

## 192. Friedrich Becker: Über die Stabilität von Ammonium- und Amminiums Salzen der Arylamine\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken]

(Eingegangen am 6. Juni 1953)

Der Einfluß aromatischer Substituenten auf die basische Dissoziationskonstante des Ammoniaks ist auf eine Stabilisierung des freien Amins gegenüber dem Ammonium-Ion durch Teilnahme des freien Valenzelektronenpaares des Stickstoffs am  $\pi$ -Elektronensystem der Liganden zurückzuführen. Es werden die Ergebnisse theoretischer Berechnungen der Resonanzenergien und der basischen Dissoziationskonstanten für Anilin, Diphenylamin, Triphenylamin und die drei entsprechenden *p*-Tolyl-Derivate angegeben. Die steigende Neigung zur Bildung von Amminium-Salzen mit wachsender Anzahl der aromatischen Substituenten am Ammoniak wird durch die Abnahme der Ionisierungspotentiale der Amine erklärt. Die Ergebnisse halbempirischer Berechnungen der ersten Ionisierungspotentiale der genannten Verbindungen stehen mit den experimentellen Befunden im Einklang.

Es ist bekannt, daß die basischen Eigenschaften des Ammoniaks bei Substitution der H-Atome durch resonanzfähige Systeme, insbesondere durch aromatische Reste, schrittweise verlorengehen. In der Tafel 1 sind die  $pK_b$ -Werte, d. h. die negativen dekadischen Logarithmen der basischen Dissoziationskonstanten,

$$K_b = \frac{[\text{BH}^\oplus][\text{OH}^\ominus]}{[\text{B}]} \quad (\text{B} = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{R}, \text{NHR}_2 \text{ und } \text{NR}_3),$$

für einige Substitutionsprodukte des Ammoniaks wiedergegeben. Es geht

Tafel 1.  $pK_b$ -Werte für einige Substitutionsprodukte des Ammoniaks bei 25°<sup>1)</sup>

Verbindung	$pK_b$	Verbindung	$pK_b$
Ammoniak .....	4.75	<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -toluidin .....	9.41
Methylamin .....	3.36	<i>N</i> -Methyl- <i>m</i> -toluidin .....	9.06
Dimethylamin .....	3.30	<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -toluidin .....	8.67
Trimethylamin .....	4.20	<i>o</i> -Toluidin .....	9.61
Äthylamin .....	3.33	<i>m</i> -Toluidin .....	9.31
Diäthylamin .....	3.00	<i>p</i> -Toluidin .....	8.93
Triäthylamin .....	3.28	$\alpha$ -Naphthylamin .....	10.08
Anilin .....	9.42	$\beta$ -Naphthylamin .....	9.89
<i>N</i> -Methyl-anilin .....	9.15	Diphenylamin .....	13.15
<i>N,N</i> -Dimethyl-anilin .....	8.79		

hieraus hervor, daß aromatische Substituenten die basische Dissoziationskonstante des Ammoniaks um 5–8 Zehnerpotenzen erniedrigen, während aliphatische Substituenten eine geringfügige Vergrößerung zur Folge haben.

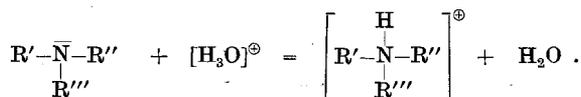
\*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> N. F. Hall u. M. R. Sprinkle, J. Amer. chem. Soc. 54, 3469 [1932]; N. F. Hall, J. Amer. chem. Soc. 52, 5123 [1930].

Bereits 2 Phenyl-Reste genügen, um die basischen Eigenschaften des Ammoniaks fast völlig zum Verschwinden zu bringen. So werden z. B. die Hydrochloride des Diphenylamins und Di-*p*-tolylamins bei Gegenwart eines großen Wasserüberschusses fast vollständig in Säure und Base zerlegt. Für Triphenylamin ist  $K_b$  nicht bekannt, jedoch müssen die basischen Eigenschaften dieser Verbindung noch wesentlich geringer sein, da ein Hydrochlorid selbst im trockenen Zustand nicht mehr existenzfähig ist. Lediglich das Triphenylammoniumperchlorat,  $[(C_6H_5)_3N]^{\oplus} [ClO_4]^{\ominus}$ , ist als ein äußerst leicht hydrolysierbares Salz bekannt<sup>2)</sup>. Auch vom Tri-*p*-tolylamin ist ein Ammonium-Salz bisher nicht beschrieben worden, dagegen lassen sich von dieser Verbindung, wie E. Weitz und H. W. Schwechten<sup>3)</sup> gezeigt haben, stabile Amminium-Salze herstellen (s. weiter unten).

Nach E. Weitz und F. Schmidt<sup>4)</sup> kann die Neigung zur Bildung salzartiger Verbindungen durch Adsorption an polaren Oberflächen stark vergrößert werden. Es ist auch der Nachweis gelungen<sup>5)</sup>, daß Triphenylamin und Tri-*p*-tolylamin eine starke Adsorption aus benzolischer Lösung an im Wasserstoffstrom ausgeheiztem Kieselgel erfahren, wenn man unter Luftausschluß trockenen Chlorwasserstoff in die Lösung einleitet. Dagegen findet bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen praktisch keine Adsorption von Triphenylamin und Tri-*p*-tolylamin an Kieselgel statt. Offenbar muß die Bildung der im freien Zustand nicht bekannten Hydrochloride, d. h. der Ammonium-Salze, für die vermehrte Adsorption i. Ggw. von Chlorwasserstoff verantwortlich gemacht werden.

Als maßgebende Größe zur Kennzeichnung der Stabilität der Ammonium-Ionen kann die Protonenaffinität des Amins in wäßriger Lösung angesehen werden, d. h. die Wärmetönung der Reaktion



Der Einfluß der Substituenten  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  auf die Protonenaffinität kann entweder in einer Stabilisierung des freien Amins (Verkleinerung der basischen Dissoziationskonstanten) oder des Ammonium-Ions (Vergrößerung der basischen Dissoziationskonstanten) bestehen. Handelt es sich bei den Substituenten um resonanzfähige Systeme, so überwiegt der Einfluß auf das freie Amin, da nur hier ein „freies Valenzelektronenpaar“ am Stickstoff vorhanden ist, welches mit dem  $\pi$ -Elektronen-System der Liganden in Wechselwirkung treten kann. In den Ammonium-Ionen wird dieses Elektronenpaar zur Bindung des 4. Liganden beansprucht. Bei nicht-resonanzfähigen Substituenten, wie z. B. aliphatischen Resten, ist der Induktionseffekt für den (wesentlich geringeren) Einfluß auf die Protonenaffinität vorwiegend verantwortlich zu machen. Dieser wirkt sich aber stärker auf das Ammonium-Ion aus, weil hier das N-Atom zum Träger einer Ladung wird, und hat daher eine Vergrößerung der basischen Dissoziationskonstanten zur Folge.

Entsprechend der Elektronenkonfiguration  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$  des N-Atoms im Grundzustand sollten die drei Valenzen im Ammoniak und in den Aminen reine  $2p$ -Valenzen sein, während das freie Elektronenpaar durch die beiden  $2s$ -Elektronen gebildet wird.

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1080 [1910]. <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2307 [1926], **60**, 545 [1927].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1740, 2099 [1939]; E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. **46**, 222 [1940].

<sup>5)</sup> E. Weitz u. F. Becker, unveröffentlichte Versuche, Frankfurt 1950.

Falls dies streng zuträfe, sollte das  $\text{NH}_3$ -Molekül die Form einer dreizähligen Pyramide mit Valenzwinkeln  $\text{H-N-H}$  von  $90^\circ$  besitzen. Tatsächlich betragen die Valenzwinkel im Ammoniak aber  $106^\circ 47'$ , d.h. sie sind nur wenig von den Tetraederwinkeln im Methan verschieden. Eine maximale Bindungsenergie bei Tetraeder-Struktur erfordert jedoch  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung der Eigenfunktionen der Valenzelektronen; deshalb haben auch die bindenden Valenzelektronen im Ammoniak und in den Aminen keinen reinen  $2p$ -Charakter mehr und entsprechend das freie Elektronenpaar keinen reinen  $2s$ -Charakter. Bringt man die drei Valenzen des N-Atoms in eine Ebene, so muß sich, damit eine maximale Bindungsenergie erreicht wird, trigonale  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung einstellen; die Verhältnisse werden damit ähnlich wie beim C-Atom in ungesättigten und aromatischen Verbindungen. Nur unter diesen Bedingungen hat das freie Valenzelektronenpaar am Stickstoffatom den Charakter eines  $\pi$ -Elektronenpaars. Zur Herstellung der ebenen trigonalen Konfiguration im Ammoniak ist, wie aus der Kenntnis des Inversions-Spektrums hergeleitet werden kann, ein Energieaufwand von etwa 6 kcal/Mol erforderlich, der durch den hierbei entstehenden Gewinn an Resonanzenergie gedeckt werden muß. Eine vollständig ebene Anordnung der Valenzen am N-Atom ist deshalb nur dann zu erwarten, wenn durch die Beteiligung des freien Elektronenpaars des N-Atoms am  $\pi$ -Elektronensystem der Liganden eine Vermehrung der Resonanzenergie um etwa 6 kcal/Mol erreicht wird.

Zur Berechnung des Anteils der Resonanzenergie an der Stabilisierung der freien Amine gegenüber den Ammonium-Salzen im Falle des Anilins, Diphenylamins und Triphenylamins sowie der entsprechenden *p*-Tolyl-Derivate wird die Näherungsmethode der molekularen Elektronenzustände (molecular orbital method, „MO-Methode“) herangezogen. Wir bedienen uns dabei der üblichen LCAO-Näherung (Linearkombinationen von Atomeigenfunktionen) unter Vernachlässigung der Überdeckungsintegrale. Der Einfluß des Stickstoffatoms wird in der von H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson<sup>6)</sup> angegebenen Weise durch Einführung besonderer Parameter für die Coulomb-Integrale berücksichtigt ( $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 2\beta$ ; für die benachbarten C-Atome  $\alpha_{\text{C}'} = \alpha_{\text{C}} + 0.25\beta$ ), während sämtliche Austausch-Integrale gleichgesetzt werden. Dieses Verfahren ist zwar vom physikalischen Standpunkt aus nicht ganz befriedigend, läßt sich jedoch mit verhältnismäßig geringem Arbeitsaufwand auch bei komplizierten Molekülen durchführen und liefert, weil die Parameterwerte empirisch bestimmt sind, zu Vergleichszwecken recht brauchbare Ergebnisse. In der Tafel 2 sind die Ergebnisse der Rechnungen für die Resonanzenergien bei Annahme ebener Molekülstruktur in Vielfachen des Austausch-Integrals  $\beta$  (= 18.7 kcal/Mol) wiedergegeben.

Tafel 2. Resonanzenergien (RE) von Arylaminen nach der MO-Methode

Verbindung	Resonanzenergie RE		Gewinn an RE durch Beteiligung des freien Elektronenpaars am N-Atom	
	$\beta$	kcal/Mol	$\beta$	kcal/Mol
Anilin . . . . .	2.288	42.8	0.288	5.4
Diphenylamin . . . . .	4.583	85.7	0.583	10.9
Triphenylamin . . . . .	6.879	128.7	0.879	16.4

Den Einfluß der *p*-ständigen Methylgruppen im Toluidin, Ditolylamin und Tritolylamin kann man versuchen, mit Hilfe der Hyperkonjugationstheorie

<sup>6)</sup> Trans. Faraday Soc. **43**, 87 [1947]; vergl. a. G. Berthier u. A. Pullman, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **226**, 1725 [1948].

zu erklären?). Die Methylgruppe, als  $H_3=C-$  geschrieben, nimmt mit ihren „quasi- $\pi$ -Elektronen“ am  $\pi$ -Elektronen-System der Arylamine teil und führt so zu einer Vergrößerung der Resonanzenergie. Zur Berechnung des Hyperkonjugationsanteils an der Resonanzenergie bedienen wir uns der Methode von R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown<sup>8)</sup>. In Erweiterung der gewöhnlichen MO-Methode wird hierbei ein besonderer Parameter für das Coulomb-Integral des „Pseudo- $H_3$ -Atoms“ ( $\alpha_{H_3} = \alpha_C - 0.2 \beta$ ) eingeführt; ebenso für das Austauschintegral der „quasi- $\pi$ -Bindung“ ( $\beta_{C-H_3} = 2.5 \beta$ ) und der  $C_{aliph.}-C_{arom.}$ -Bindung ( $0.7 \beta$ ). Allerdings wird hierdurch der Grad der Säkularprobleme und damit der Aufwand an Rechenarbeit nicht unerheblich vergrößert. Verhältnismäßig einfach und genau läßt sich der Einfluß der Methylgruppen auf die Resonanzenergie aromatischer Systeme berechnen, wenn man sich eines kürzlich von M. J. S. Dewar<sup>9)</sup> beschriebenen Verfahrens bedient, nach welchem die Elektronenzustände komplizierterer Moleküle aus denjenigen einfacher gebauter Teilstücke durch Störungsrechnung erhalten werden können. Hiernach ergeben sich z. B. die molekularen Elektronenzustände des Diphenyls aus denjenigen zweier Benzol-Reste, indem man die zwischen den beiden Teilstücken bestehende Bindung als Störungsoperator betrachtet und die Energiestörung für sämtliche MO in zweiter Näherung berechnet. Es ist hierzu die Kenntnis der Energien aller MO der Teilstücke des Moleküls sowie sämtlicher Koeffizienten der AO (Atomeigenfunktionen) in den Linearkombinationen erforderlich.

Daß die Methode von Dewar<sup>9)</sup> zu brauchbaren Ergebnissen für die Hyperkonjugationsenergie führt, wurde durch ihre Anwendung auf Toluol und die beiden Methyl-naphthaline geprüft. Es ergeben sich hierbei Hyperkonjugationsanteile der Resonanzenergie von  $0,130 \beta$  bzw.  $0.133 \beta$  (1-Methyl-) und  $0.130 \beta$  (2-Methyl-naphthalin), entsprechend  $2.43 \text{ kcal/Mol}$  bzw.  $2.49 \text{ kcal/Mol}$  und  $2.43 \text{ kcal/Mol}$ . Auf Grund der Verbrennungswärmen findet man Erhöhungen der experimentellen Resonanzenergien um  $2.7-2.9 \text{ kcal/Mol}$  für eine Methylgruppe an aromatischen Systemen, die jedoch nicht ausschließlich als Folge der Hyperkonjugation angesehen werden dürfen. In der Tafel 3 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Resonanzenergien der *p*-methyl-substituierten Arylamine wiedergegeben.

Tafel 3. Resonanzenergien (RE) *p*-methyl-substituierter Arylamine

Verbindung	Resonanzenergie		Hyperkonjugationsanteil an der RE		Gewinn an RE durch Beteiligung des Elektronenpaares am Stickstoff	
	$\beta$	kcal/Mol	$\beta$	kcal/Mol	$\beta$	kcal/Mol
<i>p</i> -Toluidin . . . . .	2.418	45.2	0.130	2.43	0.288	5.4
Di- <i>p</i> -tolylamin . .	4.843	90.6	0.260	4.86	0.583	10.9
Tri- <i>p</i> -tolylamin .	7.269	136.0	0.390	7.29	0.879	16.4

<sup>7)</sup> Vergl. z. B. F. Becker, Angew. Chem. **65**, 97 [1953].

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 [1941].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 3341 [1952].

Der Hyperkonjugationsanteil an der Resonanzenergie beträgt nach der Tafel 3 0.130  $\beta$  oder 2.43 kcal/Mol pro Methylgruppe und ist weitgehend unabhängig von der Größe des Resonanzsystems (jedoch in charakteristischer Weise abhängig vom Ort der Substitution), da bereits für Toluol dasselbe Ergebnis erhalten wurde. Demnach führt also die Hyperkonjugation zu keiner Vergrößerung des Gewinns an Resonanzenergie bei Beteiligung des freien Elektronenpaares des N-Atoms im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen. Dagegen macht sich die Vergrößerung der Polarisierbarkeit des Phenyl-Restes durch die *p*-ständige Methylgruppe in einer Zunahme des Energiegewinns aus dem Induktionseffekt und damit in einer Stabilisierung der Ammonium-Ionen bemerkbar, ähnlich wie bei den Alkylaminen. Die *p*-methyl-substituierten Arylamine haben deshalb etwas größere basische Dissoziationskonstanten als die unsubstituierten Verbindungen (vergl. Tafel 1).

Ist der Gewinn an Resonanzenergie beim Übergang vom Ammonium-Ion zum freien Amin bekannt, so läßt sich die hierdurch bedingte Änderung der basischen Dissoziationskonstanten auf Grund folgender Überlegung berechnen<sup>10</sup>). Die Änderung der Basizitätskonstanten beim Übergang vom Ammoniak zu aromatischen Aminen ist mit der Änderung der freien Enthalpie durch die Gleichung

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K_{b_{\text{aliph.}}}}{K_{b_{\text{arom.}}}}$$

oder

$$\Delta G = 2.303RT (pK_{b_{\text{arom.}}} - pK_{b_{\text{aliph.}}}) = 1.36 (pK_{b_{\text{arom.}}} - pK_{b_{\text{aliph.}}})$$

(bei 25°) verknüpft. Vernachlässigt man den (wahrscheinlich unerheblichen) Entropie-Anteil und berücksichtigt allein den Resonanzeffekt, so kann man näherungsweise  $\Delta G$  und  $\Delta RE$  gleichsetzen. Unter diesen Voraussetzungen errechnen sich für die Arylamine mit den in der Tafel 2 angegebenen Resonanzenergien und dem in der Tafel 1 angegebenen  $pK_b$ -Wert des Ammoniaks folgende Dissoziationskonstanten:

Anilin .....	$pK_b = 8.71$
Diphenylamin .....	$= 12.77$
Triphenylamin .....	$= 16.83$

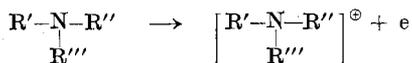
Bei den *p*-methyl-substituierten Derivaten sind die Dissoziationskonstanten etwas größer, und zwar nach den Angaben der Tafel 1 um etwa 0.5  $pK_b$ -Einheiten pro Methylgruppe, so daß etwa folgende  $pK_b$ -Werte zu erwarten sind:

<i>p</i> -Toluidin .....	$pK_b = 8.21$
Di- <i>p</i> -tolyl-amin .....	$= 11.77$
Tri- <i>p</i> -tolyl-amin .....	$= 15.33$

Diese Zahlen geben eine Begründung für den experimentellen Befund, daß bei Triphenylamin und Tri-*p*-tolyl-amin die Ammonium-Salze äußerst instabil sind.

<sup>10</sup>) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, 2. Aufl. 1940, Seite 207.

Während die Substitution der H-Atome im Ammoniak durch aromatische Reste eine Abnahme der Fähigkeit zur Bildung von Ammonium-Salzen zur Folge hat, steigt gleichzeitig die Neigung zur Bildung von Amminium-Salzen, wie zuerst von Weitz und Schwechten<sup>3)</sup> gezeigt worden ist. Die Amminium-Ionen entstehen aus den Aminen durch Abgabe eines Elektrons:



Dieser Vorgang entspricht daher einer Oxydation. Die tiefblau gefärbten Amminium-Salze besitzen ein ungepaartes Elektron; sie sind deshalb paramagnetisch<sup>11)</sup> und haben Radikalcharakter.

Stabile Amminium-Salze des Tri-*p*-tolyl-amins konnten zuerst durch Weitz und Schwechten<sup>3)</sup> isoliert werden. Das Tri-*p*-tolyl-amminium-perchlorat erhält man aus dem Amin und naszierendem Chlortetroxyd, das Pikrat aus dem Amin und Pikrinsäure bei Gegenwart von Bleidioxyd. Auch Triphenylamin ist offenbar zur Bildung von Amminium-Salzen befähigt, denn man erhält im ersten Augenblick die gleiche tiefblaue Färbung wie bei Tritolylamin, wenn man es denselben Umsetzungen unterwirft. Nur sind in diesem Fall wegen der großen Reaktionsfähigkeit der *p*-ständigen Wasserstoffatome an den Phenyl-Resten die Amminium-Salze nicht stabil und gehen rasch in andere Oxydationsprodukte, wie *N,N'*-Tetraphenyl-benzidin über. Di-*p*-tolyl-amin liefert ebenfalls bei der Einwirkung von Chlortetroxyd eine zuerst tiefdunkelblau gefärbte Lösung, die auf Anwesenheit eines Amminiums Salzes schließen läßt. Auch dieses Salz geht bald in andere, stabilere Oxydationsprodukte über. Die experimentellen Befunde lassen deshalb den Schluß zu, daß die Fähigkeit zur Bildung von Amminium-Salzen eine ebenso generelle Eigenschaft der Amine ist, wie diejenige zur Bildung von Ammonium-Salzen und gleichfalls in charakteristischer Weise durch die Substituenten am N-Atom beeinflußt wird.

Als maßgebende Größe für die Neigung der Amine, Amminium-Ionen zu bilden, kann das niedrigste Ionisierungspotential angesehen werden. Diese Größe bezieht sich zwar auf die Ionisierung des freien Moleküls in der Gasphase und nicht auf den Vorgang in Lösung, jedoch ist dieser Umstand, solange es sich nur um Vergleiche handelt, ohne Bedeutung. Leider findet man in der Literatur nur wenige experimentelle Daten über die Ionisierungspotentiale von Ammoniak-Derivaten. Einige Zahlenangaben sind in der Tafel 4 zusammengestellt. Aus ihnen geht jedoch der Substituenteneinfluß deutlich

Tafel 4. Ionisierungspotentiale einiger Ammoniak-Derivate<sup>12, 13, 14)</sup>

Verbindung	eV	Verbindung	eV
Ammoniak .....	10.8	Anilin .....	—
Methylamin .....	9.8	Aminodurool .....	7.5
Dimethylamin .....	9.6	Methan .....	13.04
Trimethylamin .....	9.4	Benzol .....	9.24
		Toluol .....	8.92

<sup>11)</sup> P. Rumpf u. F. Trombe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206, 671 [1938]; H. Katz, Z. Physik 87, 238 [1933].

<sup>12)</sup> W. C. Price, Chem. Reviews 41, 257 [1947].

<sup>13)</sup> T. M. Sudgen, A. D. Walsh u. W. C. Price, Nature [London] 148, 373 [1941].

<sup>14)</sup> Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band I/3 [1951].

hervor. Qualitative Untersuchungen über den Substituenteneinfluß auf die Ionisierungspotentiale wurden von W. C. Price<sup>12)</sup> durchgeführt. Er versuchte, die experimentellen Befunde durch Induktions- und Hyperkonjugationseffekte zu erklären, ohne jedoch quantitative Angaben über den relativen Anteil beider Effekte zu machen. Erst in letzter Zeit sind durch J. E. Lennard-Jones und G. G. Hall<sup>15)</sup> theoretische Methoden zur Berechnung der Ionisierungspotentiale entwickelt worden, die sich durch eine sehr allgemeine Anwendbarkeit auszeichnen. Sie beruhen auf der Erkenntnis, daß es möglich ist, die Elektronen-Struktur eines Moleküls in völlig gleichwertiger Form entweder durch die (schon lange verwendeten) molekularen oder durch die einer anschaulichen Interpretation leichter zugänglichen äquivalenten Elektroneneigenfunktionen zu beschreiben<sup>16)</sup>. Die Rechnung führt auf eine Matrix, welche lediglich Parameter der äquivalenten Elektroneneigenfunktionen enthält, und zwar als Diagonalelemente die Energien der einzelnen Elektronen in den betreffenden Zuständen und als Nichtdiagonalelemente die Wechselwirkungen der äquivalenten Elektroneneigenfunktionen untereinander. Ohne die Allgemeingültigkeit des Verfahrens einzuschränken, können bei komplizierteren Molekülen empirisch ermittelte Parameterwerte (die aber eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung haben) eingesetzt werden, wodurch eine vereinfachte, halbempirische Rechnung ermöglicht wird. Eine solche, halbempirische Methode wurde von G. G. Hall<sup>15b)</sup> zur Bestimmung der Ionisierungspotentiale methyl- und chlosubstituierter Äthylene durchgeführt. Hierbei wurden besondere Gruppenparameter für die Doppelbindung (= Ionisierungspotential des Äthylens), die Methylgruppe (= Ionisierungspotential des Methans) und die Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und Doppelbindung sowie der am gleichen C-Atom befindlichen Methylgruppen untereinander verwendet. Im Falle der methylsubstituierten Äthylene, für die zuverlässige experimentelle Daten vorliegen<sup>17)</sup>, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment sehr gut.

Die Anwendung des gleichen Verfahrens zur Berechnung der Ionisierungspotentiale der Methylsubstitutionsprodukte des Ammoniaks führt ebenfalls zu brauchbaren Ergebnissen, obwohl hier die Möglichkeit zur Prüfung der Theorie infolge Fehlens weiterer experimenteller Daten beschränkt ist. Verwendet man als Gruppenparameter für die Aminogruppe das Ionisierungspotential des Ammoniaks, für die Methylgruppe dasjenige des Methans, für die Wechselwirkung zwischen Aminogruppe mit der Methylgruppe  $x = 1.80$  eV und die Wechselwirkung der Methylgruppen untereinander  $y = 1.45$  eV, so erhält man folgende Ergebnisse:

Methylamin . . . . .	9.80 eV, 14.04 eV
Dimethylamin . . . .	9.50 eV, 11.60 eV, 15.78 eV
Trimethylamin . . .	9.33 eV, 11.60 eV, 11.60 eV, 17.40 eV

<sup>12)</sup> Faraday Soc. Discussion No. 10, 18 [1951]; G. G. Hall, a) Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **205**, 541 [1951], **213**, 102 [1952]; b) Trans. Faraday Soc. **49**, 113 [1953].

<sup>15)</sup> J. E. Lennard-Jones, G. G. Hall u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 1, 14 [1949], **202**, 155, 166, 323, 336 [1950], **205**, 357, 541 [1951], **210**, 190 [1952], **213**, 102, 113 [1952]. <sup>17)</sup> R. E. Honig, J. chem. Physics **16**, 105 [1948].

Im Falle der Arylamine liegen zu wenige Versuchsdaten vor, um die benötigten empirischen Parameter vollständig ermitteln zu können. Um eine vorläufige Orientierung über den Gang der ersten Ionisierungspotentiale zu erhalten, wurden die Rechnungen mit Hilfe folgender Parameter durchgeführt: Phenylgruppe 9.24 eV (= Ionisierungspotential des Benzols), *p*-Tolylgruppe 8.92 eV (= Ionisierungspotential des Toluols), Wechselwirkungsparameter zwischen Aminogruppe und Phenylgruppe 1.30 eV. Die damit erhaltenen Ergebnisse für die ersten Ionisierungspotentiale lauten:

Anilin . . . . .	8.5 eV,	<i>p</i> -Toluidin . . . . .	8.2 eV,
Diphenylamin .	8.0 eV,	Di- <i>p</i> -tolyl-amin . . .	7.8 eV,
Triphenylamin	7.6 eV,	Tri- <i>p</i> -tolyl-amin . . .	7.4 eV.

Das qualitative Ergebnis, nämlich daß die Phenylgruppen eine wesentlich stärkere Erniedrigung des Ionisierungspotentials zur Folge haben als aliphatische Reste, kann wohl als sicher angesehen werden; auch der Einfluß der *p*-ständigen Methylgruppen wird richtig wiedergegeben. Genauere Rechnungen ohne Zuhilfenahme empirischer Parameter sind zwar im Prinzip möglich, erfordern jedoch beträchtlichen Aufwand an Rechenarbeit. Immerhin zeigen die vorliegenden Ergebnisse bereits, daß bei den Di- und Triarylaminen infolge der starken Erniedrigung der ersten Ionisierungspotentiale die Bildung von Amminium-Ionen erheblich begünstigt ist.

### 193. Karl Freudenberg\*) und Heinz Dietrich: Synthese des *d,l*-Pinoresinols und andere Versuche im Zusammenhang mit dem Lignin\*\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg]

(Eingegangen am 8. Juni 1953)

Von der Dehydro-diferulasäure (II) ausgehend wird *d,l*-Pinoresinol (V) synthetisiert, das unlängst als sekundärer Baustein des Lignins erkannt und isoliert worden ist. Die Stereochemie dieser Verbindungen wird erörtert. Die Einwirkung von Redoxase auf Pinoresinol führt zu einem amorphen Dehydrierungs-Kondensat.

Amorphe ligninähnliche Polymerisate und Dehydrierungskondensate des Coniferylalkohols entstehen unter verschiedenen Bedingungen auch in Abwesenheit von Fermenten.

Coniferylalkohol bildet bei der enzymatischen Dehydrierung Lignin. Es wurde gefunden, daß diese Reaktion über niedermolekulare Zwischenstufen verläuft, von denen bisher der Dehydro-diconiferylalkohol<sup>1)</sup> und das *d,l*-Pinoresinol<sup>2)</sup> isoliert worden sind. Wenn wir den Coniferylalkohol als primäres Bauelement des Lignins ansehen, so können wir diese Zwischenstufen als sekundäre Bausteine bezeichnen. Außer den genannten sind noch weitere sekundäre Bausteine vorhanden, deren Isolierung in kristallisiertem Zustand noch

\*) Herrn Ernst Weitz in alter Freundschaft gewidmet.

\*\*\*) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit. <sup>1)</sup> K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. **85**, 1181 [1952].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg u. D. Rasenack, Chem. Ber. **86**, 755 [1953].