar, da sie ein Maß für die Störung der Elektronen im Benzolkern selbst liefert.

Zwischen der Summe der Bandenintensitäten ($A_{\nu_{16a}} + A_{\nu_{16b}}$) von *p*-substituierten Benzolen und den Intensitäten der entsprechenden monosubstituierten Benzole sollte ein quantitativer Zusammenhang bestehen, wenn keine Wechselwirkungen zwischen den Substituenten auftreten. So legen Berechnungen am *p*-Dichlorbenzol [85, 86] nahe, daß ν_{16} bei *p*-disubstituierten Benzolen Normalkoordinaten hat, die denen der monosubstituierten Analoga gleichen. Wenn die beiden Sub-

stituenten in einem *p*-disubstituierten Benzol unabhängig voneinander sind, dann folgt aus der Valencebond-Methode, daß die Stabilisierung der dipolaren Form (13) des Schwingungsübergangs (13) \rightleftharpoons (14) gleich der Differenz (beide Substituenten sind Elektronendonoren oder -acceptoren) oder der Summe (ein Substituent ist Elektronendonator, der andere -acceptor) der Ladungsstabilisierung der entsprechenden monosubstituierten Benzole ist.



Wenn man die Dipolbeiträge der beiden Substituenten vektoriell addiert, erhält man Gl. (3), die für alle Substituentenkombinationen gilt.

$$\partial\mu/\partial Q_p = (\partial\mu/\partial Q_1) - (\partial\mu/\partial Q_2) \quad (3)$$

$$\Delta_p = b(\sigma_R^0 - \sigma_R)^2 + c \quad (4)$$

Die Intensität der ν_{16} -Bande eines *p*-disubstituierten Benzols sollte dann Gl. (4) folgen, in der *c* der Beitrag der Oberton- und Kombinationsbanden und *b* eine Konstante ist. Die Konstante *b* sollte in der Nähe von 17600, dem Wert für monosubstituierte Benzole, liegen; allerdings wird die genaue Form der Normalschwingung etwas anders sein.

Wie wir später sehen werden, gilt die Gleichung in der Tat für Substituenten, die nicht in Wechselwirkung miteinander treten. Für Substituenten geringer Symmetrie braucht man kompliziertere Formeln [3]. Ähnliche Beziehungen gelten für die Intensität der ν_{13a} -Schwingung *p*-disubstituierter Benzole [87] und der ν_{16} -Schwingungen *o*- und *m*-disubstituierter Benzole [94], substituierter Pyridine [95] und substituierter Durole [2]. Diese Beziehungen gestatten die Untersuchung der sterischen und elektronischen Effekte, die ein zweiter oder weiterer Substituent auf die π -Elektronenverteilung im aromatischen Ring ausübt.

6. Monosubstituierte Benzole

In Tabelle 1 sind die σ_R^0 -Werte für etwa 140 monosubstituierte Benzole aufgeführt, die aus den Intensitäten der ν_{16} -Schwingungen nach Gl. (1) berechnet wurden. Die Intensitäten der Schwingungen sind weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel [1, 2], wenn keine spezifischen Wechselwirkungen – wie Wasserstoffbindungen – auftreten. So stimmen die Intensitäten der ν_{16} -Bande des Anisols in Tetrachlorkohlenstoff und Isopropanol fast überein, während der Wert für Phenol in Isopropanol deutlich höher liegt. Zur Zeit verwen-

[88] T. F. Lai u. R. E. Marsh, Acta crystallogr. 22, 885 (1967).

[89] C. J. Brown, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 302, 185 (1968).

[90] J. Trotter, S. H. Whitlow u. T. Zobel, J. chem. Soc. (London) A 1966, 353.

[91] J. S. Martin u. D. P. Dailey, J. chem. Physics 39, 1722 (1963).

[92] W. B. Smith u. T. J. Kmet, J. phys. Chem. 70, 4084 (1966).

[93] J. M. Read, R. W. Creceley, R. S. Butler, J. E. Loemker u. J. H. Goldstein, Tetrahedron Letters 1968, 1215.

[94] A. R. Katritzky, M. V. Sinnott, T. T. Tidwell u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 91, 628 (1969).

[95] A. R. Katritzky, C. R. Palmer, C. R. Swinbourne, T. T. Tidwell u. R. D. Topsom, J. Amer. chem. Soc. 91, 636 (1969).

Tabelle 1. Berechnete σ_R^0 -Werte. An Abkürzungen wurden verwendet: Me = Methyl, Et = Äthyl, Prⁱ, Prⁿ = i- bzw. n-Propyl, Buⁿ, Bu^s, Bu^t = n-, sek.- bzw. tert.-Butyl, Ph = Phenyl.

| Verb. | Lös.-mittel | $\pm \sigma_R^0$ ber. | Verb. | Lös.-mittel | $\pm \sigma_R^0$ ber. | Verb. | Lös.-mittel | $\pm \sigma_R^0$ ber. |
|--|-------------------|-----------------------|--|--------------------------------|-----------------------|--|--------------------------------|-----------------------|
| PhH | CCl ₄ | 0.00 | Ph ₃ N | CCl ₄ | -0.44 | PhCH ₂ OH | CCl ₄ | 0.00 |
| PhD | CCl ₄ | 0.00 | PhN(CF ₃) ₂ | CCl ₄ | 0.13 | PhCH ₂ OMe | CCl ₄ | 0.05 |
| PhF | CCl ₄ | -0.34 | PhNHNH ₂ | C ₆ H ₁₂ | -0.49 | PhCHBr ₂ | CCl ₄ | 0.00 |
| PhCl | CCl ₄ | -0.22 | Ph ₂ (NH) ₂ | CCl ₄ | -0.44 | PhCH ₂ Cl | CCl ₄ | 0.00 |
| PhBr | CCl ₄ | -0.23 | PhNHOH | CHCl ₃ | -0.22 | Ph ₃ CH | CCl ₄ | -0.11 |
| PhJ | CCl ₄ | -0.22 | PhNMeCOMe | CHCl ₃ | -0.41 | PhCH(OCH ₃) ₂ | CCl ₄ | 0.00 |
| PhJCl ₂ | CHCl ₃ | 0.12 | PhNHCOMe | CHCl ₃ | -0.41 | PhCH ₂ Br | CCl ₄ | 0.00 |
| Ph ₂ J ⁺ | DMSO | +0.28 | PhNO | CCl ₄ | 0.07 | PhCHCl ₂ | CCl ₄ | 0.00 |
| PhOH | CCl ₄ | -0.40 | Ph ₂ N ₂ | CCl ₄ | 0.06 | Ph ₄ C | C ₆ H ₆ | -0.13 |
| PhOMe | CCl ₄ | -0.43 | PhNCO | CCl ₄ | -0.40 | PhCH ₂ ND ₃ ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | 0.00 |
| PhOEt | CCl ₄ | -0.44 | PhNCS | CCl ₄ | -0.35 | PhCCl ₃ | CCl ₄ | 0.00 |
| PhOPr ⁿ | CCl ₄ | -0.43 | PhNSO | CCl ₄ | 0.09 | PhCBr ₃ | CCl ₄ | 0.00 |
| Ph ₂ O | CCl ₄ | -0.36 | PhNCNPh | CCl ₄ | -0.46 | PhCF ₃ | CCl ₄ | +0.11 |
| PhOCOMe | CCl ₄ | -0.24 | PhNO ₂ | CCl ₄ | +0.17 | PhC ₂ F ₅ | CCl ₄ | +0.08 |
| PhOCOCF ₃ | CCl ₄ | -0.23 | PhN ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ | D ₂ O | +0.30 | Ph ₂ | CCl ₄ | -0.10 |
| PhOSO ₂ Me | CCl ₄ | -0.26 | PhND ₃ ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | -0.18 | PhCH=CH ₂ | CCl ₄ | 0.05 |
| PhOCF ₃ | CCl ₄ | -0.25 | PhND ₂ Me ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | -0.15 | PhCH-CHCOOEt | CCl ₄ | 0.10 |
| PhOH | D ₂ O | -0.42 | PhNDMe ₂ ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | -0.14 | PhCH=CHNO ₂ | CCl ₄ | 0.13 |
| PhO ⁻ Na ⁺ | D ₂ O | -0.59 | PhNMe ₃ ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | -0.15 | PhCH=CHN(CH ₂) ₅ | C ₆ H ₁₂ | -0.31 |
| PhSH | CCl ₄ | -0.20 | PhNDMeNDPh ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | -0.59 | PhCHO | CCl ₄ | +0.24 |
| PhSMe | CCl ₄ | -0.25 | PhPCl ₂ | CHCl ₃ | 0.06 | PhCOMe | CCl ₄ | +0.22 |
| PhSEt | CCl ₄ | -0.19 | PhPMe ₂ | C ₆ H ₁₂ | 0.08 | Ph ₂ CO | CCl ₄ | +0.19 |
| Ph ₂ S | CCl ₄ | -0.19 | Ph ₃ P | CCl ₄ | 0.06 | PhCOOH | CCl ₄ | +0.29 |
| PhSCOMe | CCl ₄ | 0.08 | PhPMe ₃ ⁺ Cl ⁻ | D ₂ O | 0.08 | PhCOOMe | CCl ₄ | +0.16 |
| PhSCF ₃ | CCl ₄ | 0.00 | Ph ₄ P ⁺ Br ⁻ | CHCl ₃ | 0.08 | PhCOOEt | CCl ₄ | +0.18 |
| PhS ⁻ Na ⁺ | D ₂ O | -0.33 | PhP(O)(OH)SiMe ₃ | CHCl ₃ | 0.09 | PhCOCl | CCl ₄ | +0.21 |
| PhSO ₃ ⁻ Na ⁺ | D ₂ O | 0.00 | PhPO(OH) ₂ | D ₂ O | 0.08 | Ph ₂ C ₂ | CCl ₄ | 0.15 |
| Ph ₂ SO ₂ | CHCl ₃ | 0.06 | PhP(O)(OH)GeMe ₃ | CHCl ₃ | 0.08 | PhC≡CH | CCl ₄ | 0.07 |
| PhSO ₂ Me | CHCl ₃ | +0.07 | Ph ₃ P | CHCl ₃ | 0.03 | PhCN | CCl ₄ | +0.09 |
| PhSO ₃ Me | CCl ₄ | +0.09 | Ph ₃ As | CHCl ₃ | 0.07 | PhCF(CF ₃) ₂ | CCl ₄ | 0.02 |
| PhSO ₂ Cl | CCl ₄ | +0.11 | Ph ₅ As | CHCl ₃ | 0.04 | PhC(OH)(CF ₃) ₂ | CCl ₄ | 0.11 |
| PhSO ₂ ⁻ Na ⁺ | D ₂ O | 0.00 | Ph ₃ Sb | CHCl ₃ | 0.07 | PhC(OMe) ₃ | CCl ₄ | 0.00 |
| Ph ₂ SO | CCl ₄ | 0.07 | Ph ₂ Sb | CHCl ₃ | 0.06 | PhSiMe ₃ | CCl ₄ | 0.00 |
| PhSF ₅ | CCl ₄ | 0.00 | Ph ₃ Bi | CHCl ₃ | 0.10 | Ph ₄ Si | CHCl ₃ | 0.00 |
| Ph ₂ Se | CHCl ₃ | -0.19 | PhMe | CCl ₄ | -0.10 | PhGeMe ₃ | CCl ₄ | -0.10 |
| PhND ₂ | CCl ₄ | -0.47 | PhEt | CCl ₄ | -0.10 | Ph ₄ Ge | CHCl ₃ | 0.00 |
| PhNHMe | CCl ₄ | -0.52 | PhPr ⁿ | CCl ₄ | -0.11 | Ph ₄ Sn | CHCl ₃ | 0.00 |
| PhNDMe | CCl ₄ | -0.52 | PhPr ⁱ | CCl ₄ | -0.12 | Ph ₄ Pb | CHCl ₃ | 0.00 |
| PhNMe ₂ | CCl ₄ | -0.53 | PhBu ^s | CCl ₄ | -0.12 | PhBCl ₂ | CCl ₄ | +0.30 |
| PhNHEt | CCl ₄ | -0.52 | PhBu ^t | CCl ₄ | -0.13 | PhB(OH) ₂ | DMSO | +0.23 |
| PhNHBu ⁿ | CCl ₄ | -0.54 | PhCH(CH ₂) ₂ | CCl ₄ | -0.18 | Ph ₃ B ⁻ Na ⁺ | DMSO | -0.13 |
| PhNHPr ⁱ | CCl ₄ | -0.53 | PhCH(CH ₂) ₃ | CCl ₄ | -0.12 | Ph ₃ B | Äther | +0.22 |
| PhNEt ₂ | CCl ₄ | -0.57 | PhCH(CH ₂) ₄ | CCl ₄ | -0.14 | Ph ₃ Al | Äther | 0.11 |
| PhN(CH ₂) ₂ | CCl ₄ | -0.38 | PhCH(CH ₂) ₅ | CCl ₄ | -0.13 | Ph ₂ Zn | Äther | 0.11 |
| PhN(CH ₂) ₃ | CCl ₄ | -0.55 | PhCH ₂ CHO | CCl ₄ | 0.11 | Ph ₂ Cd | Äther | 0.10 |
| PhN(CH ₂) ₄ | CCl ₄ | -0.63 | PhCH ₂ CN | CCl ₄ | 0.09 | Ph ₂ Hg | CHCl ₃ | 0.03 |
| PhN(CH ₂) ₅ | CCl ₄ | -0.47 | Ph ₂ CH ₂ | CCl ₄ | 0.12 | PhLi | Äther | 0.14 |
| Ph ₂ NH | CCl ₄ | -0.50 | | | | | | |

den wir diese Technik, um Wasserstoffbindungen und Komplexbildungen zu untersuchen [96].

Die Konstante (100 Einheiten, $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Gl. (1) trägt der Kombination von f und g [97] der „in-phase“-C-H-Knickschwingungen Rechnung, die in der Nähe von 1600 cm^{-1} liegen. Da ihre Intensitäten wahrscheinlich schwanken, schätzen wir den Fehler auf ± 50 Einheiten. σ_R^0 -Werte, die weniger als 0.1 Einheiten betragen, werden daher besser aus den Intensitäten bei polysubstituierten Benzolen bestimmt, in denen die beiden Substituenten sich wahrscheinlich nicht gegenseitig beeinflussen, oder aus den Intensitäten von Olefinen.

Die ν_{16} -Intensitäten sind zwar ein Maß für die Störung der π -Elektronen, zeigen aber nicht die Richtung der Elektronenbewegung – zum Substituenten hin oder vom Substituenten weg – an. Für viele Substituenten

erhält man diese Richtung offensichtlich mit andern Methoden, z. B. der NMR-Spektroskopie, doch können für diesen Zweck auch die ν_{13} -Intensitäten herangezogen werden. In Benzol selbst ist diese Bande erlaubt; ihre Intensität wird durch elektronenabgebende Substituenten erhöht und durch elektronenanziehende Substituenten erniedrigt [87]. Eine gewisse Unklarheit kann bei Substituenten auftreten, die nur einen geringen Effekt haben, doch gestatten Untersuchungen mit polysubstituierten Verbindungen im allgemeinen eine klare Entscheidung. Wenn die Richtung der π -Elektronenstörung geklärt ist, ist diese in Tabelle 1 angegeben; elektronenabgebende Substituenten haben negative σ_R^0 -Werte. Die Vorzeichen für Substituenten mit geringem Effekt, z. B. für Derivate der Elemente der IV. und V. Gruppe [98], wurden im allgemeinen mit Hilfe der *m*-Derivate bestimmt.

[96] A. R. Katritzky, S. Ohlenrott, B. Ternai u. R. D. Topsom, unveröffentlicht.

[97] D. H. Whiffen, Spectrochim. Acta 7, 253 (1955).

[98] J. M. Angelelli, R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky, R. D. Topsom u. L. Yakhontov, J. Amer. chem. Soc. 91, 4500 (1969).

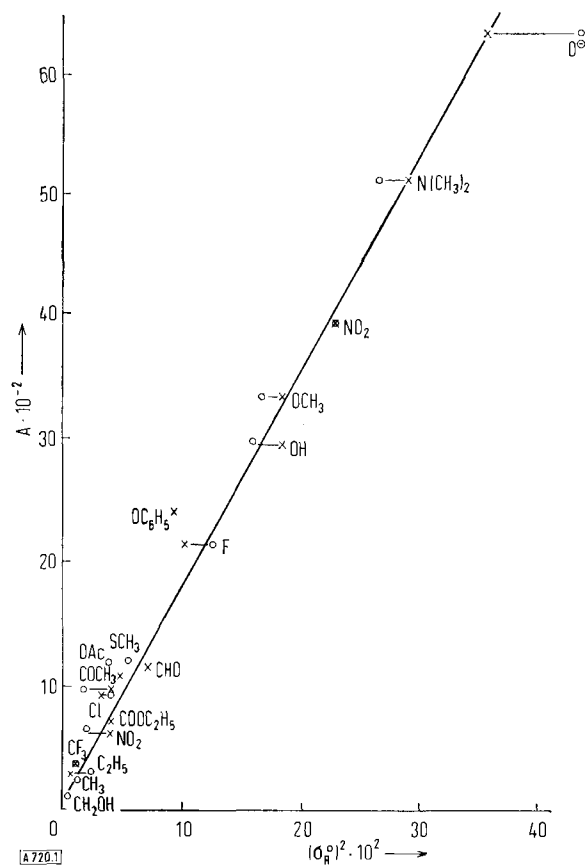


Abb. 1. Korrelation von A ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) mit $(\sigma_R^0)^2$ nach Gl. (1).
o: Werte aus Reaktivitätsmessungen, x: Werte aus ^{19}F -NMR-Spektren.

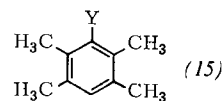
Die Ergebnisse stimmen im allgemeinen gut mit den σ_R^0 -Werten aus NMR- oder Reaktivitätsmessungen überein (Abb. 1). Da die Ergebnisse für die einzelnen Substituenten an anderer Stelle^[2] diskutiert wurden, beschränken wir uns hier auf wenige Beispiele.

Wir erwähnten bereits^[2], daß die σ_R^0 -Werte, die man aus den IR-Intensitäten erhält, ein Maß für die mesomere Wechselwirkung sind; Berechnungen^[54,99] stützen diese Ansicht.

7. Sterische Effekte. Ergebnisse der Untersuchungen von Durolen

Das Konzept, daß die mesomere Wechselwirkung zwischen Ring und Substituent durch Verdrillung verringert wird, ist die Basis der gegenwärtigen Konjugationstheorie. Zum Beispiel ermittelten Taft et al.^[63] aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von 4-Fluor-*N,N*,2-trimethylanilin einen σ_R^0 -Wert von -0.24 für die verdrillte $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, also eine Abnahme des mesomeren Effekts um 56% durch den sterischen Effekt einer *o*-Methylgruppe. Wir benutzten substituierte Durole (15), um den Einfluß der sterischen Hinderung auf die IR-Intensität zu untersuchen. Das IR-Spektrum von Durol [(15), $\text{Y} = \text{H}$] zeigt eine Bande nahe 1600 cm^{-1} ; die ν_{16} -Schwingung ist wegen der D_{2h} -Symmetrie des Moleküls verboten. Obgleich offensichtlich für Durol noch keine Normalkoordinaten-

[99] A. K. Chandra, Molecular Physics 14, 577 (1968).



Analyse ausgeführt wurde, legen doch die Schwingungsformen von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol^[85] nahe, daß die ν_{16a} -Schwingung von der im Benzol nicht abweicht. Die sterische Hinderung bei Durolen ist oft untersucht worden; UV-Spektren^[100], Dipolmomente^[101], NMR-Abschirmungen^[102] und chemische Reaktivität^[103] haben gezeigt, daß die Konjugation der Substituenten im Vergleich zu den Phenyl-Derivaten herabgesetzt ist.

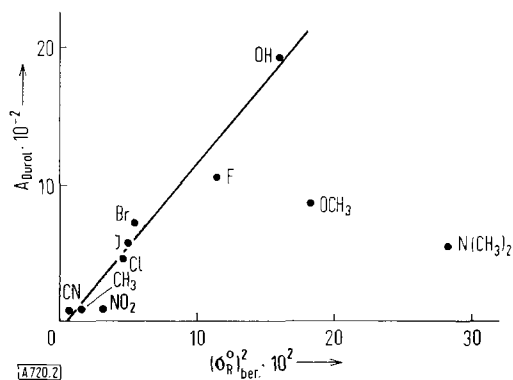


Abb. 2. Korrelation von A_{Durol} ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) mit $(\sigma_R^0)^2$ nach Gl. (5).

In Abbildung 2 sind die A -Werte der Durole gegen $(\sigma_R^0)^2$ der entsprechenden Substituenten aufgetragen. Substituenten mit zylindrischer Symmetrie (CN , CH_3 , Halogene und möglicherweise OH) zeigen eine lineare Abhängigkeit, wie mit der Methode der kleinsten Quadrate nach Gl. (5) gefunden wurde; der kleine von Null verschiedene Abschnitt auf der Ordinate ist wahrscheinlich ohne Bedeutung. Die geringeren Gesamtwerte für symmetrische Substituenten an Durolen könnten das Ergebnis eines im Vergleich zu Benzol geringeren Beitrags der CH -Knickschwingung zur ν_{16} -Schwingung des Durols sein^[86].

$$A_{\text{Durol}} = 11300 (\sigma_R^0)^2 - 30 \quad (5)$$

Gleichung (5) zeigt, daß die Substituenten geringerer Symmetrie – $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , NO_2 – im Durol σ_R^0 -Werte von 0.23, 0.28 bzw. 0.10 haben. Das bedeutet, daß 58, 35 bzw. 41% der Resonanzwechselwirkung durch den sterischen Effekt ausgelöscht werden. Mit der Beziehung

$$\sigma_R^t = \sigma_R^0 \cos \Phi$$

zwischen Verdrillungswinkel Φ und Resonanzwechselwirkung, in der σ_R^0 der Wert für den verdrillten Substituenten ist, ergeben sich folgende Verdrillungs-

[100] B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 355 (1957).

[101] H. Kofod, L. E. Sutton, P. E. Verkade u. B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 790 (1959); R. H. Birtles u. G. C. Hampson, J. chem. Soc. (London) 1937, 10.

[102] P. Diehl u. G. Svegliado, Helv. chim. Acta 46, 461 (1963).

[103] E. Baciocchi u. G. Illuminati, J. Amer. chem. Soc. 86, 2677 (1964).

winkel: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 65° , OCH_3 49° , NO_2 54° . (Dieses Verfahren impliziert, daß keine π -induktiven Effekte vorhanden sind; siehe unten.) Diese Ergebnisse stimmen einigermaßen^[2] mit Literaturwerten überein. Andere Untersuchungen^[38,104] deuten darauf hin, daß die OH-Gruppe in Hydroxydurol weitgehend coplanar mit dem Ring ist.

8. *p*-Disubstituierte Benzole

Gleichung (4) gibt die Intensität der IR-Bande bei *p*-disubstituierten Benzolen mit Substituenten an, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen.

c ist der Beitrag der Oberton- und Kombinationsbanden. *p*-Disubstituierte Benzole haben Obertonbanden nahe 1900 und 1630 cm^{-1} . Die Schwingungsrasse dieser Banden ist A_1 für Verbindungen mit C_{2v} -Symmetrie und B_{3u} für symmetrisch substituierte (V_h)

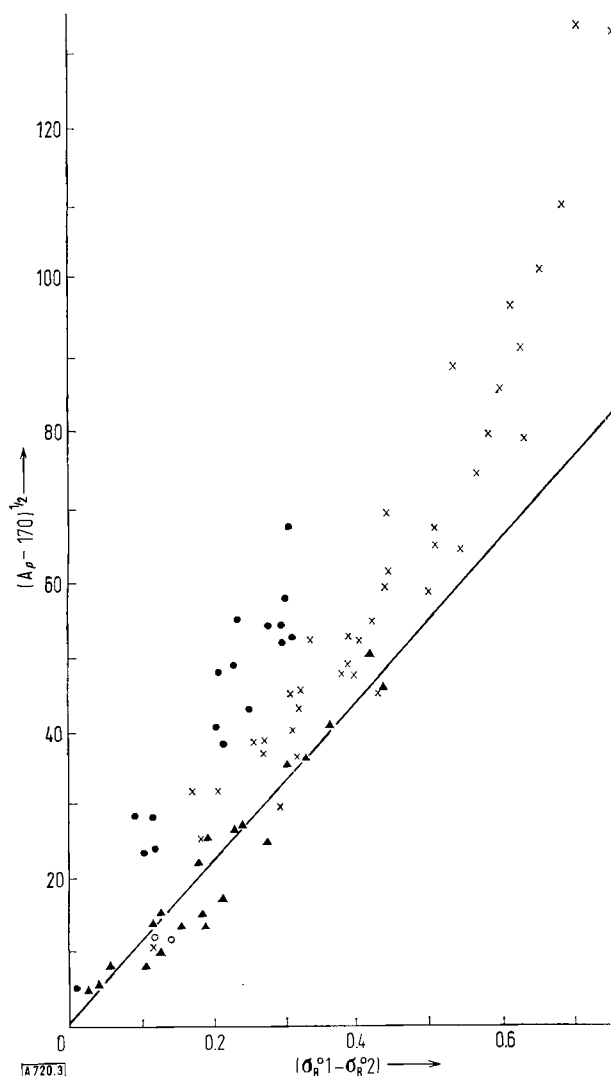


Abb. 3. Graphische Darstellung der Gl. (6) unter Berücksichtigung des Asymmetrieeffekts. ● starker Donor kombiniert mit d-Orbitalacceptor; ▲ andere Donor-Donor-Verbindungen; ○ andere Acceptor-Acceptor-Verbindungen; × andere Donor-Acceptor-Verbindungen. Die gezeichnete Linie wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate der ▲-Punkte ermittelt.

[104] C. E. Ingham u. G. C. Hampson, J. chem. Soc. (London) 1939, 981; N. A. Puttnam, *ibid.* 1960, 5100.

Verbindungen^[97]. Bei Verbindungen mit C_{2v} -Symmetrie sollte also die Bande bei 1630 cm^{-1} mit den erwähnten Banden kombinieren. Bei symmetrischen *p*-substituierten Verbindungen kann man die Intensität der Bande bei 1630 cm^{-1} messen^[3], da bei ihnen die ν_{16} -Schwingung verboten ist. Das gleiche gilt näherungsweise für einige der weniger symmetrischen Verbindungen. Als Durchschnittswert für c ergaben sich 170 Einheiten. In Abbildung 3 ist $(A_p - 170)^{1/2}$ gegen $\sigma_R^O1 - \sigma_R^O2$ aufgetragen. Dabei wurden Nitrobenzole, die eine zweite elektronenanziehende Gruppe in *p*-Stellung tragen, ausgelassen, da die Werte für diese Verbindungen^[3] aus der Reihe fallen. Die Ursache ist möglicherweise das relativ niedrige Ionisierungspotential der Nitrogruppe, das zu einer Umkehrung der normalen Elektronenanziehung dieser Gruppe führt. Zur Zeit untersuchen wir *p*-nitroso- und *p*-azo-substituierte Benzole^[105], da deren Substituenten noch niedrigere Ionisierungspotentiale haben.

Abbildung 3 zeigt, daß sich die meisten Verbindungen mit Donor-Donor- und Acceptor-Acceptor-Substituenten erwartungsgemäß verhalten. Die Gerade ist nach der Methode der kleinsten Quadrate so gelegt, daß sie der Gleichung

$$A_p = 11800 (\sigma_R^O1 - \sigma_R^O2) + 170 \quad (6)$$

gehört. Enthalten die Verbindungen asymmetrische Substituenten, gilt eine kompliziertere Beziehung, da σ_R^O ein Vektor ist. Die Punkte in Abbildung 3 sind dementsprechend korrigiert. Die beiden Verbindungsklassen, die der Gl. (6) nicht gehorchen, sind solche mit Donor-Acceptor-Substituenten und solche, in denen ein starker Donor $-\sigma_R^O < -0.3$ [z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , F] – mit einem Substituenten gepaart ist, der in Nachbarschaft zum Ring ein leeres d-Orbital hat (z. B. Cl , Br , J , SCH_3).

Die positiven Abweichungen bei Verbindungen mit Donor-Acceptor-Substituenten beruhen auf der Resonanzwechselwirkung zwischen den Substituenten^[3], die zu einer Beteiligung der *p*-chinoiden Form (12) führt. Die Werte für diese Verbindungen liegen dann auf der Geraden, wenn man Gl. (6) durch ein Korrekturglied in Gl. (7) überführt.

$$A_{p-A/D} = 11800 [\sigma_R^O D - \sigma_R^O A + K_A (\sigma_D^+ - \sigma_D)] + 170 \quad (7)$$

Die Donorstärke, welche die Wechselwirkung verstärkt, wird gut durch $(\sigma^+ - \sigma)$ wiedergegeben, doch sind die empirisch gefundenen Werte für den Acceptor (K_A) ungefähr proportional zu σ_R^O und nicht zu $(\sigma - \sigma)$. Wichtig jedoch ist, daß ein Wert für K_A die Wechselwirkung eines Acceptor-Substituenten mit jedem beliebigen Donor in *p*-Stellung beschreibt. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse nach Gl. (7) für *p*-substituierte Benzole mit Donor-Acceptor-Substituenten. K_A beträgt für wichtige Substituenten 0.36 (CO_2CH_3 und $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 0.57 (CHO), 0.45 (COCH_3), 0.55 (NO_2) und 0.29 (CN).

[105] A. R. Katritzky, S. Ohlenrott u. R. D. Topsom, unveröffentlicht.

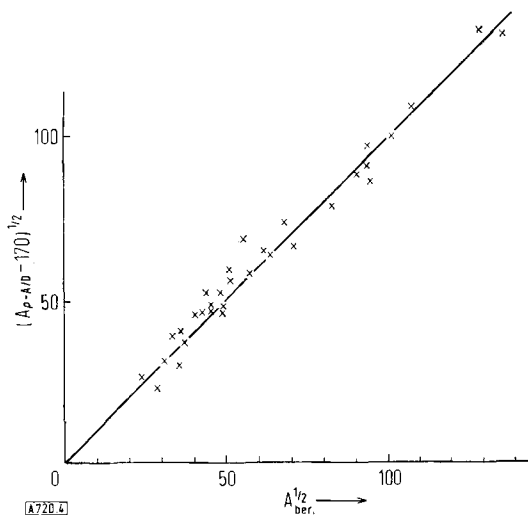


Abb. 4. Vergleich der berechneten mit den beobachteten A-Werten für Donor-Acceptor-Verbindungen [vgl. Gl. (7)]. Die Gerade hat die Steigung 1.

Die obigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich die Wechselwirkungen in Fluorbenzolen, die elektronenanziehende Substituenten enthalten, bis zu einem gewissen Grad addieren, so daß die ^{19}F -NMR-Spektren keine genauen $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Werte für diese Substituenten liefern. Allerdings ist $\sigma^{+}-\sigma$ für F klein (-0.11); diese Resonanz sollte den beobachteten $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Wert um höchstens 0.03 Einheiten erhöhen.

9. d-Orbitalwechselwirkungen

Die Halogene verhalten sich normalerweise wie Resonanzdonoren mit negativen $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Werten. Jedoch in Verbindungen, in denen Cl, Br und J (aber nicht F) in *p*-Stellung zu einem starken Donor stehen, ist die beobachtete Intensität signifikant höher als man nach Gl. (6) erwarten sollte. Ähnliche Ergebnisse erhält man für andere Substituenten, die in Nachbarschaft zum Ring freie d-Orbitale haben, und wir haben daher vorgeschlagen^[3,98], daß die Ursache für die Abweichung eine direkte Resonanz zwischen den *p*-Substituenten ist.

Der Effekt nimmt bei den d-Orbitalacceptoren in der Reihe $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ und bei den Donoren in der Reihe $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{NHCH}_3 > \text{ND}_2 > \text{OCH}_3 > \text{F}$ ab. Die Unstimmigkeit läßt sich durch Einführen eines Korrekturgliedes in Gl. (6) ausgleichen^[3]; man erhält Gl. (8), in der sich X auf den d-Orbitalacceptor bezieht.

$$A_{\text{p-X-D}} = 11800 (\sigma_{\text{R}}^{\circ}\text{D} - \sigma_{\text{R}}^{\circ}\text{X} + K_{\text{X}}\sigma_{\text{R}}^{\circ}\text{D})^2 + 170 \quad (8)$$

Einige K_{X} -Werte^[3,98] sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. K_{X} -Werte für d-Orbitalacceptoren.

| Substituent | K_{X} | Substituent | K_{X} |
|-------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| Cl | 0.32 | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | 0.48 |
| Br | 0.42 | $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ | 0.50 |
| J | 0.55 | $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ | 0.65 |
| SCH_3 | 0.44 | | |
| $\text{S}(\text{CH}_3)_2^{+}$ | 0.67 | | |

In Abbildung 5 sind für einige Halogenbenzole mit elektronenanziehenden Substituenten in *p*-Stellung die beobachteten A-Werte gegen die nach Gl. (8) berechneten aufgetragen. Es zeigt sich, daß für alle Fälle ein K_{X} -Wert pro Substituent ausreicht. Man beachte, daß Gl. (8) eine andere Form als die für normale Donor-Acceptor-Verbindungen gültige Gl. (7) hat.

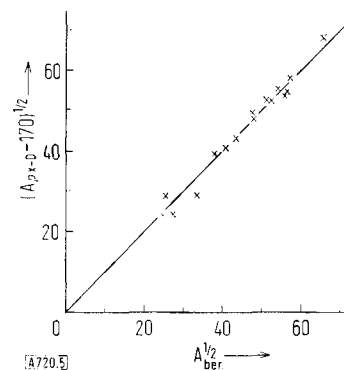


Abb. 5. Vergleich der berechneten mit den beobachteten A-Werten [vgl. Gl. (8)] für Verbindungen, in denen ein starker Donor mit einem d-Orbitalacceptor kombiniert ist. Die Gerade hat die Steigung 1.

An anderer Stelle^[3,98] haben wir die zahlreichen Beweise für die d-Orbitalbeteiligung an π -Bindungen diskutiert. Die Ergebnisse von IR-Studien, die auch den geladenen Substituenten $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]^{+}$ einschließen, können mit anderen Theorien – wie der Polarisierbarkeit der Bindung zwischen dem Substituenten mit d-Orbital und dem Ring – nicht vernünftig erklärt werden. Zusätzliche Beweise liefern unsere Untersuchungen^[87] der Bande bei 1500 cm^{-1} , da man an ihrer Gestalt bei *p*-substituierten Benzolen zeigen kann, daß in diesen Verbindungen für *beide* Substituenten die Resonanz mit dem Ring erhöht ist.

Wechselwirkungen dieses Typs zwischen Fluor (als Donor) und d-Orbitalacceptoren sollten die $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Werte, die man für solche Substituenten aus den ^{19}F -NMR-Spektrum erhält, beeinflussen. Die direkte Exaltation ist $K_{\text{X}}\sigma_{\text{R}}^{\circ}(\text{F})$; wir können die $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Werte korrigieren, wenn wir annehmen, daß die Änderung zur Hälfte darauf beruht, daß sich Fluor als stärkerer Donor verhält, und zur Hälfte auf der d-Orbitalwechselwirkung. So beträgt der nach der ^{19}F -NMR-Methode berechnete $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Wert für Jod 0.17, während die Addition von 0.08 Einheiten [$1/2 K_{\text{X}}\sigma_{\text{R}}^{\circ}(\text{F})$] einen Wert von 0.25 liefert, der mit unseren Ergebnissen an monosubstituierten Benzolen (Tabelle 1) übereinstimmt.

10. Der π -induktive Effekt geladener Substituenten

Die Untersuchung von acht *p*-substituierten Verbindungen, die $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^{+}$ - oder $[\text{ND}_3]^{+}$ -Gruppen tragen, ergab^[3] eindeutig, daß diese Gruppen Resonanzdonoren mit $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ -Werten von -0.15 bzw. -0.18 sind. Der $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]^{+}$ -Substituent^[98] ist offensichtlich ein schwacher Donor (-0.09), während die $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{+}$ -Gruppe^[98] nur einen schwachen Resonanzeffekt un-

bestimmter Richtung hat. Diese Verzerrung des π -Systems weg vom geladenen Substituenten ist im Einklang mit anderen Befunden: pK_a -Messungen liefern^[106] einen σ_R -Wert von -0.11 für $[N(CH_3)_3]^+$; aus ^{19}F -NMR-Daten^[107] des Trimethyl-*p*-fluoraniliniumchlorids erhält man $\sigma_R^o = -0.08$ für $[N(CH_3)_3]^+$; pK -Werte substituierter Phenole^[108] und die Gleichung

$$\sigma_R = 1.5 (\sigma_p - \sigma_m)$$

liefern $\sigma_R = -0.12$ für $[N(CH_3)_3]^+$ (aber $+0.25$ für $[S(CH_3)_2]^+$). Die Wirkung der $[N(CH_3)_3]^+$ -Gruppe auf die chemischen Verschiebungen des Benzolkerns deuten auf eine etwas höhere Elektronendichte in der *p*- als in der *m*-Stellung zur $[N(CH_3)_3]^+$ -Gruppe^[109], doch wurde dies auf eine Abschwächung des induktiven Effekts mit zunehmender Entfernung zurückgeführt. Eine Resonanz zwischen Ring und Substituent wurde nicht in Betracht gezogen.

Die Reaktivität geladener Substituenten hat in jüngster Zeit viel Aufmerksamkeit erregt^[110–112, 143], da kinetische und Produktanalysen gezeigt haben, daß bei der elektrophilen Substitution die *p*-Stellung in beträchtlichem Ausmaß angegriffen wird. Von der Oxoniumgruppe wurde berichtet^[113], daß sie zu 100% in *p*-Stellung dirigiert. Mindestens einige dieser Autoren^[111, 143] haben erkannt, daß der Substituent die Elektronendichte in *p*-Stellung durch Wechselwirkung zwischen seinen besetzten d-Orbitalen und dem Ring erhöhen kann. Unsere Arbeit liefert starke Hinweise darauf und könnte einen Einfluß auf Berechnungen haben^[25, 114, 144], bei denen für die Wirkung der Ammonium- und Trimethylammonium-Gruppe auf das π -System nur die entgegengesetzt wirkenden π -induktiven Effekte berücksichtigt wurden.

Die Ansicht, daß ein Substituent einen beträchtlichen I_π -Effekt ausüben kann, d. h. das π -Elektronensystem eines aromatischen Rings durch sekundäre Änderung der σ -Ladungsverteilung an den benachbarten aromatischen Kohlenstoffatomen oder durch einen Feldeffekt beeinflusst, ist durch diese Ergebnisse unhaltbar geworden, da dieser Effekt nicht in der beobachteten Richtung wirken sollte. Auch das Fehlen eines signifikanten Effekts von Substituenten wie $[CH_2NR_3]^+$ ^[115],

$C(CN)_3$ ^[116, 116] und CCl_3 ^[2, 116], die sicher alle einen starken primären induktiven Effekt haben, auf das π -System sind ein starker Beweis für unsere Ansicht, ebenso wie die Abnahme der σ_R^o -Werte für unsymmetrische Substituenten, wenn diese aus der Ebene des aromatischen Rings herausgedreht sind^[2, 117]. CF_3 nimmt eine gewisse Ausnahmestellung ein^[2, 118, 119].

Unsere Ergebnisse erlauben keine detaillierten Aussagen über das Ausmaß der Abstoßung zwischen den besetzten Orbitalen des Substituenten und dem π -System des Rings. Daß dieser Effekt auch bei der $[N(CH_3)_3]^+$ -Gruppe auftritt, zeigt, daß auch CR_3 und wahrscheinlich auch Substituenten wie NR_2 , die einsame Elektronenpaare besitzen, eine ähnliche Wirkung haben. Allerdings glauben wir, daß NR_2 die Störung des π -Systems hauptsächlich durch Elektronenabgabe aufgrund von Konjugation verursacht. Schon früher hatten einige Autoren erkannt, daß der I_π -Effekt Abstoßungseffekte einschließt. Selbst wenn I_π -Effekte aufgrund der Polarität der Bindungen eines Substituenten zu vernachlässigen sind, wirkt dieser Abstoßungseffekt in die umgekehrte Richtung; wir weisen daher dringend darauf hin, daß man deutlich angibt, welcher Effekt jeweils gemeint ist. Es wurde auch berichtet^[119], daß die Abstoßungseffekte in gewissen Fällen direkt die Stellungen, die nicht mit dem Substituenten verknüpft sind, beeinflussen. Sehr notwendig sind Untersuchungen von Modellverbindungen, in denen verschiedene Atome eines Substituenten in der Nähe von *o*- oder *m*-Positionen stehen.

11. Folgerungen

Aus den besprochenen Arbeiten schließen wir, daß es in sterisch nicht gehinderten Systemen nur drei wichtige Effekte eines Substituenten auf den Benzolring gibt:

1. Konjugations- oder mesomere Wechselwirkungen. Dieser Effekt tritt hauptsächlich in *o*- und *p*-Stellung auf und bewirkt, daß Elektronen vom Ring auf den Substituenten oder umgekehrt übertragen werden.
2. Abstoßung der π -Elektronen des Rings durch *p*-Elektronen des Substituenten. Dieser Effekt beeinflusst zwar hauptsächlich die *o*- und *p*-Position, doch ist das Endergebnis eine Neuverteilung der π -Elektronendichte im Ring.
3. Ein direkter Feldeffekt des Substituentenpotentials auf einen Reaktions- oder Meßort irgendwo im Ring. Dieser Faktor wird nur dann sichtbar, wenn die Meßmethode einen Feldeffekt erfassen kann. Ein neueres Beispiel dafür^[17, 145, 146] ist die Beobachtung, daß – sofern nicht stark polare Lösungsmittel verwendet werden – alicyclische Fluoride keine ^{19}F -NMR-Ver-

[106] W. A. Sheppard, unveröffentlichte Ergebnisse zitiert in [3].

[107] R. W. Taft jr., unveröffentlichte Ergebnisse zitiert in [3].

[108] S. Oae u. C. C. Price, J. Amer. chem. Soc. 80, 3425 (1958).

[109] G. Fraenkel u. J. P. Kim, J. Amer. chem. Soc. 88, 4203 (1966).

[110] M. Brickman u. J. H. Ridd, J. chem. Soc. (London) 1965, 6845; M. Brickman, J. H. P. Utley u. J. H. Ridd, ibid. 1965, 6851; A. Gastaminza, T. A. Modro, J. H. Ridd u. J. H. P. Utley, ibid. B 1968, 534.

[111] H. M. Gilow u. G. L. Walker, J. org. Chemistry 32, 2580 (1967); H. M. Gilow, R. B. Camp u. E. C. Clifton, ibid. 33, 230 (1968).

[112] C. W. L. Bevan, T. A. Emokpae u. J. Hirst, J. chem. Soc. (London) B 1968, 238.

[113] N. N. Nesmayanov, T. P. Tolstaya, L. S. Isaeva u. A. V. Grid, Doklady Akad. Nauk SSSR 133, 602 (1960).

[114] D. T. Clark, Theoret. chim. Acta 10, 352 (1968); D. R. Williams, Molecular Physics 12, 33 (1967).

[115] J. K. Williams, E. L. Martin u. W. A. Sheppard, J. org. Chemistry 31, 919 (1966).

[116] W. A. Sheppard, Trans. New York Acad. Sci. 29, 700 (1967).

[117] M. J. S. Dewar u. Y. Takeuchi, J. Amer. chem. Soc. 89, 390 (1967).

[118] M. J. S. Dewar u. A. P. Marchand, J. Amer. chem. Soc. 88, 354 (1966).

[119] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 87, 2410 (1965).

schiebung aufgrund des Feldeffektes eines fernen Substituenten zeigen, wohl aber Arylfluoride. Dies kommt offensichtlich daher, daß der Feldeffekt die ungepaarten *p*-Elektronen des Fluoratoms von Arylfluoriden dazu bringt, mit dem π -System des aromatischen Rings in Konjugation zu treten; das ist bei den alicyclischen Systemen nicht möglich.

Außerdem gibt es wahrscheinlich einen geringen σ -induktiven Effekt, der aber schnell – und alternierend – mit der Länge der Kohlenstoffkette abnimmt.

Bei disubstituierten Benzolen existiert die zusätzliche Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen den Substituenten, die hauptsächlich als Konjugationseffekt bemerkt wird, wozu die Substituenten in *o*- oder *p*-Stellung zueinander stehen müssen.

Eingegangen am 21. Oktober 1968,
ergänzt am 6. Oktober 1969 [A 720]
Übersetzt von Dr. Barbara Schröder, Heidelberg

- [120] I. Mochida u. Y. Yoneda, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1479 (1968).
- [121] N. Bodor, Rev. roum. Chim. 13, 555 (1968).
- [122] K. Bowden u. D. C. Parkin, Canad. J. Chem. 47, 185 (1969).
- [123] V. Palm, Org. Reactivity (Tartu State Univ.) 5, 583 (1968).
- [124] N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 91, 352 (1969).
- [125] Siehe z. B. J. D. Bene u. H. H. Jaffé, J. chem. Physics 49, 1221 (1968).
- [126] G. P. Schiemenz, Spectrochim. Acta A 25, 439 (1969), und frühere Mitteilungen in dieser Reihe.
- [127] Umfassende Zusammenstellung von H-Verschiebungen bei monosubstituierten Benzolen s. K. Hayamizu u. O. Yamamoto, J. molecular Spectroscopy 28, 89 (1968).

- [128] G. G. Dveryantseva, V. P. Lezina, V. F. Bystrov, T. N. Olyanova, G. P. Syrova u. Yu. N. Sheinker, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. chim. Nauk 1968, 994.
- [129] Y. Nomura u. Y. Takeuchi, Tetrahedron Letters 1968, 5585, 5665.
- [130] K. Hayamizu u. O. Yamamoto, J. molecular Spectroscopy 29, 183 (1969).
- [131] J. W. Emsley, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2018, 2735, und dort zit. Lit.
- [132] M. J. S. Dewar u. J. Keleman, J. chem. Physics 49, 499 (1968).
- [133] R. Ditchfield u. J. N. Murrell, Molecular Physics 15, 533 (1968).
- [134] Y. Sasaki, S. Ozaki u. M. Suzuki, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 16, 2137 (1968).
- [135] R. W. Crecely, J. M. Read jr., R. S. Butler u. J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta A 24, 685 (1968).
- [136] J. E. Loemker, K. M. Pryse, J. M. Read jr. u. J. H. Goldstein, Canad. J. Chem. 47, 209 (1969).
- [137] M. R. Bramwell u. E. W. Randall, Chem. Commun. 1969, 250.
- [138] J. C. Duinker u. I. M. Mills, Spectrochim. Acta A 24, 417 (1968).
- [139] R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky, M. V. Sinnott, M. Szafran, R. D. Topsom u. L. Yakhontov, Tetrahedron Letters 1968, 5773.
- [140] R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky, M. V. Sinnott, M. Szafran, R. D. Topsom u. L. Yakhontov, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
- [141] A. K. Chandra, Molecular Physics 14, 577 (1968).
- [142] V. O. Jarchow u. L. Kuhn, Acta crystallogr. B 24, 222 (1968).
- [143] S. R. Hartschorn u. J. H. Ridd, J. chem. Soc. (London) B 1968, 1063.
- [144] D. T. Clark, Theoret. chim. Acta 10, 352 (1968).
- [145] E. W. Della, Chem. Commun. 1968, 1558.
- [146] P. E. Petersen, R. J. Bopp u. W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 91, 1251 (1969).

Organogoldchemie

Von Brunhilde Armer[*] und Hubert Schmidbaur[**]

Organogoldverbindungen mit mindestens einer Au–C- σ - oder - π -Bindung sowie Gold-Carboran-Komplexe beanspruchen in zuletzt rasch zunehmendem Maße Beachtung, sowohl in valenztheoretischer und struktureller als auch in praktischer Hinsicht. Insbesondere im Zusammenhang mit der Verwendung von Gold und Derivaten dieses Edelmetalls als heterogene oder homogene Katalysatoren für Reaktionen der Organischen Chemie eröffnen sich interessante Möglichkeiten, stellen sich neue Probleme.

1. Einleitung

Innerhalb der Chemie der Edelmetalle^[1] wird den Organo-Derivaten dieser Elemente seit einigen Jahren zunehmend Bedeutung beigemessen. Diese Entwicklung ist z. B. für Iridium und Platin unübersehbar ge-

worden^[2,3]. – Auch Organogoldverbindungen haben in letzter Zeit steigendes Interesse gefunden, nicht zuletzt wegen ihrer potentiellen Verwendungsmöglichkeiten: Bekannte Beispiele sind die katalytische Aktivität von Gold-Metall bei zahlreichen Syntheseprozessen und die Anwendung thermisch instabiler Organogoldverbindungen zur Erzeugung hochreiner, festhaftender Goldüberzüge auf geeignetem Trägermaterial.

[*] Dr. B. Armer
Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie mbH
6 Frankfurt, Liebigstraße 19

[**] Prof. Dr. H. Schmidbaur
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] W. P. Griffith: The Chemistry of the Rarer Platinum Metals. Interscience, London 1967.

[2] M. Dub: Organometallic Compounds. Springer, New York 1966, 2. Aufl., Bd. 1.

[3] a) M. L. H. Green in G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds. Methuen, London 1968, Bd. 2, S. 28, 208, 255–257, 274, 277–280; b) G. E. Coates u. F. Glockling in H. H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold, New York 1960, S. 426.