

### 113. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen carbocyclischen Substanzen, V. Mittel.: Der Resonanz-effekt<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 13. Februar 1935.)

Die wellenmechanische Berechnung des Potentials zweier Wasserstoffatome durch Heitler-London ergibt, wie aus Figur 1 ersichtlich ist<sup>2)</sup>, daß der Verlauf der Potentialkurve durch zwei Faktoren bestimmt ist: den Kernabstand und die Spin-Richtung. Sind die Spin-Richtungen parallel, so erfolgt nur Abstoßung und man erhält die  $^3\Sigma$  Kurve; sind sie antiparallel, so liegt bis zu etwa  $0.8 \text{ \AA}$  Abstand in der Hauptsache Anziehung vor, die zu Molekülbindung führt; der Potentialverlauf wird hier durch die Kurve  $^1\Sigma$  gegeben, während die darunter liegende gestrichelte Kurve den Potentialverlauf darstellt, wie ihn das Experiment liefert. Die Kurve  $^1\Sigma$  stellt die Summe der Coulombschen Potentiale und des Resonanzpotentials dar, welches letzteres den weitaus größten Teil dieser Summe ausmacht. Die kleine Kurve C gibt den Verlauf der Coulombschen Potentiale allein wieder. Die Entfernungen sind in Werten  $R/a_0$  angegeben, wo R den Kernabstand und  $a_0$  den Radius des ersten Bohrschen Kreises ( $0.53 \text{ \AA}$ ) bedeutet.

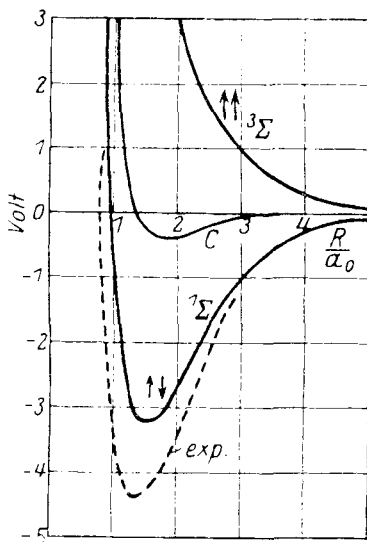


Fig. 1. Verlauf der Potentialkurven, die die Wechselwirkungsenergie zweier Wasserstoffatome darstellen.

In die Schrödingersche Gleichung geht die Spin-Richtung nicht ein. In ihr finden sich nur Coulombsche Potentiale:

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[ E - \left( \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \right] \psi = 0$$

Das Resultat der Rechnungen beim Wasserstoff, daß der Potentialverlauf nur vom Kernabstand und der Spin-Richtung abhängt, ist deshalb

<sup>1)</sup> O. Schmidt, B. **67**, 1870 (I), 2078 (II) [1934], **68**, 60 (III), 356 (IV) [1935]; vergl. auch vorstehende Berichtigung.

In der III. Mittel. könnten die Ausführungen auf S. 64 und 65 zu Mißverständnissen Veranlassung geben. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist eine  $e$  Funktion, in der die Aktivierungs- und nicht die Reaktions-Wärme vorkommt; es könnte also den Eindruck erwecken, als ob die Benützung der Werte für die Bindungs-Energien für die Berechnung der  $k$  Werte unstatthaft sei. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß es sich bei den angestellten Rechnungen um die Differenz  $\Delta$  der Aktivierungs-Energien  $A_1$  und  $A_2$  bei der Dissoziation zweier C-C-Bindungen handelt und diese doch nur durch die Differenz zugehörigen Dissoziations-Energien gegeben sein kann:  $A_1 = B + D_{C-C;1}$ ;  $A_2 = B$  der  $+ D_{C-C;2}$ ;  $A_1 - A_2 = D_{C-C;1} - D_{C-C;2} = \Delta$ ; vergl. auch O. Rice, Free radicals S. 152 (Faraday Soc. 1933).

<sup>2)</sup> Heitler, Quantentheorie und homoipolare Bindung S. 496 [1934].

ebenso überraschend wie das Ergebnis, daß das Resonanzpotential 90—95% der Gesamtenergie ausmacht. Indes stimmt dieses Ergebnis durchaus überein mit den experimentellen Befunden bei Aromaten.

Setzt man, wie dies in den früheren Arbeiten geschehen ist, in einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren partiellen Hydrierungsprodukten die Energien der C—H und der C—C-Bindungen (A-Valenzen) in erster Näherung als konstant an, was nach den Ausführungen von Heitler über die Absättigung der Valenz bei der Herstellung einfacher Bindungen (A-Valenzen) bei einfachen Kohlenwasserstoffen berechtigt erscheint, so ergibt sich, daß der Inhalt der z. B. calorimetrisch ermittelbaren Gesamt-Energie  $E$  durch Summation der beiden ersten Werte und der Potentiale der B-Elektronen erhalten wird; hier hat, wie gezeigt, der Verlauf der Potentialkurve der B-Elektronen die Form eines Coulombschen Potentials. Es ist:

$$E = \sum D_{C-H} + \sum D_{C-C} + V$$

wo

$$V = - \sum P_a + \sum P_b$$

und

$$P_a = - \frac{a}{R} + \frac{b}{R^m} \quad P_b = + \frac{a}{R}.$$

Auch hier sind die Potentiale der B-Elektronen bzw. Valenzen nur vom Kernabstand und der Spin-Richtung abhängig. Wie bei der Entwirrung der Bandenspektren wurde hier z. B. das Benzolmolekül zur Berechnung der Gesamtenergie  $E$  in eine Anzahl Zweizentrensysteme zerlegt, in denen lediglich Kernabstand und Spin der B-Elektronen Berücksichtigung fanden. Es sind im Benzol 6 Zweizentrensysteme in *o*, 3 in *p*, 6 in *m* zur Berechnung von  $E$  herangezogen worden (vergl. I. Mittelteil, Tabelle 2).

Man sollte glauben, daß die Bildung eines Elektronenpaares recht unwahrscheinlich ist, da Elektronenkomplexe, die 2 und mehr Elektronen enthalten, bei massenspektroskopischen Arbeiten noch niemals beobachtet worden sind. Das ist indes nicht verwunderlich, denn nach Ehrenfest<sup>4)</sup> ist die Breite  $\omega$  eines Wellenpaketes von der Masse  $m$  zur Zeit  $t$ , wenn sie zur Zeit  $t_0$   $\omega_0$  beträgt, bei kräftefreier Bewegung gegeben durch die Formel

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{h^2}{4\pi^2 m^2 \omega_0^2} t^2.$$

Wenn also z. B. die ursprüngliche Breite unseres Elektronenpaketes 0.1 Å betragen würde, so würde sie im kräftefreien Raum nach  $2 \times 10^{-16}$  Sek. bereits 10 Å betragen. Es sind also offenbar die intramolekularen Kräfte, die den Bestand des Elektronenpaares und seine Lokalisierung sichern, ähnlich wie die Neutronen und Positronen im Kerne existenzfähig, außerhalb des Kernes aber nur kurzlebig sind. Sowohl bei den A- wie bei den B-Valenzen erscheint die Annahme einer mehr oder weniger starken Kopplung zwischen den Spins der Bindungselektronen erforderlich. Eine ähnliche

<sup>3)</sup> Es sei nochmals auf die vorstehende Berichtigung aufmerksam gemacht. Die Interpolationsformel für Wasserstoff (B. 68, 357 [1935])  $V = - \frac{a}{R} + \frac{b}{R^8} + f(R)$  gilt nur bis  $V = 0$ .

<sup>4)</sup> P. Ehrenfest, Ztschr. Physik 45, 455 [1927].

Annahme wurde früher zur Erklärung der Ordnung der Terme in Multipletts gemacht<sup>5)</sup>).

Es ist bisher nicht geglückt, die Art der Valenzkräfte mit Sicherheit zu ermitteln und wahrscheinlich hat Heitler Recht, wenn er sagt, daß es keine der klassischen Mechanik oder Elektrodynamik bekannten Kräfte seien. Es scheinen mir nun gerade die aromatischen Verbindungen das geeignete Feld für die Untersuchung dieser Valenzfragen zu bilden. Hier lassen sich die Beziehungen zwischen den Valenzkräften und der Entfernung deshalb besonders leicht ermitteln, weil die Abstände der C-Atome in den Ringen fixiert sind; bei Verbindungen, die aus offenen Ketten bestehen, ist dies wegen der zahlreichen Drehungsmöglichkeiten bei Reaktionen in flüssigem oder gasförmigem Zustand nicht in gleichem Maße der Fall.

So ist zu erwarten, daß man durch Untersuchung der Energie-Verhältnisse bei Aromaten und anderen Cycloolefinen zu einem tieferen Einblick in das Wesen der B-Valenz, d. h. der Anziehungs- und Abstoßungskräfte kommen kann, die zwischen den B-Elektronen entgegengesetzten bzw. gleichen Spins vorhanden sind. Solche Untersuchungen sind im Gange und ich hoffe, in kurzem hierüber berichten zu können.

Ludwigshafen a/Rh., Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie, Aktiengesellschaft.

---

#### 114. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über die Konfiguration von Borneol und Isoborneol.

Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 21. Februar 1935.)

Über die räumliche Zuordnung der Hydroxyl-Gruppe des Borneols und des Isoborneols herrschen noch zwei verschiedene Ansichten. Im Gegensatz zu der klassischen Vorstellung von Bredt<sup>1)</sup>, der dem Borneol *exo*-, dem Isoborneol *endo*-Form zuschrieb, teilen Vavon und Peignier<sup>2)</sup> und Hückel<sup>3)</sup> in Analogie zu den *o*-substituierten Cyclohexanolen und wegen der Beständigkeit des Esters von Borneol und Isoborneol dem ersteren *endo*- und dem letzteren *exo*-Form zu. Dagegen hat Lipp<sup>4)</sup> die Ansicht von Bredt verteidigt, indem er darauf hinwies, daß der Einfluß der Isopropyl-Brücke bzw. (10)-Methyl-Gruppe in Hinblick auf die besondere räumliche Struktur des Camphan-Ringes nicht ganz derselbe sein kann wie bei anderen monocyclischen Verbindungen.

Aus den Untersuchungen der  $\pi$ -Carbonsäure-Derivate des Camphers glauben wir jetzt experimentelle Tatsachen liefern zu können, durch welche die Konfiguration des Borneols und Isoborneols zugunsten der Ansicht von Vavon-Peignier-Hückel entschieden wird.

---

<sup>5)</sup> F. Hund, *Ergebn. exact. Naturwiss.* 8, 148 [1929].

<sup>1)</sup> Wüllner-Festschrift, S. 120 [1905].

<sup>2)</sup> C. 1926, II, 198, 1413.

<sup>3)</sup> A. 477, 157 [1930].

<sup>4)</sup> A. 480, 298 [1930].