

**25. Arthur Lüttringhaus und Karl Buchholz: Valenzwinkelstudien, VI. Mitteil.: Zur Stabilität des Tetraederwinkels am Kohlenstoffatom.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 10. Januar 1940.)

**I. Das Kohlenstoffatom in Verbindungen  $A_2CB_2$ .**

Schon van't Hoff hat betont, daß seine Tetraedertheorie keineswegs postuliert, daß die 4 Substituenten am Kohlenstoffatom tatsächlich in Richtung der Ecken eines regulären Tetraeders angeordnet sind, bzw. daß der Winkel zwischen je zwei Substituenten genau dem Tetraederwinkel entspricht. Es leuchtet ein, daß diese Bedingungen dann am ehesten erfüllt sind; wenn die vier Substituenten gleich sind, wie im Methan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetramethylmethan usw.; in diesem Falle ist die reguläre Anordnung die ausgeglichene und energieärmste. Sind aber die Substituenten untereinander verschieden, so kann die reguläre Anordnung prinzipiell gestört werden. Die Störung ist bei rein mechanischer Betrachtung voraussichtlich um so stärker, je mehr die Raumerfüllung der verschiedenen Substituenten differiert.

Solche Vorstellungen hat bekanntlich Ingold<sup>1)</sup> zu einer umfassenden Theorie ausgebaut. Für Verbindungen 2- und 3-wertiger Atome des Typs  $XA_2$  und  $XA_3$  hat Stuart<sup>2)</sup> an einer Reihe von Literaturbeispielen nachgewiesen, daß der „natürliche“ Bindungswinkel am Atom X um so mehr gespreizt wird, je größer der Raumbedarf und damit der gegenseitige Abstoßungseffekt der Substituenten A aufeinander, und je kleiner der Abstand  $X-A$  ist: ein kleiner Abstand  $X-A$  bringt die Wirkungssphäre der einzelnen Substituenten A einander noch näher. Für  $X = S$  und  $O$  weisen unsere eigenen Arbeiten<sup>3)</sup> sowie röntgenographische Untersuchungen von Kohlhaas<sup>4)</sup> aus dem hiesigen Institut in gleiche Richtung. Beim Kohlenstoffatom mit seinen vier Substituenten liegen die Verhältnisse komplizierter. Mit dem einfachen Fall des Vorhandenseins von zwei verschiedenen, paarweise gleichen Substituenten, also dem Typus  $A_2CB_2$ , haben wir uns bereits beschäftigt<sup>5)</sup>; es handelte sich um Derivate des Diphenylmethans, also um ein recht krass gewähltes Beispiel dafür, daß den beiden Substituentenpaaren, Wasserstoff und Phenyl, stark differierende Raumerfüllung zukommt. Bei dieser Art von Verbindungen hätte man in Parallele zu den von uns an analog gebauten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen erzielten Ergebnissen erwarten sollen, daß der Winkel, den die Achsen der beiden Benzolringe an dem zentralen C-Atom bilden, wesentlich über den normalen Tetraederwinkel gespreizt sei. Aus vergleichenden Ringschlußversuchen am 4,4'-Dioxydiphenylsulfid bzw. -Dioxydiphenylmethan berechneten wir indessen einen Winkel von  $110 \pm 3^\circ$ <sup>3)</sup>, wobei als Bezugswert der Winkel am Schwefelatom ( $112.4 \pm 1.5^\circ$ ) im 4,4'-Dioxydiphenylmethan-decamethylenäther diente, den Kohlhaas<sup>4)</sup> röntgenographisch ermittelt hatte.

Über die Vergleichbarkeit unserer Ringschlußversuche und ihrer Bedingungen sowie über die Möglichkeit, aus ihnen relative Winkelgrößen zu

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 305 [1921] u. zahlreiche weitere Arbeiten.

<sup>2)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 155 [1937].

<sup>3)</sup> A. **528**, 223 [1937]; B. **72**, 887, 907 [1939].

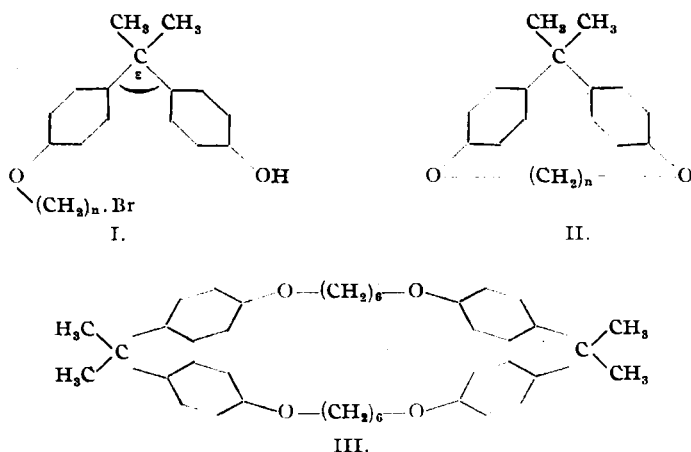
<sup>4)</sup> Kohlhaas u. Lüttringhaus, B. **72**, 887 [1939].

<sup>5)</sup> A. **528**, 211 [1937].

berechnen, haben wir uns bereits geäußert. Wir haben vor allem betont, daß eine Voraussetzung unsicher ist, nämlich die Übertragung eines im Krystallverbände ermittelten Winkelwertes auf Berechnungen aus Ringschlußversuchen, die, wenn auch unter sich gleichenden Bedingungen, in verd. Lösung bei hohen Temperaturen ausgeführt waren. Unser Vorgehen bedurfte also der Voraussetzung, daß die Dioxydiphenylmethan- sowie die entsprechende Dioxydiphenylsulfidverbindung, wenn sie schon beim Übergange vom Krystallverband zum isolierten Zustande strukturellen Änderungen unterlägen, diese wenigstens in gleicher Richtung erleiden sollten. Wenn wir auch Gründe beibringen konnten, daß diese Bedingungen angenähert erfüllt waren, blieb doch eine gewisse Unsicherheit bestehen.

Um diese zu beheben, sind wir von folgender Überlegung ausgegangen: wäre entgegen unseren Beobachtungen der Winkel an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Dioxydiphenylmethans dennoch wesentlich über den Tetraederwinkel gespreizt, so sollte diese Spreizung in dem Maße abnehmen, in dem die Wasserstoffatome an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch größere Reste ersetzt würden.

Wir haben deshalb die früher am 4,4'-Dioxy-diphenyl-methan ausgeführten Ringschlußversuche an dem leicht zugänglichen 4,4'-Dioxydiphenyl-dimethyl-methan wiederholt. Hierbei traten keine neuen Schwierigkeiten auf. Es gelang durch Cyclisation der entsprechenden Äther I im hochverdünnten System die Darstellung des Decamethylenäthers II ( $n = 10$ ) wie des Octamethylenäthers ( $n = 8$ ), gut krystallisierender Körper, die bei der Molekulargewichtsbestimmung die für die monomeren Verbindungen richtigen Werte lieferten. Dagegen blieb beim Bromhexyläther (I,  $n = 6$ ) der intramolekulare Ringschluß völlig aus; hier war lediglich der cyclische Äther III zu fassen, der nach der Molekulargewichtsbestimmung ein 34-gliedriges Ringsystem darstellt. Derartige dimere Äther isolierten wir stets in den Fällen, in denen ein intramolekularer Ringschluß aus sterischen Gründen nicht mehr möglich war.



Nachdem beim Dioxydiphenylmethan eine Heptamethylenbrücke sich noch zur Ringbildung als ausreichend gezeigt hatte, hätte man beim Dioxydiphenyl-dimethyl-methan einen erfolgreichen Ringschluß mit 6 Methylen-

gruppen erwarten sollen, falls in I der Winkel  $\epsilon$  wesentlich kleiner wäre als derjenige an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Diphenylmethanderivates. Zumindest aber hätten dann bei den Ringschlüssen mit ausreichender Brückenlänge die Ausbeutezahlen bei der Dimethylverbindung höher sein müssen. Auch dieses ist nicht der Fall, wie die vergleichende Zusammenstellung der beiden Serien ergibt:

Zentrale Gruppe	Brückengliederzahl				
	10	8	7	6	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	54	24	---	0	} Ausbeute
	68	27	5	---	

Daß beim Decamethylenäther (II,  $n = 10$ ) die Ausbeute sogar wesentlich niedriger liegt als bei der entsprechenden Dioxydiphenylmethanverbindung, hat allerdings seinen Grund in den Versuchsbedingungen, denn in diesem Falle kam eine wesentlich kürzere Einlaufzeit zur Anwendung (338 Stdn./Mol); bei der Darstellung des Dioxydiphenylmethan-decamethylenäthers hatten wir früher<sup>5)</sup> die wesentlich längere Zulaufzeit von 734 Stdn./Mol angewandt, wodurch natürlich eine den intramolekularen Ringschluß begünstigende geringere stationäre Konzentration vorlag.

Nach diesen neuen Versuchen besteht also keinerlei Anhalt dafür, daß an der Isopropylgruppe der Winkel zwischen den zu den Benzolkernen führenden Bindungen auch nur um ein Geringes kleiner ist als an der einfachen Methylengruppe, wie er es sein müßte, wenn eine etwaige Spreizung des Tetraederwinkels eine Funktion der Differenz in der Raumerfüllung der beiden Substituentenpaare wäre<sup>6)</sup>.

Da wir nun keine zusätzliche Spreizung der methylfreien gegenüber der Dimethyl-Verbindung feststellen können, so erhält unser früheres Ergebnis, dem gemäß in den von uns untersuchten Diphenylmethanderivaten überhaupt keine nachweisliche Spreizung über den Tetraederwinkel hinaus existiert, eine neue Bestätigung. Die Abstoßung zwischen stark raumerfüllenden Substituenten, die bei den Benzolkernen infolge des Schwingungs- bzw. Rotationsbestrebens als besonders hoch anzusehen ist, genügt also nicht, um den normalen Winkel von rund  $110^\circ$  merklich zu strecken. Dem normalen Tetraederwinkel am Kohlenstoffatom kommt demnach eine wesentlich höhere Realität zu als bisher angenommen wurde, und als auch die Begründer der Tetraederlehre selbst zu erwarten gewagt hatten.

Von chemischer Seite hat besonders Ch. K. Ingold, wie eingangs erwähnt, eine entgegengesetzte Auffassung vertreten, die auch ziemliche Verbreitung gefunden hat. Wir brauchen uns an dieser Stelle nicht mit den Ingoldschen Hypothesen auseinanderzusetzen, nachdem W. Hückel<sup>7)</sup> sie schon vor 12 Jahren eingehend kritisiert hat. Hückel hat nachgewiesen, daß die

<sup>6)</sup> Bei Anwendung des von uns früher angegebenen Verfahrens zur relativen Winkelberechnung ergibt sich aus der Übertragung des Ausbeutewertes am Dioxydiphenyldimethylmethan-octamethylenäther auf die Ausbeutekurve der Ringschlußversuche beim Dioxydiphenylmethan der Wert von  $111 \pm 4^\circ$  für die Phenyl-C-Phenylbindung an der Isopropylgruppe, wenn der früher für den Winkel an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe gefundene Wert von  $110 \pm 3^\circ$  zugrunde gelegt wird.

<sup>7)</sup> Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **19**, Heft 4 [1927].

Grundlagen dieser Theorie sowie ihre quantitative Auswertung anfechtbar, die rein qualitativen Vorstellungen entbehrlich sind. Für die von uns gewählten Beispiele aus der Diphenylmethangruppe, bei denen gemäß den Ingold'schen Postulaten ein besonders starker Deformationseffekt zu erwarten wäre, sind sie darüber hinaus als unzutreffend zu bezeichnen.

Eine Zeitlang schienen diese Hypothesen von physikalischer Seite Bestätigung zu erfahren. An die leichte Deformierbarkeit der Bindungswinkel am Kohlenstoffatom glaubte man um so eher, nachdem Anhaltspunkte bestanden, daß Substituenten in *ortho*-Stellung an aromatischen Kernen (z. B. *o*-Dichlorbenzol, Durol), also in noch wesentlich weiterer Entfernung als zwei am gleichen C-Atom sitzende Reste, sich gegenseitig merklich aus der normalen Stellung drücken. Eine Reihe von Auswertungen von Dipolmomentbestimmungen an ähnlichen wie den von uns betrachteten Verbindungen deuteten ebenfalls auf leichte Spreizbarkeit des Winkels durch große Substituenten. Auch zuverlässigere Methoden schienen zunächst im gleichen Sinne zu sprechen. Z. B. berechnete Bewilogua<sup>8)</sup> aus den Röntgeninterferenzen an gasförmigem Methylenchlorid den Cl—C—Cl-Winkel zu  $124 \pm 6^\circ$ , und Dornte<sup>9)</sup> kam mittels des Elektronenbeugungsverfahrens auf rund  $125^\circ$ . Nach neueren Bestimmungen mittels der letzteren Methode wurde dagegen dieser Winkel im Methylenchlorid wie im Methylenbromid zu  $112 \pm 2^\circ$  gefunden<sup>10)</sup>. Das bedeutet ähnlich unserem Befund bei den Diphenylmethanderivaten nur eine äußerst geringe Veränderung des Tetraederwinkels. Neuere Bestimmungen aus den Dipolmomenten der Halogenmethane ergeben das gleiche Bild<sup>11)</sup>. Ebenfalls im Einklang mit unseren Ergebnissen stehen theoretische Berechnungen von Penney<sup>12)</sup>, die der tetraedrischen Anordnung der 4 Substituenten am Kohlenstoffatom eine hohe Stabilität zuerteilen.

Abschließend können wir feststellen, daß unsere Behauptungen chemisch wie physikalisch begründet sind.

## II. Das Kohlenstoffatom in aromatischen Ketonen.

Nächst den sterischen Verhältnissen am vierfach substituierten Kohlenstofftetraeder interessierte uns der Winkel zwischen den Substituenten einer Carbonylgruppe. Die Diagnose mittels unserer Ringschlußmethode beschränkt sich naturgemäß auf Aussagen über aromatische Ketone. Wir gingen darum in gleicher Weise wie bei den Diphenylmethanverbindungen vom *p,p'*-Dioxybenzophenon aus. Die Darstellung der erforderlichen Halbäther gelang auch hier mittels der früher beschriebenen Methode; diese Verbindungen ließen sich von höhermolekularen Nebenprodukten durch molekulare Sublimation leicht trennen und krystallisierten gut. Zur Cyclisation, die, wie früher, in siedendem Amylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat ausgeführt wurde, brachten wir den Bromhexyl- und den Bromdecyläther, jedoch mißlang überraschenderweise selbst im letzteren Falle der intramolekulare Ringschluß, der bisher bei allen untersuchten Systemen

<sup>8)</sup> Physik. Ztschr. **32**, 265 [1931].

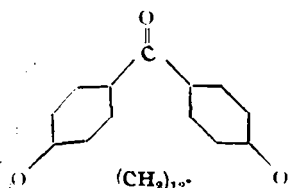
<sup>9)</sup> Journ. chem. Physics **1**, 566, 630 [1933].

<sup>10)</sup> Brockway, Rev. mod. Physics **8**, 231 [1936]; Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1662 [1937].

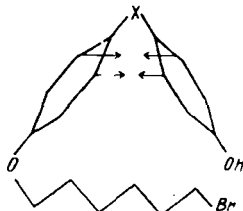
<sup>11)</sup> Groves, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1195.

<sup>12)</sup> Trans. Faraday Soc. **31**, 734 [1935].

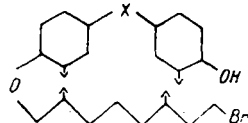
mit einer Decamethylenbrücke glatt, zum Teil in Ausbeuten über 50% gelungen war. Lediglich bei dem gestreckt gebauten, starren Biphenyl war dieser Ringschluß mißglückt. Den Grund zum gleichen Mißerfolg beim Dioxybenzophenon vermuteten wir zunächst in einer Unbeständigkeit des fertigen Reaktionsproduktes, des 4,4'-Dioxy-benzophenon-decamethylenäthers, unter den Versuchsbedingungen; die Cyclisation nach dem Verdünnungsprinzip mittels der Zulaufmethode bedarf ja verhältnismäßig langer Versuchszeiten. Das als Mustersubstanz gewählte *p,p'*-Dimethoxybenzophenon, das in seinen Eigenschaften von dem cyclischen Äther wohl nicht wesentlich abweicht, zeigte sich aber beim Kochen in pottaschehaltigem Amylalkohol völlig beständig. Das Mißlingen des Ringschlusses bei dem Decamethylenäther war also nur durch eine nicht ausreichende Brückenlänge zu erklären. Tatsächlich glückte dann auch der Ringschluß mit einer Brücke von 12 Methylengruppen, jedoch betrug auch in diesem Falle die Ausbeute nur 11.5% d. Theorie. Der gut krystallisierende cyclische Äther (IV) zeigte das erwartete Molekulargewicht für die monomere Form.



IV.



V.



VI.

Beim Versuch, aus dieser großen Brückenlänge auf geometrischem Wege den Winkel an der C=O-Gruppe größenordnungsmäßig abzuschätzen, käme man auf extrem hohe Werte. Selbst unter der Voraussetzung, daß der intramolekulare Ringschluß auch noch mit 11 Methylengruppen zu erzwingen wäre, würde sich ein Winkel von über  $160^\circ$  ergeben. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß direkte Winkelabschätzungen aus der Mindestbrückenlänge nur beschränkt zulässig und bei Winkeln, die  $120^\circ$  wesentlich übersteigen, nicht mehr erlaubt sind. Bei kleinen Winkeln bis  $120^\circ$  am Zentralatom zeigt das Modell (vergl. V), daß die beiden Benzolringe, gleichgültig, welches Zentralatom X vorliegt, nicht in einer Ebene, sondern mehr oder weniger verdreht liegen müssen. Beim Dioxydiphenylsulfid-decamethylenäther bewies Kohlhaas<sup>4)</sup>, daß die Ringe im Kristallverband senkrecht zur Schreibebeine liegen. Selbstverständlich sind beim isolierten Molekül Abweichungen aus dieser ausgeglichensten Lage möglich, kaum aber werden die Abstoßungskräfte (in V durch Pfeile gekennzeichnet) zulassen, daß beide Ringe gleichzeitig in einer Ebene liegen. Bei größeren Winkeln (VI) dagegen können die Ringe freier rotieren. Durch solche Lagen aber wird infolge der Abstoßungswirkung der Wasserstoffatome an den Benzolkernen auf die Methylengruppen der Brücke der intramolekulare Ringschluß stark erschwert. In VI ist dieser Effekt durch die Pfeile angedeutet. Da dieser Einfluß sich quantitativ schwer erfassen läßt, ist auch eine rohe Abschätzung des Winkels an X aus der Brückenlänge nicht mehr zulässig. Bei der Berechnung des Winkels bei X = Sauerstoff zu  $120^\circ \pm 4^\circ$  im Dioxydiphenyläther<sup>3)</sup> konnte

diesem Umstand noch Rechnung getragen werden. Bei diesem System gelang der Ringschluß mit 10 Methylengruppen in 36-proz. Ausbeute. Hieraus läßt sich jedenfalls für den Winkel am C-Atom bei  $X = C:O$  auf den Mindestwert schließen; er muß etwa  $130\text{--}135^\circ$  betragen.

Zu diesem Ergebnis führte nicht nur unsere chemische Methode. Aus Dipolmomentbestimmungen am Benzophenon und seinen Halogenderivaten wurden Winkel von  $131\text{--}134^\circ$ <sup>13)</sup><sup>14)</sup> sowie von  $125 \pm 3^\circ$ <sup>15)</sup> für die Anordnung der Benzolringe an der Carbonylgruppe abgeleitet. Es ist bemerkenswert, daß hier die Angaben verschiedener Autorenkreise verhältnismäßig wenig differieren, während die aus Dipolmomenten nach dem Prinzip der Vektoraddition ermittelten Winkelwerte am Sauerstoff und Schwefel in ähnlichen Verbindungen zum Teil beträchtlich auseinanderliegen. Übrigens deutet auch die Röntgenstrukturanalyse an kristallisiertem Benzophenon der stabilen Modifikation auf einen ähnlichen Winkel<sup>16)</sup>.

Es besteht also kein Zweifel, daß der Winkel an der  $C = O$ -Gruppe des Benzophenons und seiner Derivate ganz erheblich über den normalen Wert von  $110^\circ$  gespreizt ist. Für derartige Spreizungseffekte allgemein sind zwei Faktoren verantwortlich gemacht worden, einmal im Ingold-Stuartschen Sinne die gegenseitige Abstoßung der Substituenten, sodann nach Sutton, Hampson<sup>14)</sup> und Eistert<sup>17)</sup> elektromere Verschiebungen. Beim Sauerstoff- und Schwefelstoffatom in Äthern und Thioäthern haben wir die erste Erklärung für ausreichend gehalten, ohne natürlich die zweite mit Sicherheit ausschließen zu können. Für die Verhältnisse an der Ketogruppe in Benzophenonderivaten scheint uns aber die erste Erklärung allein ungenügend; wir halten die zweite hier für maßgeblich, und zwar weil einerseits bei aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Ketonen keine Anhaltspunkte dafür bestehen, daß der Winkel  $R-CO-R$  von  $110^\circ$  stark abweicht, und weil wir, wenigstens beim 4-fach substituierten C-Atom, eine große Stabilität des Tetraederwinkels überhaupt nachweisen konnten. Weiterhin glauben wir, daß gerade in Benzophenonderivaten mit *p*-ständigen Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppen elektromere Verschiebungen besonders naheliegend erscheinen. Diese Verschiebungen haben zweierlei Effekte zur Folge, die beide eine Spreizung des Valenzwinkels veranlassen. Von den möglichen Grenzzuständen der Halbäther des Dioxybenzophenons lassen sich die nächstliegenden durch umstehende Formelreihe charakterisieren, wobei wir uns der Eistertschen Schreibweise bedienen.

Betrachtet man zunächst die Winkel, die zu den 3 darüberstehenden Formeln gehören, bei denen die drei Substituenten in einer Ebene liegen, so sieht man, daß der Mesomerie-Zustand zur Annahme eines „mittleren“ Winkels von rund  $120^\circ$  (d) zwischen allen drei Substituenten zwingt. Dies bedeutet den ersten Spreizungseffekt. Die Modellbetrachtung zeigt weiter, daß der Übergang von a zu den beiden Grenzformeln b und c nur möglich ist, wenn jeweils der eine „chinoide“ Ring in der gleichen Ebene liegt wie die drei Bindungen um das zentrale C-Atom, d. h. in der Papierebene. Demnach leuchtet ein.

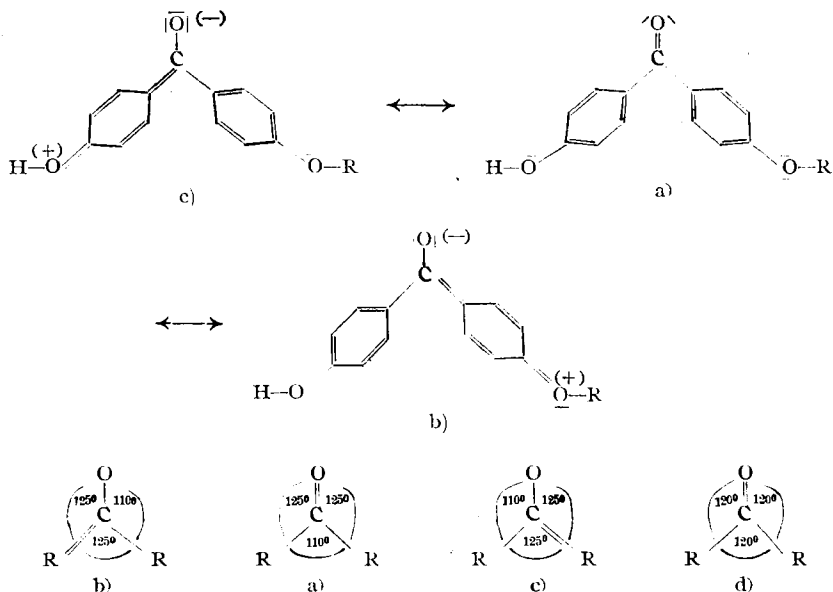
<sup>13)</sup> Bergmann, Engel u. Mager, B. **65**, 446 [1932].

<sup>14)</sup> Sutton u. Hampson, Trans. Faraday Soc. **31**, 945 [1935].

<sup>15)</sup> Coomber u. Partington, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1445.

<sup>16)</sup> Banerjee u. Haque, C. **1938** II, 2416.

<sup>17)</sup> „Tautomerie u. Mesomerie“, S. 100.



daß der Mesomerie-Zustand, worauf Eistert und andere Autoren wiederholt aufmerksam machten, sich derart auswirkt, daß für das gesamte Molekül eine ebene Anordnung begünstigt ist. Bei dieser ebenen Anordnung aber kommen sich die *o*-Wasserstoffatome der Benzolkerne so nahe, daß starke Abstoßungseffekte auftreten, und diese veranlassen eine zusätzliche Spreizung des Winkels an der C=O-Gruppe. Danach scheint der bemerkenswert große Winkel bei den Benzophenonderivaten plausibel zu sein. Es ist natürlich durchaus denkbar, daß der Spreizungseffekt bei verschiedenen Substituenten infolge deren wechselnden elektromeren Effektes differieren kann. Es darf natürlich nicht übersehen werden, daß der „Resonanzenergie“ wiederum durch die Winkelspannung, das Abstoßungspotential und die Trägheit der Molekülbausteine Widerstand geleistet wird. Daß solche sterischen Einflüsse die Resonanz dämpfen können, läßt sich an einer Reihe von Beispielen nachweisen. Erinnt sei an den nichtaromatischen Charakter des nicht eben gebauten Cyclooctatetraens, an den Mills-Nixon-Effekt<sup>18)</sup> sowie an gewisse Durollderivate<sup>19)</sup>, deren Dipolmoment auf eine Einschränkung der Mesomerie unter dem Einfluß der Trägheit großer Substituenten deutet.

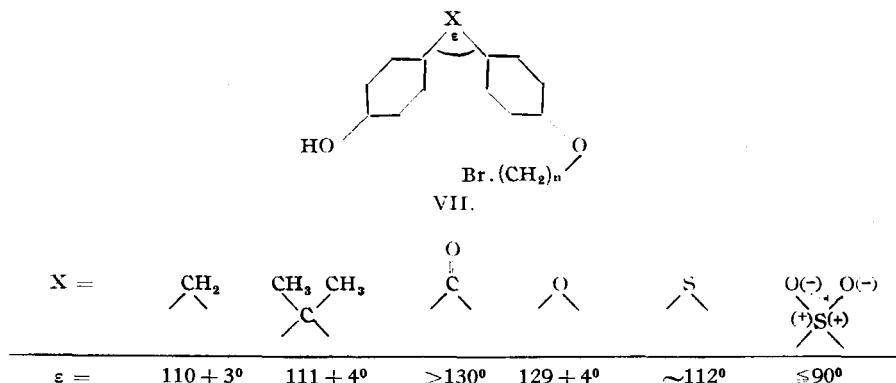
#### Kurze Zusammenfassung (unter Einschluß der Ergebnisse unserer früheren Arbeiten).

Wenn wir die Ergebnisse unserer Arbeiten über die Valenzwinkel an einer Reihe von zweiwertigen, durch Benzolkerne substituierten Atomen bzw. Pseudoatomen kurz zusammenfassen, so ergibt sich folgendes Bild. In den Systemen VII, die bis auf das betrachtete Atom bzw. die betrachtete zentrale

<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London **1930**, 2510.

<sup>19)</sup> Birtles, Hampson, Ingham, Journ. chem. Soc. London **1937**, 10; **1939**, 981.

Gruppe die gleichen Bauelemente aufweisen, haben die vergleichenden Ring-schlüsse folgende Werte für den Winkel  $\varepsilon$  an X ergeben:



An Hand dieser Zusammenstellung läßt sich ein ungefähres Bild über die Einflüsse gewinnen, die den Valenzwinkel maßgeblich bestimmen.

1. Gegenseitige Abstoßung der Substituenten. Dieser Einfluß wird am deutlichsten bei  $X = O$ , und zwar erklärt sich das im Stuartschen Sinne dadurch, daß der Atomabstand Sauerstoff-Kohlenstoff in der aufgezählten Reihe der niedrigste ist. Auch bei  $X = S$  ist der Spreizungseinfluß der Benzolkkerne trotz des großen S—C-Abstandes noch deutlich erkennbar, wenn man berücksichtigt, daß im Schwefelwasserstoff der Bindungswinkel von Cross sowie von Kohlrausch übereinstimmend zu  $92^\circ$  gefunden wurde. Der Spreizungseffekt fehlt dagegen beim tetraedrischen Kohlenstoffatom. Der Tetraederwinkel am C-Atom besitzt demnach eine wesentlich höhere Deformationsenergie als der Bindungswinkel am O- und S-Atom, die noch einsame Elektronenpaare tragen.

2. Elektromere Verschiebungen. Dieser Effekt wird am klarsten erkennbar bei der aromatisch substituierten Carbonylgruppe. Es wurde in der vorliegenden Arbeit dargelegt, daß er auf zwei Faktoren basiert, einer direkten Winkelvergrößerung durch Überführung der drei Substituenten in eine „Mittellage“ und dem Bestreben, das Gesamtmolekül in eine Ebene zu bringen, welches seinerseits notwendigerweise zu einem Spreizungseffekt analog 1 infolge des Abstoßungspotentials der Wasserstoffatome an den Benzolkernen führt. Ob der Elektromeriezustand auch schon für die Spreizung bei  $X = O$  und S mitverantwortlich ist, wie Eistert<sup>17)</sup> vermutet, läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen; wir haben es für unwahrscheinlich gehalten, weil auch schon bei den weniger mesomeriefähigen aliphatischen Äthern und Thioäthern und sogar bei  $H_2O$  eine der Größe der Substituenten parallel laufende Spreizung vorhanden ist. Besonders bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhange, daß an der  $SO_2$ -Gruppe, die ja wegen Fehlens doppelter Bindungen und einsamer Elektronenpaare nach Arndt und Eistert keinen E-Effekt zeigt, auch jede Spreizung fehlt<sup>20)</sup>.

<sup>20)</sup> Lüttringhaus u. Buchholz, B. 72, 2057 [1939].



3. Besondere Bindungsverhältnisse. Das Fehlen der Mesomeriemöglichkeit an der Sulfonylgruppe gibt indessen keine ausreichende Erklärung für den ungewöhnlich kleinen Bindungswinkel. Wenn auch dieser kleine Winkel nicht der normalen Mittellage der offenen Verbindung zu entsprechen braucht, sondern durch den Ringschluß „erzwungen“ sein kann, so beweist das zumindest, daß ihm eine ungleich geringere Deformationsenergie zukommen muß als etwa dem Winkel am Schwefelatom in Thioäthern. Wir sehen den Grund zu den besonderen Verhältnissen an der Sulfonylgruppe in dem Vorhandensein der beiden semipolaren Bindungen am Schwefelatom. Der dem Schwefelatom in dieser Bindung verliehene eigentümliche Ladungszustand verlagert offenbar die an sich zu erwartende tetraedrische Anordnung der vier Substituenten. Man könnte versucht sein, zur Versinnbildlichung dieses Zustandes die sterischen Verhältnisse bei den Sulfoxyden

vergleichsweise heranzuziehen: Sulfoxyde des Typs  $R-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}^{(+)}}{\text{S}}}-R'$  sind bekanntlich ebenso wie Sulfoniumsalze in Antipoden spaltbar; das beweist, daß die Bindungen zu den drei Substituenten nicht eben angeordnet sein können. Man hat deshalb in dem Wunsch, das Bild einer tetraedrischen Anordnung beizubehalten, vorgeschlagen, als vierten Substituenten gleichsam die positive Ladung anzusehen. Übertragen wir diese Verhältnisse auf die Sulfongruppe, wo wären an dieser die vier Substituenten und die beiden „positiven Ladungen“ in oktaedrischer Anordnung zu erwarten. Solche Vorstellungen, die übrigens (bei rein geometrischer Betrachtung!) neue Raumisomere bei Sulfonen vermuten ließen, würden zwar einem Winkel von  $90^\circ$  an der  $\text{SO}_2$ -Gruppe ausgezeichnet gerecht, wir können uns indessen mit ihnen wenig befreunden, weil sie eben nur Bilder bleiben, an den wahren Verhältnissen aber durchaus vorbeigehen können.

### Beschreibung der Versuche.

[4,4'-Dioxy-diphenyl]-dimethyl-methan<sup>21)</sup>. Zur Darstellung bewährte sich folgende Vorschrift: In die Mischung von 50 g Phenol, 15 g Aceton und 40 g konz. Salzsäure leitet man  $\frac{1}{8}$  Stde. Chlorwasserstoff ein, läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen und gießt in Wasser. Das Rohprodukt reinigt man durch Hochvakuumsublimation und Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, wonach es den Schnmp.  $156-157^\circ$  zeigt.

[(4,4'-Dioxy-diphenyl)-dimethyl-methan]- $\omega$ -bromhexyläther (I,  $n = 6$ ). Nach früher angegebenen Vorschriften aus 40 g der Dioxyverbindung, 191 g Hexamethylenbromid und 36 ccm 3.32-n. alkohol. Kalilauge in siedendem Alkohol. Die überschüss. Dioxyverbindung wird durch häufiges Ausschütteln mit warmem, 15 % Alkohol enthaltendem Wasser, die überschüss. Dibromverbindung durch Destillation bei 1 mm Druck entfernt. Der Rückstand liefert bei der Hochvakuumdestillation 21.4 g einer Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.05</sub>  $211-215^\circ$ .

8.343 mg Sbst.: 4.027 mg AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. Br 20.44. Gef. Br 20.6.

Cyclisationsversuch. 17.4 g dieses Halbäthers flossen innerhalb von 22 Std. gleichmäßig in die Suspension von 20 g Kaliumcarbonat in 1 l siedenden, gutgerührten Amylalkohols. Nach Beendigung des Versuches hatten sich größere Mengen schwerlöslicher, hochmolekularer Reaktionsprodukte gebildet. Nach Abfiltrieren von diesen

<sup>21)</sup> Zincke u. Grueters, A. **343**, 85 [1905].

und Vertreiben des Amylalkohols im Vak. nahm man das zurückbleibende Öl in heißem Benzol auf. Durch Zusatz von Äther wurde eine weitere Menge amorpher Bestandteile ausgefällt. Das Filtrat wusch man erschöpfend mit Natronlauge und Claisenscher Kalilauge. Aus dem verbliebenen Neutralteil ließ sich erst bei Temperaturen über 220° im Hochvakuum ein aus farblosen Krystallen bestehendes Sublimat gewinnen (3.5 g), das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 193.5° erreichte. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte an, daß das Produkt (III) durch Zusammentritt zweier Halbäthermoleküle entstanden war.

5.524 mg Sbst.: 16.475 mg CO<sub>2</sub>, 4.21 mg H<sub>2</sub>O. — 5.9 mg Sbst.: 96.2 mg Campher, Δ: 3.8°.

C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.24, H 8.45, Mol.-Gew. 620.4, Gef. C 81.34, H 8.53, Mol.-Gew. 645.

[(4.4'-Dioxy-diphenyl)-dimethyl-methan]-bromoctyläther (I, n=8).

Darstellung wie beim Bromhexyläther aus 21 g Dioxyverbindung 130 g Octamethylenbromid und 38 ccm 3.06-n. methylalkohol. Kalilauge. Nach Entfernung der überschüss. Ausgangsmaterialien nahm man in Benzol-Petroläther auf und entzog dieser Lösung den gewünschten Halbäther mittels Claisenscher Kalilauge. Die Auszüge wurden unmittelbar angesäuert und ausgeäthert. Das aus der Ätherlösung erhaltene Rohprodukt befreite man von noch anhaftenden Spuren der Ausgangsmaterialien durch wiederholtes Auskochen mit 30-proz. Alkohol und durch Umfällen aus der konz. Benzollösung mit Petroläther. Ausb. 8.1 g.

7.74 mg Sbst.: 3.395 mg AgBr.

C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 19.07. Gef. Br 18.68.

[(4.4'-Dioxy-diphenyl)-dimethyl-methan]-octamethylenäther (II, n=8).

In die Suspension von 20 g Kaliumcarbonat in 1 l Amylalkohol floß innerhalb 14½ Std., also in der gleichen Einlaufzeit pro Mol wie früher bei der Darstellung des Dioxydiphenyl-methan-octamethylenäthers, die Lösung von 7.9 g des eben beschriebenen Halbäthers in 100 ccm Amylalkohol. Nach der beschriebenen Aufarbeitung resultierte ein Harz, aus dem durch Destillation 1.5 g eines gelblichen Produktes vom Sdp.<sub>0.03</sub> 196—200° erhalten wurden. Ausb. an Rohprodukt 1.5 g entspr. 23,5% d. Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 106°.

5.56 mg Sbst.: 16.595 mg CO<sub>2</sub>, 4.36 mg H<sub>2</sub>O. — 21.2 mg Sbst.: 207.5 mg Campher, Δ: 12.4°.

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.6, H 8.92, Mol.-Gew. 338.2. Gef. C 81.45, H 8.78, Mol.-Gew. 330.0.

[(4.4'-Dioxy-diphenyl)-dimethyl-methan]-bromdecyläther (I, n=10).

Darstellung nach der angegebenen Methode aus Decamethylenbromid. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man das Produkt in kleinen Portionen im Hochvakuum, wobei bei etwa 230—235° und 0.01 mm Druck eine schwach violett gefärbte Fraktion überging; sie wurde noch mit 30-proz. Alkohol und dann mit Petroläther ausgekocht. Es resultierte nunmehr eine fast farblose Flüssigkeit.

8.513 mg Sbst.: 3.52 mg AgBr.

C<sub>35</sub>H<sub>55</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 17.87. Gef. Br 17.6.

[4.4'-Dioxy-diphenyl)-dimethyl-methan]-decamethylenäther  
(II,  $n = 10$ ).

Zur Cyclisation kamen 18.5 g Halbäther bei einer Einlaufzeit von 14 Stdn. Die übrigen Bedingungen lagen wie bei den vorhergehenden Versuchen. Nach der gewohnten Aufarbeitung erhielt man bei der Destillation eine Fraktion vom Sdp. 220—226° (0.8 mm), die krystallin erstarrte, im Gewicht von 8.1 g, entsprechend 53.7-proz. Ausbeute. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Äther bei 60.4°; er war leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, wenig löslich in Methanol.

5.514 mg Sbst.: 16.49 mg CO<sub>2</sub>, 4.51 mg H<sub>2</sub>O. — 14.1 mg Sbst.: 161.8 mg Campher,  $\Delta$ : 8.6°.

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.90, H 9.36, Mol.-Gew. 366.3. Gef. C 81.59, H 9.15, Mol.-Gew. 405.

4.4'-Dioxy-benzophenon-bromhexyläther: Das Dioxybenzophenon wurde nach Baeyer<sup>22)</sup> durch Kalischmelze von Phenolphthalein dargestellt und durch Vakuumsublimation und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, Schmp. 208—209°. Zur Lösung von 31.4 g des Ketons und 265 g Hexamethylenbromid in 75 ccm siedenden Alkohols tropfte man 36 ccm 3.32-n. methylalkohol. Kalilauge ein und erhitzte weiter bis zum Eintritt neutraler Reaktion. Nach Eingießen in viel heißes Wasser schüttelte man noch wiederholt mit warmem Wasser zur Entfernung der überschüssigen Dioxyverbindung. Nach der Entfernung des überschüssigen Hexamethylenbromids in gutem Vakuum kochte man den verbliebenen Rückstand mit Petroläther aus und unterwarf ihn dann der molekularen Sublimation. Das hierbei erhaltene farblose, krystalline Sublimat (29.3 g) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104.5°.

9.012 mg Sbst.: 4.52 mg AgBr.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 21.2. Gef. Br 21.35.

Die Cyclisation (10 g Halbäther, 800 ccm Amylalkohol, 15 g Pottasche, Einlaufzeit 19 Stdn.) führte zu 7.4 g höherpolymerer Reaktionsprodukte, die bereits aus der verd. amylalkohol. Lösung anfielen. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte keine Spur eines Materials von dem bei intramolekularem Ringschluß zu erwartenden Molekulargewicht bzw. Siedepunkt erhalten werden.

4.4'-Dioxy-benzophenon-bromdecyläther: Darstellung in der beschriebenen Weise aus überschüssigem Decamethylenbromid. Nach molekularer Sublimation und Umkrystallisieren aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 109.5°.

7.64 mg Sbst.: 3.28 mg AgBr.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 18.45. Gef. Br 18.27.

Die Cyclisation versuchten wir durch Einfließenlassen der amylalkohol. Lösung von 16.4 g der Halbäther in 1 l siedenden, pottaschehaltigen Amylalkohol im Laufe von 24 Stdn. Nach Erkalten ließen sich 6.8 g polymerer Produkte (nach Auswaschen anorganischer Bestandteile) abfiltrieren. Bei der Hochvakuumsublimation des nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen Produktes erschien erst bei 240° (0.005 mm) ein Belag im Gewichte von 4.2 g. Er schmolz nach Waschen mit Petroläther bei 156° und stellte gemäß der Molekulargewichtsbestimmung den dimeren cyclischen Äther dar.

8.2 mg Sbst.: 8.88 mg Campher,  $\Delta = 4.7^\circ$ .

C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub> Br. Ber. Mol.-Gew. 704. Gef. Mol.-Gew. 787.

4.4'-Dioxy-benzophenon-bromdodecyläther.

Darstellung aus überschüss. Dodecamethylenbromid in der beschriebenen Weise. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Dibromides im Hochvakuum verbliebene Rückstand liefert bei der molekularen Sublimation

<sup>22)</sup> A. **202**, 126 [1880]; vergl. Zincke u. Birrhel, A. **362**, 226 [1908].

zwischen 180 und 200° unter 0.03 mm Druck eine krystallisierende Substanz, die sich aus viel Alkohol und aus Eisessig umkrystallisieren läßt. Schmp. 99°.

10.10 mg Sbst.: 4.075 mg AgBr.

$C_{25}H_{33}O_3Br$ . Ber. Br 17.35. Gef. Br 17.17.

#### 4.4'-Dioxy-benzophenon-dodecamethylenäther (IV).

Darstellung aus 7.1 g des vorstehenden Halbäthers. Im Reaktionskolben befanden sich 750 ccm Amylalkohol und 20 g Pottasche. Die Einlaufzeit betrug 22 Stdn. Da der Halbäther in Amylalkohol sehr schwer löslich war, mußte die einlaufende Lösung stark verdünnt und warm gehalten werden. Nach Beendigung des Versuches fielen aus der verd. Lösung bereits 4.9 g schwerlöslicher höhermolekularer Produkte an. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt lieferte bei etwa 170° und 0.02 mm Druck 680 mg eines krystallinen Sublimates, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther bei 139° schmolz. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 11.5%.

5.273 mg Sbst.: 15.225 mg  $CO_2$ , 3.97 mg  $H_2O$ . — 6.2 mg Sbst.: 59.8 mg Campher,  $\Delta$ : 11.3°.

$C_{22}H_{32}O_3$ . Ber. C 78.88, H 8.48, Mol.-Gew. 380.3. Gef. C 78.75, H 8.43, Mol.-Gew. 378.

## 26. Arthur Lüttringhaus und Kurt Hauschild: Valenzwinkelstudien, VII. Mittell.: Über Beziehungen zwischen Bindungswinkel und isomorpher Vertretbarkeit bei einigen zweiwertigen Atomen und Pseudoatomen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 10. Januar 1940.)

Schon in der I. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup>, gelegentlich der Auffindung starker Differenzen in den Bindungswinkeln am Sauerstoffatom bzw. an der Methylengruppe bei gleichartiger Substitution durch Phenylreste, haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß durch diesen Effekt in einer Reihe von Fällen das Ausbleiben der nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz zu erwartenden isomorphen Vertretbarkeit solcher Gruppen bestimmt wird. Für die Richtigkeit dieser Vermutung haben wir bereits damals einige Belege an Verbindungspaaren geeigneter Struktur mittels der Rheinboldtschen Taupunktmethode beibringen können.

Wir zeigten nämlich, daß die beiden offenen Verbindungen Diphenyläther und Diphenylmethan (I, X = O bzw.  $CH_2$ , s. S. 150), in denen der Valenzwinkel an dem zentralen Atom die Gesamtmolekülgestalt maßgeblich bestimmt, lediglich ein Eutektikum ohne jede Anzeichen von Mischkrystallbildung liefern. Sind dagegen die beiden Benzolkerne in *o*-Stellung miteinander verknüpft, so ist in diesen starren Systemen (IV) der Einfluß des Winkels an O bzw.  $CH_2$  weitgehend ausgeschaltet. Tatsächlich fanden wir auch, daß Diphenylenoxyd und Fluoren eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden. Damit war die isomorphe Vertretbarkeit von Sauerstoff und Methylengruppe erstmalig an einem Beispiel ohne Mischungslücke nachgewiesen.

<sup>1)</sup> A. 528, 223 [1937].