

### 98. K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, IX. Mittel.: Die Festigkeit der aromatischen C-X-Bindung.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. u. Montan-Hochschule Graz-Leoben.]

(Eingegangen am 20. Januar 1936.)

In einem Bericht<sup>1)</sup> über unsere Beobachtungen an Benzol und seinen Derivaten habe ich kürzlich gezeigt: 1) Daß sich die Erfahrungen an den Raman-Spektren von Benzol und etwa 280 seiner Derivate nur untereinander vereinbaren lassen, wenn dem Ring selbst hexagonale Symmetrie zugeschrieben, die Kekulé'sche Formulierung also ausgeschlossen wird. 2) Daß es unter Heranziehung von Symmetrie-Überlegungen, Polarisationsmessungen und quantitativ verwertbaren Modell-Versuchen gelingt, die wichtigsten Raman-Linien in den Spektren von  $C_6H_6 \cdot X$ , 1,2-, 1,3-, 1,4- $C_6H_4XY$  und 1,3,5- $C_6H_3XY_2$  bestimmten Schwingungsformen des Moleküls zuzuordnen.

Im folgenden wird um einen Schritt weitergegangen und eine quantitative Angabe über die Verfestigung der aromatischen C—X-Bindung relativ zur aliphatischen C—X-Bindung abgeleitet.

Die in Betracht kommenden Moleküle werden als „Valenzkraft-Systeme“<sup>2)</sup> aufgefaßt: in der Valenz-Richtung sollen Federkräfte  $f$  wirken derart, daß zur Änderung der Normal-Entfernung  $s$  der Atome einer Bindung um die Strecke  $\Delta s$  die Arbeit  $\frac{1}{2}f(\Delta s)^2$  geleistet werden muß; eine Veränderung des Normal-Wertes  $\alpha$  eines Valenz-Winkels zwischen zwei Bindungen um den Betrag  $\Delta\alpha$  soll den Arbeits-Aufwand  $\frac{1}{2}d(s\Delta\alpha)^2$  kosten. Hat somit ein Molekül  $n$  Bindungen mit den „Valenz-Federkräften“  $f_1 \dots f_n$  und den Deformations-Konstanten  $d_1 \dots d_n$ , so ist die Arbeit, die bei einer beliebigen Deformation des Systems zu leisten ist, gegeben durch:

$$V = \sum_1^n [\frac{1}{2}f_i (\Delta s_i)^2 + \frac{1}{2}d_i (s_i \Delta\alpha_i)^2].$$

Besitzt das System Symmetrie-Eigenschaften, dann können die möglichen Schwingungs-Formen in einzelne Typen unterteilt werden, die bestimmte Symmetrie-Bedingungen zu erfüllen haben: Die Formen können z. B. „total-symmetrisch“ sein, oder symmetrisch, bzw. anti-symmetrisch bzw. entartet in Bezug auf eines oder mehrere der vorhandenen Symmetrie-Elemente. Für jedes Molekül mit vorgegebener Gestalt läßt sich abzählen, wie viele Formen zu einem bestimmten Typ gehören<sup>3)</sup>. Je mehr Symmetrie-Elemente ein Molekül aufzuweisen hat, desto geringer ist im allgemeinen die Zahl der Schwingungsformen von gleichem Typus.

Ebenso wie die Symmetrie-Eigenschaften eine Unterteilung der Schwingungs-Formen in verschiedene Symmetrie-Typen bewirken, ebenso bewirken sie eine Aufspaltung des Potentials  $V$ , aus welchem ja die zu den Schwingungen gehörigen Frequenzen ableitbar sind. Jedem Symmetrie-Typus kommt ein eigener Potential-Ausdruck zu, mit dessen Hilfe die Differential-Gleichungen der Punktbewegungen aufgestellt werden, die ihrerseits zur Säkulargleichung

<sup>1)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. **37**, 58 [1936].

<sup>2)</sup> vergl. K. W. F. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt“ [Springer, 1931], S. 169ff.

<sup>3)</sup> Für die Benzol-Derivate ist das Ergebnis dieser Abzählung in Tabelle 2 des unter 1) zitierten Berichtes nachzulesen.

führen, deren Wurzeln die gesuchten Frequenzen sind. Diese Gleichung hat die allgemeine Form:

$$(\omega^2)^x + A(\omega^2)^{x-1} + B(\omega^2)^{x-2} + \dots + K = 0.$$

Der Grad  $x$  dieser Gleichung wird durch die Zahl der möglichen Bewegungsformen bestimmt, die zum betreffenden Symmetrie-Typus gehören und ist, wie gesagt, *cet. par.* umso niedriger, je höher die Symmetrie ist. Sind  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_x$  die Wurzeln der Säkulargleichung, dann gibt zum Beispiel der Faktor  $A$  den Wert der Summe über alle Frequenz-Quadrate an ( $A = \omega_1^2 + \omega_2^2 + \dots + \omega_x^2$ ), der Faktor  $K$  ihr Produkt ( $K = \omega_1^2 \cdot \omega_2^2 \cdot \dots \cdot \omega_x^2$ ).

Die Durchrechnung der verschiedenen Molekülformen nach dem eben skizzierten Vorgang wurde in meinem Laboratorium systematisch in Angriff genommen. Von den bisherigen Ergebnissen werden im folgenden diejenigen verwendet, die sich auf die total-symmetrischen Schwingungen von Mono-Benzol, *para*- und symmetrisch trisubstituiertem Benzol mit gleichartigem Substituenten beziehen. Diese Auswahl ist dadurch begründet, daß bei den genannten Molekülen die C-X-Bindung in einer zur Molekül-Ebene senkrechten Symmetrie-Ebene liegt und daher bei einer total-symmetrischen Schwingung keine Verbiegung dieser Bindung eintreten kann. Dies hat zur Folge, daß im Potential-Ansatz, sowie in den Wurzeln der Säkulargleichung die zur C-X-Bindung gehörige Deformations-Konstante fehlt, und außer den Ring-Konstanten nur die hier interessierende Valenz-Federkraft  $f$  der C-X-Bindung auftritt.

Die Berechnung wurde dadurch vereinfacht, daß die vorhandenen H-Atome als starr gebunden angesehen wurden; ein nicht substituiertes C-Atom des Ringes hat dann die Masse  $M = 13$ , ein substituiertes  $M' = 12$ ; das Verhältnis  $M/2M'$  wird mit  $k$  bezeichnet. Die reduzierte Masse  $\mu$  der C-X-Bindung ist gegeben durch  $\mu = M'm/(M' + m)$ , wenn  $m$  die Masse des Substituenten ist. Im Ring wirken die Valenz-Federkraft  $F$  und die Deformations-Konstante  $D$ , in der C-X-Bindung die Federkraft  $f$ . Für die Summe  $A$  der Frequenz-Quadrate wurde errechnet:

Monosubstituiertes Benzol:

$$1) \omega_1^2 + \omega_3^2 + \omega_4^2 + \omega_6^2 + \omega_7^2 + \omega_{11}^2 = \frac{f}{\mu} + \frac{F}{M} \left( \frac{9}{2} + k \right) + \frac{D}{M} \left( \frac{33}{2} + 9k \right)$$

1.4-substituiertes Benzol:

$$2) \omega_1^2 + \omega_4^2 + \omega_7^2 + \omega_{11}^2 = \frac{f}{\mu} + \frac{F}{M} (3 + k) + \frac{D}{M} (3 + 9k)$$

1.3.5-substituiertes Benzol:

$$3) \omega_3^2 + \omega_4^2 + \omega_{11}^2 = \frac{f}{\mu} + \frac{F}{M} \left( \frac{1}{2} + k \right) + \frac{D}{M} (6 + 12k).$$

Die Bezifferung der  $\omega$  stimmt mit jener überein, die im zitierten Bericht<sup>1)</sup> für die Frequenzen der total-symmetrischen Schwingungen verwendet wurde; die zugehörigen Schwingungsformen von Mono- und *para*-Benzol sind in der dortigen Fig. 6 angegeben.

Die den Gleichungen 1, 2, 3 gemeinsame Form ist somit:

$$4) A = \sum \omega_i^2 = \frac{f}{\mu} + R,$$

worin  $f/\mu$  nur von den Eigenschaften der Substituenten-Bindung, R bei vorgegebenem Substituenten nur von den Eigenschaften der Ring-Bindungen abhängt. Macht man die naheliegende Annahme, daß die konstitutiven Wirkungen des Substituenten auf die Festigkeit des Ringes in erster Näherung vernachlässigt werden können, dann ist R auch bei Variation von  $f/\mu$  konstant. Wäre  $f/\mu$  bekannt, dann müßte  $\Sigma\omega_i^2$ , aufgetragen als Funktion von  $f/\mu$ , eine unter  $45^\circ$  geneigte Gerade ergeben, deren Schnittpunkt mit der Ordinaten-Achse dem für die betreffende Art der Substitution (Mono- oder *para*- oder *symm.* Tri-) charakteristischen Wert von R entsprechen würde.

$f/\mu$  bzw.  $f/f' = r$ , wenn  $f'$  die Federkraft für die aliphatische C-X-Bindung ist, ist jedoch die gesuchte Größe. Die Werte für  $f'$  sind aus den Raman-Spektren der Methyl-derivate bekannt (Zitat 2, S. 152 ff.). Ist  $r$  von X unabhängig, wird also die Stärke jeder C-X-Bindung beim Übergang vom aliphatischen zum aromatischen C um den gleichen Bruchteil geändert, dann geht Gleichung 4 über in:

$$5) \Sigma\omega_i^2 = \frac{1}{\mu} f' \cdot r + R,$$

und man erhält, wenn  $\Sigma\omega_i^2$  als Funktion von  $f'/\mu$  aufgetragen wird, eine Gerade, deren Neigung das gesuchte Verhältnis  $r$  ergibt.

Tabelle 1: Frequenzen der total-symmetrischen Schwingungen in  $C_6H_5 \cdot X$ .

X =	NH <sub>2</sub>	OH	F	CH <sub>3</sub>	SH	Cl	Br	J
$\omega_1$	530	530	518	521	411	417	315	268
$\omega_4$	813	810	806	785	697	700	672	656
$\omega_3$	993	998	1013 ?	1002	1000	998	998	1001
$\omega_{11}$	1028	1025	1013 ?	1032	1024	1020	1019	1019
$\omega_6$	1270	1253	1218	1209	1092	1079	1068	1062
$\omega_7$	1600	1599	1602	1603	1584	1580	1575	1573
$\Sigma\omega^2$	7.154	7.107	7.007	6.981	6.398	6.362	6.205	6.141
$1/\mu \cdot f'$	1.209	1.211	1.160	1.103	0.587	0.600	0.427	0.334

Tabelle 2: Frequenzen der total-symmetrischen Schwingungen in:

X =	1.4—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·X <sub>2</sub>				X =	1.3.5—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·X <sub>3</sub>		
	OH	CH <sub>3</sub>	Cl	Br		OH	CH <sub>3</sub>	Cl
$\omega_1$	468	460	330	214	$\omega_4$	598	575	375
$\omega_4$	853	827	750	709	$\omega_3$	994	996	995
$\omega_{11}$	1264	1204	1108	1064	$\omega_{11}$	1354	1297	1146
$\omega_7$	1611	1616	1572	1565	—	—	—	—
$\Sigma\omega^2$	5.135	4.954	4.370	4.124	$\Sigma\omega^2$	3.165	3.003	2.443

Die zur Auswertung dieser Beziehungen verwendeten Zahlen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Es sind die zu den jeweils total-symmetrischen Schwingungen gehörigen Frequenzen  $\omega_x$  angegeben und darunter die Summen der Frequenz-Quadrate; diese letzteren Zahlen sowie die

in Tabelle 1 (letzte Zeile) angeschriebenen für  $f'/\mu$  sind noch mit  $10^6$  zu multiplizieren. In Fig. 1 ist  $\Sigma\omega^2$  als Funktion von  $f'/\mu$  eingetragen; das Maßstab-Verhältnis ist 2:5.

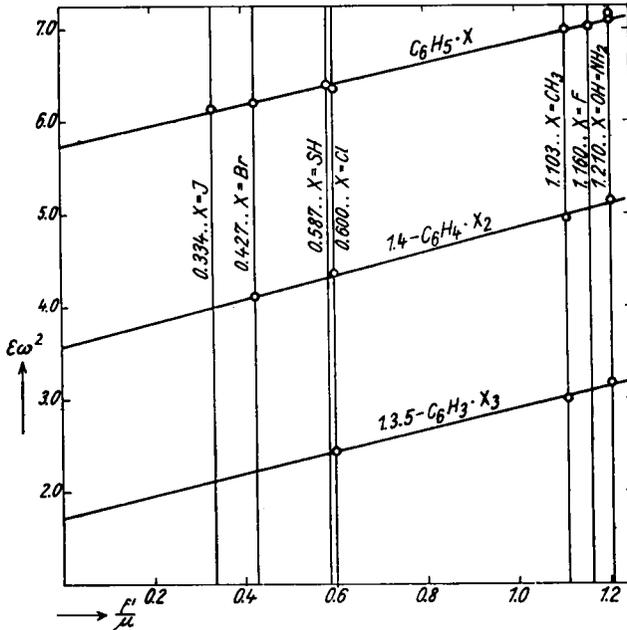


Fig. 1.

$\Sigma\omega^2$  der total-symmetrischen Schwingungen als Funktion von  $f'/\mu$ .

Aus Fig. 1 ist abzulesen:

1) Die Werte für  $\Sigma\omega^2$  ordnen sich bei dieser Darstellung in der Tat auf geraden Linien an. Daraus folgt, daß die beiden zugrunde liegenden Annahmen richtig sind: Daß nämlich erstens die einzelnen Substituenten X keinen wesentlich verschiedenen konstitutiven Einfluß auf den Ring ausüben ( $R = \text{konstans}$ ), und zweitens, daß beim Übergang vom aliphatischen zum aromatischen C-Atom alle C-X-Bindungen gleichartig ( $r = \text{konstans}$ ) geändert werden.

2) Die 3 Geraden sind untereinander nahe parallel; das heißt, daß  $r$  im *ortho*-, *meta*-di- und *symm*.-tri-substituierten Benzol angenähert den gleichen Wert hat. Die durch  $r$  gemessene Änderung der Bindungs-Stärke ist also fast unabhängig davon, ob beim Hinzutreten einer neuen C-X-Bindung eine andere C-X-Bindung in *meta*- oder *para*-Stellung schon vorhanden war oder nicht.

3) Die Gleichungen der drei Geraden sind:

Für $C_6H_5 \cdot X$ . . . . .	$\Sigma\omega^2 = 5.73 \times 10^6 + 1.12 f'/\mu$
Für $1.4-C_6H_4 \cdot X_2$ . . . . .	$\Sigma\omega^2 = 3.56 \times 10^6 + 1.30 f'/\mu$
Für $1.3.5-C_6H_3 \cdot X_3$ . . . . .	$\Sigma\omega^2 = 1.72 \times 10^6 + 1.19 f'/\mu$

Die drei konstanten Glieder R stehen nach Gleichung 1, 2, 3 in angeblichem Zusammenhang mit den Ring-Konstanten D und F, und wenn die Darstellung sinnvoll sein soll, müssen sie sich bei geeigneter Wahl für D und F berechnen lassen. Mit  $D/M = 0.071 \times 10^6$  und  $F/M = 0.84 \times 10^6$  ergibt sich in der Tat:

	für $C_6H_5 \cdot X$	1.4- $C_6H_4 \cdot X_2$	1.3.5- $C_6H_3 \cdot X_3$
$10^{-6} \times R$ beobachtet ..	5.73	3.56	1.72
$10^{-6} \times R$ berechnet ...	5.75	3.53	1.81.

Andrerseits stehen die so ermittelten Werte<sup>4)</sup> für  $D/M$  und  $F/M$  mit den für nicht substituiertes Benzol gültigen wenigstens der Größenordnung nach in Übereinstimmung: Aus den Benzol-Frequenzen errechnet man<sup>5)</sup> für sie mit dem gleichen Grade der Annäherung die Werte  $D/M = 0.084$  und  $F/M = 0.90$ ; ob die bestehenden Unterschiede reell sind oder bei strengerer theoretischer Behandlung verschwinden, muß abgewartet werden.

Sieht man ferner, entsprechend dem Näherungs-Charakter dieser quantitativen Behandlung des Problems, die drei Geraden der Fig. 1 als vollkommen parallel mit der mittleren Steigung  $r = 1.20$  an, so erhält man als Hauptergebnis:

$$f = 1.20 \times f'.$$

In Worten: Die aromatische C.X-Bindung ist um rund 20% fester als die aliphatische. Dies steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben, die man aus den Verbrennungswärmen über die Bindefestigkeiten ableiten kann; doch dürfte m. E. die Sicherheit der letzteren Daten eine merklich geringere sein. Grimm<sup>6)</sup> gibt die in Tabelle 3 zusammengestellten Zahlen für die Spaltungs-Arbeiten in kcal/Mol der aromatischen und aliphatischen C.X-Bindung an:

Tabelle 3.

Bindung	Spaltungs-Arbeit		r
	aromat.	aliphat.	
C.H	101	92	1.10
C.N	85	70	1.22
C.O	109	92	1.19
C.F	131	125	1.14
C.C	80	71	1.13
C.Cl	96	73	1.32
C.J	45	42	1.07
		Mittel.....	1.17

Die letzte Kolonne in Tabelle 3 enthält das Verhältnis der Zahlenwerte für die Spaltungs-Arbeiten, die in den beiden vorhergehenden Kolonnen eingetragen sind; es kann mit großer Annäherung mit  $r = f/f'$  identifiziert

<sup>4)</sup> Die Zahlen für  $f/\mu$ ,  $D/M$ ,  $F/M$  sind in willkürlichen Einheiten angegeben und mit  $5.863 \times 10^{-2}$  zu multiplizieren, wenn auf Dyn/g.cm übergegangen werden soll.

<sup>5)</sup> K. W. F. Kohlrusch, Naturwiss. **23**, 624 [1935].

<sup>6)</sup> H. G. Grimm, Hdb. d. Physik **24**, 536.

