

# Die Bindungselektronenladungen und die Eigenschaften organischer Moleküle

Von G. W. BYKOW

Mit 6 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Der Begriff der Bindungselektronenladung wird erläutert und die verschiedenen Wege ihrer Erforschung betrachtet. Es wird die Existenz von Beziehungen zwischen den Bindungselektronenladungen und den Elektronegativitäten der Atome, den Dipolmomenten, den Bildungswärmen organischer Moleküle aus den Elementen, den Atomabständen sowie den Aktivierungsenergien und Wärmetönungen organischer Reaktionen gezeigt.

---

Der Begriff „Bindungselektronenladung“ wurde gemeinsam mit dem Begriff „Elektronenladung des Atoms“ im Jahre 1945 von DAUDEL und PULLMAN<sup>1)</sup> zur Bezeichnung des Teils der  $\pi$ -Elektronenwolke des Moleküls, der auf eine gegebene Bindung oder auf ein Atom entfällt, eingeführt.

Zur Berechnung der Elektronenladungen der Bindung sowie der Atome erarbeiteten sie eine quantenmechanische Methode, die als „Mesomerie-Methode“ bezeichnet wird. Die auf diesem Wege berechneten Elektronenladungen wurden in breitem Umfang den Eigenschaften der entsprechenden Bindungen bzw. ganzer Moleküle, u. a. auch ihrer Kancerogenität gegenübergestellt. Bald jedoch fanden DAUDEL und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup>, daß bei Zugrundelegung anderer Näherungen die Rechnung andere Werte für die Elektronenladungen liefert. Sie hielten es deshalb für zweckmäßig, die mit Hilfe der „Mesomerie-Methode“ erhaltenen Zahlenwerte als „Indices“ der Bindungen und freien Valenzen zu bezeichnen, ähnlich den Bindungsordnungen und Valenzzahlen bei der MO-Methode. Die Anhänger dieser letzten Methode lieferten selbst Berechnungsbeispiele der  $\pi$ -Elektronenladungen von Bindungen und Atomen. Solcherart sind die Berechnungen der  $\pi$ -Elektronenladungen in Naphthalin durch McWEENY<sup>3)</sup> in Äthylen und in konjugierten aliphatischen und

---

<sup>1)</sup> R. DAUDEL u. A. PULLMANN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **220**, 880 (1945); J. Chim. physique **7**, 59, 74, 105 (1946).

<sup>2)</sup> P. DAUDEL, R. DAUDEL, R. JACQUES u. M. JEAN, Rev. sci. Instrument **84**, 489 (1946).

<sup>3)</sup> R. McWEENY, J. chem. Physics **19**, 1614 (1951).

aromatischen Kohlenwasserstoffen durch MASLEN und COULSON<sup>4)</sup>, sowie in konjugierten aliphatischen und aromatischen Ketonen und Aldehyden durch PAYETTE und SANDORFY<sup>5)</sup>. Die Nichtübereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Zahlenwerte für die Elektronenladungen der Bindungen und Atome, folgt eindeutig aus der Abb. 1, in der die Resultate der Mesomerie-Methode<sup>6)</sup> mit denen der MO-Methode verglichen werden.

Die Ursache für diese unterschiedlichen Werte besteht darin, daß die Aufteilung der  $\pi$ -Elektronenwolke des Moleküls in Elektronenladungen der Bindungen und Elektronenladungen der Atome dem Wesen nach willkürlich ist, denn eine Abgrenzung zwischen ihnen, die einen realen

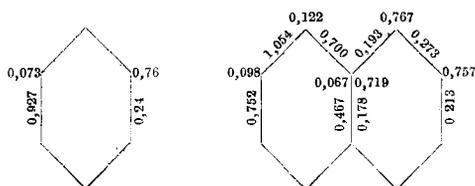


Abb. 1.  $\pi$ -Elektronenladungen der Bindungen und Atome im Benzol und im Naphthalin, die Zahlen rechts wurden nach der MO-Methode berechnet, die links stehenden nach der Mesomeriemethode

Wert besäße, kann man sich nicht vorstellen. Deswegen ist es unbedingt richtiger, die  $\pi$ -Elektronenwolke des Moleküls als zwischen den Bindungen verteilt anzusehen, nur die  $\pi$ -Elektronenladungen der Bindungen zu berechnen und die der Atome sozusagen als Null anzunehmen.

Dieser Begriff von der  $\pi$ -Elektronenladung der Bindung wurde 1951 vom Autor<sup>7)</sup> eingeführt. Zur Berechnung der  $\pi$ -Elektronenladungen der Bindungen in organischen Verbindungen konnte gleichzeitig eine halbempirische Methode vorgeschlagen werden, die charakteristisch ist für die klassische Strukturtheorie, und die die Schwierigkeiten umgeht, die den modernen quantenmechanischen Rechenschemen für die Elektronenladungen der Bindungen und Atome, Indices und Bindungsordnungen usw. anhaften. Nach diesen Schemen findet man zunächst die Elektronenladungen und andere Bindungscharakteristika und sucht dann zwischen diesen Größen und den Moleküleigenschaften empirische Beziehungen. Wenn die Beziehungen aber in Wirklichkeit vorhanden sind und gesetzmäßigen Charakter tragen, dann lassen sich prinzipiell aus den Bindungseigenschaften die Bindungselektronenladungen mit einer praktisch erforderlichen Genauigkeit berechnen.

<sup>4)</sup> W. MASLEN u. C. A. COULSON, J. chem. Soc. London **1957**, 4041.

<sup>5)</sup> G. PAYETTE u. C. SANDORFY, J. chem. Physics **30**, 168 (1959).

<sup>6)</sup> A. PULLMANN, Ann. chim. (12) **2**, 5 (1947).

Daß man dabei auch ohne vorhergehende quantenmechanische Berechnungen auskommen kann, konnte am Beispiel der Abhängigkeit zwischen den Atomabständen und den  $\pi$ -Elektronenladungen der Bindungen vom Autor gezeigt werden<sup>7)8)</sup>.

Bereits damals wurde die Anwendung der gleichen Methode zur Beurteilung der  $\sigma$ -Elektronenverteilung in organischen Molekülen vorgesehen. Tatsächlich konnte dabei nicht nur die Zweckmäßigkeit der Einführung des Begriffes der  $\sigma$ -Elektronenladung von Bindungen gezeigt werden, sondern es gelang auch die Möglichkeit ihrer Bestimmung mit Hilfe von physikalischen und physikalisch-chemischen Meßwerten zu beweisen. Seit 1953 hat der neue Begriff der Bindungselektronenladung auch in die Arbeiten anderer Autoren Eingang gefunden. RUEDENBERG und SCHERR zeigten<sup>9)10)</sup>, daß man für die Berechnung der  $\pi$ -Bindungselektronenladungen das Modell eines eindimensionalen Gases, auch als Modell des freien Elektrons bezeichnet, anwenden kann. SCHERR<sup>10)</sup> berechnete eine Vielzahl von  $\pi$ -Bindungselektronenladungen der verschiedensten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, des Äthylens und Butadiens. Später wies RUEDENBERG<sup>11)</sup> darauf hin, daß für die Berechnung dieser Größen auch das Verfahren der linearen Kombination der Atomorbitale aus der MO-Methode anwendbar ist, wenn auch nach einigen Vereinfachungen. Beide Varianten der MO-Methode geben, der Ansicht von RUEDENBERG zufolge, deshalb fast die gleichen Ergebnisse, weil beiden das sogenannte „Röhren“-Modell der  $\pi$ -Elektronenverteilung im Molekül zugrunde liegt. Die später erfolgten Berechnungen von HAM und RUEDENBERG bewiesen das auch<sup>12)13)</sup>. Die genannten Autoren betonen, daß die  $\pi$ -Bindungselektronenladung<sup>14)</sup> eine neue Bindungscharakteristik darstellt, sich dem Wesen nach von den „bedingten Bindungsordnungen“ unterscheidet und sich als besonders bequem zur Gegenüberstellung mit den Atomabständen erweist. Unter Berücksichtigung der Wellenfunktion der  $\pi$ -Elektronendichte, die von RUEDENBERG und SCHERR für die Modellvorstellung des freien Elektrons gefunden wurde,

7) G. W. BYKOW, *Izvest. Akad. Nauk. USSR Otd. chim. nauk* **1951**, 823.

8) G. W. BYKOW, *Izvest. Akad. Nauk. Otd. chim. nauk* **1952**, 367.

9) K. RUEDENBERG u. C. W. SCHERR, *J. chem. Physics* **21**, 1565 (1953).

10) C. W. SCHERR, *J. chem. Physics* **21**, 1582, 1413 (1953).

11) K. RUEDENBERG, *J. chem. Physics* **22**, 1878 (1954).

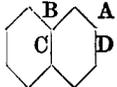
12) N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, *J. chem. Physics* **29**, 1199 (1958).

13) N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, *J. chem. Physics* **29**, 1215 (1958).

14) Anfangs gebrauchten RUEDENBERG und SCHERR im gleichen Sinne den Ausdruck „total mobile bond density“, später wandten dann RUEDENBERG und HAM den Ausdruck „Elektronenbesetzung der Bindung“ an, obwohl man bei ihnen hin und wieder auch dem Begriff „ $\pi$ -Bindungselektronenladung“ begegnet.

entwickelte PLATT ein Saitenmodell, das für die grobe Berechnung von  $\pi$ -Bindungselektronenladungen geeignet ist<sup>15)</sup>. Das Modell des Elektromagneten, allerdings in einer anderen, quantenstatistischen Auslegung ohne Anwendung der Wellengleichung, benutzte BAGDASARJAN<sup>16)</sup> für die Berechnung der „ $\pi$ -Elektronendichten in Bindungen“. Schließlich seien die Arbeiten von SCHIGORIN<sup>17)</sup> erwähnt, der in Gestalt einer von ihm abgeleiteten Gleichung eine Berechnungsmethode der  $\pi$ -Elektronenladung vorschlug, zu deren Anwendung außer der Strukturformel des Moleküls keine weiteren Angaben erforderlich sind. Die erwähnten Autoren berechneten die  $\pi$ -Elektronenladungen nur in Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise in mehrkerhigen Aromaten, und erhielten wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, sehr ähnliche Ergebnisse. Diese Tatsache spricht für das neue Modell der  $\pi$ -Elektronenwolke (vgl. Abb. 1) und deutet darauf hin, daß der neue Begriff der  $\pi$ -Bindungselektronenladungen die Wirklichkeit in guter Annäherung widerspiegelt.

Tabelle 1  
 $\pi$ -Bindungselektronenladungen im Naphthalin

	Bindung	Autoren der Berechnungen				
		SCHERR	PLATT	BAGDASARJAN	SCHIGORIN	HAM und RUEDENBERG
	A	1,08	1,04	1,065	1,03	1,04
	B	0,795	0,80	0,825	0,87	0,81
	C	0,64	0,58	0,53	0,67	0,64
	D	0,94	0,98	0,955	1,00	0,97

Wesentlich größere mathematische Schwierigkeiten bereitet die quantenmechanische Berechnung der  $\sigma$ -Bindungselektronenladungen. Der von SANDORFY unternommene Versuch<sup>18)</sup>, für diesen Zweck eine der Modifikationen der MO-Methode anzuwenden, ist vermutlich der einzige dieser Art geblieben.

Da wir nicht die Möglichkeit haben, auf Einzelheiten der Rechenmethoden der genannten Autoren einzugehen, verweilen wir nur kurz bei der Frage, wie sie sich die Bindungselektronenladung vorstellen. In der Mehrzahl der Fälle wird das Problem einer konkreten Grenze zwischen den Ladungen entweder nicht aufgeworfen oder auf eine bedingte geo-

<sup>15)</sup> I. R. PLATT, J. chem. Physics **21**, 1597 (1953).

<sup>16)</sup> CH. C. BAGDASARJAN, Journ. fis. chim. USSR **28**, 1098 (1954).

<sup>17)</sup> D. N. SCHIGORIN, Journ. fis. chim. USSR **30**, 2753, (1956); **32**, 1739 (1948).

<sup>18)</sup> C. SANDORFY, Canad. J. Chem. **33**, 1337 (1955); siehe auch C. SANDORFY, R. DAUDEL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **238**, 93 (1954).

metrische Abgrenzung zurückgeführt. So definiert RUEDENBERG<sup>11)</sup> z. B. die  $\pi$ -Bindungselektronenladung als den Anteil der gesamten  $\pi$ -Elektronendichte des Moleküls, der in dem auf eine gegebene Bindung entfallenden Raumteil der Rohre (in denen sich die Elektronen bewegen) enthalten ist. Nach Ansicht von BAGDASARJAN stellt die  $\pi$ -Bindungselektronenladung eine Kugel dar, deren Durchmesser der Bindungslänge entspricht und deren Mittelpunkt mit der Mitte der Bindungslänge zusammenfällt. Will man jedoch die Bindungselektronenladungen mit Hilfe von Gleichungen berechnen, die deren Abhängigkeit von irgendwelchen experimentell bestimmbareren Eigenschaften der Moleküle oder Bindungen ausdrücken, dann bedarf es dazu keines konkreten Modells der Bindungselektronenladung. Man muß nur beachten, daß die Summe der  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Ladungen immer der Gesamtzahl der  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Elektronen im Molekül entspricht.

Bei der Aufstellung der genannten Abhängigkeiten lassen sich gewisse empirische Beziehungen und Analogien, auf die wir ausführlich nicht eingehen, verwenden. Offensichtlich muß diese Abhängigkeit jedoch monotonen Charakter haben. Wie die Praxis unserer Berechnungen zeigt, kann man sehr befriedigende Ergebnisse erhalten, wenn man annimmt, daß diese Abhängigkeit in erster Annäherung linearen Charakter besitzt. Zur Berechnung der Koeffizienten in unseren Gleichungen benutzen wir, wie das oft in der chemischen Physik gehandhabt wird, wenige, aber dafür zuverlässige experimentelle Meßwerte einzelner physikalischer oder physikalisch-chemischer Eigenschaften der organischen Moleküle und einzelner Bindungen. In dieser Arbeit sollen kurz die Ergebnisse dargelegt und mit Hilfe von Beispielen erklärt werden, die der Autor bei der Ausarbeitung der Theorie der Bindungselektronenladungen erzielen konnte<sup>19)</sup>. Das Hauptanliegen dieser Theorie ist die umfangreiche Deutung der chemischen Eigenschaften komplizierter organischer und anorganischer Moleküle unter Hinzuziehung eines neuen Strukturfaktors — der Bindungselektronenladung. Der Weg, der bei diesen Untersuchungen beschritten wird, ist folgender:

Ausgehend von Angaben über physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Moleküle und ihrer Strukturelemente (Atome und Bindungen), gelangt man zu den Bindungselektronenladungen und von

<sup>19)</sup> Eine ausführliche Darlegung dieser Frage wird in unserer Monographie gegeben (G. W. BYKOW, „Die Bindungselektronenladungen in organischen Verbindungen“, Verlag der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau 1960), die folgende bereits veröffentlichten Arbeiten des Autors erfaßt. (Isvest. Akad. Nauk. USSR Otd. chim. nauk. 1951, 823; 1952, 367; 1956, 531; 1342, 1435; 1957, 235, 554; 1958, 771, 773, 822, 827, 1271; Journ. fis. chim. USSR 31, 501, 1655 (1957); 33, 422 (1959); Journ. obsch. chim. 28, 684 (1958).

diesen wiederum zu den chemischen Eigenschaften der Moleküle. In Übereinstimmung hiermit zerfällt die weitere Abhandlung der Probleme in zwei Teile.

## Teil I

### Die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der organischen Verbindungen

#### I. Die Elektronegativität der Atome

Unter der Elektronegativität der Atome in ihren Valenzzuständen versteht man die Anziehung der Valenzelektronen durch die Atome, oder genauer durch den verbleibenden Atomrest. Diese Definition wurde von PAULING vorgeschlagen<sup>20</sup>). Da in den Berechnungen und qualitativen Überlegungen PAULINGS sowie in denen anderer Autoren nur die Differenz der Elektronegativitäten eine Rolle spielt, besitzt es keine Bedeutung, ob man mit PAULING die Elektronegativität des Wasserstoffes mit  $E_H = 2,1$  und die des Kohlenstoffes mit  $E_C = 2,5$  annimmt oder sie zum Beispiel gleichsetzt  $E_H = 0,0$  und  $E_C = 0,4$ . NEKRASSOW<sup>21</sup>), in dessen Berechnungen das Verhältnis der Elektronegativitäten von Bedeutung war<sup>22</sup>), hat eine Wasserstoff-Skala der Elektronegativitäten vorgeschlagen, nach der die Elektronegativität des Atoms X bestimmt wird durch das Verhältnis  $\frac{E_X}{E_H}$ . Nach dieser Skala erhält man z. B. unter Verwendung der PAULINGSchen Werte für  $E_C$  (Wasserstoff-Skala)  $= \frac{2,5}{2,1} = 1,2$ . Die verschiedenen Rechenmethoden geben jedoch verschiedene Werte der Elektronegativitäten. In Tab. 2 sind zum Vergleich die Werte für die Elektronegativitäten angeführt, die von PAULING aus thermo-chemischen Größen, von GORDY und THOMAS<sup>23</sup>) mit Hilfe empirischer Beziehungen zwischen der atomaren Elektronegativität, der effektiven Kernladung

Tabelle 2  
Elektronegativitäten einiger Atome (Wasserstoffskala:  $E_H = 1,00$ )

	C	Li	N	O	S	F	Cl	Br	J	Si
PAULING	1,2	0,5	1,4	1,7	1,2	1,9	1,4	1,3	1,2	0,83
GORDY u. THOMAS	1,16	0,44	1,39	1,60	1,19	1,81	1,38	1,23	1,19	0,85
NEKRASSOW	1,19	0,5	1,71	2,03	1,30	2,31	1,43	1,37	1,24	0,9
BYKOW	1,177	—	1,45	1,66	1,15	1,33	1,47	1,33	1,20	—

<sup>20</sup>) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond. 2nd. ed. Ithaca, N.Y. 1940.

<sup>21</sup>) B. W. NEKRASSOW, Journ. obsch. chim. **16**, 1797 (1946).

<sup>22</sup>) Genauso wie in den Arbeiten von WILMSHURST. [I. K. WILMSHURST, J. physic. Chem. **62**, 631 (1958); J. chem. Physics **30**, 56 (1959).]

<sup>23</sup>) W. GORDY u. W. J. O. THOMAS, J. chem. Physics **24**, 439 (1956).

und dem Kovalenzradius, von NEKRASSOW aus den Ionisationspotentialen der Atome und schließlich vom Autor selbst mit Hilfe halbempirischer Gleichungen, in die sowohl Elektronegativität als auch Bindungselektronenladung eingehen, gefunden wurden. Der prinzipiell richtige Weg zur Bestimmung der Elektronegativitäten, die sich zur Berechnung der Bindungselektronenladungen verwenden lassen, ist nur der letztere (Tab. 2). Aus der Tabelle läßt sich ersehen, daß mit Ausnahme des Fluors (siehe weiter) alle übrigen auf diese Weise gefundenen Werte gut mit denen sich aus anderen Methoden ergebenden übereinstimmen. Man muß jedoch erwähnen, daß die Elektronegativitäten der Atome ein und desselben Elementes, die sich in gleichen Valenzzuständen aber in strukturell unterschiedlichen Stellungen befinden, verschieden sind. In der Regel besitzt dasjenige die größere Elektronegativität, welches unmittelbar mit stärker elektronegativen Atomen verbunden ist.

Diese Regel wird durch die Tab. 3, in der die vom Autor berechneten Werte der Elektronegativitäten des Kohlenstoffes in den verschiedenen Valenzzuständen und Strukturlagen angeführt sind, gut veranschaulicht.

Geht man von dem Prinzip aus, daß die Verteilung der Valenzelektronenwolke eines Atoms auf die Bindungen mit anderen Atomen proportional ihren Elektronegativitäten erfolgt<sup>24)</sup>, so erhält man folgende Beziehung zwischen der Elektronenladung  $A_{X_1, Y_1}$  der Bindung  $X_1 - Y_1$  und den Elektronegativitäten der Atome  $X_i$  und  $Y_j$  im Molekül:

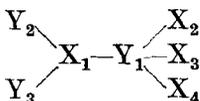


Tabelle 3

Elektronegativität des Kohlenstoffes in Abhängigkeit vom Valenzzustand und seiner Stellung im Molekül<sup>+)</sup>

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\    \\ \text{CHR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\    \\ \text{C} \\    \\ \text{CHR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{RCH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{RCR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{RCOH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH} \\    \\ \text{CH} \end{array}$
$E_C$	1,177	1,202	1,270	1,580	1,369	1,476	1,620	1,082	1,768

<sup>+) R = Alkyl.</sup>

$$A_{X_1, Y_1} = \frac{n_{X_1} E_{Y_1}}{\sum_j E_{Y_j}} + \frac{n_{Y_1} E_{X_1}}{\sum_i E_{X_i}} \quad (1)$$

Ist das Atom Y einwertig, so vereinfacht sich der Ausdruck zu folgendem:

$$A_{X_1, Y_1} = 1 + \frac{n_{Y_1} E_{X_1}}{\sum_i E_{X_i}} \quad (2)$$

<sup>24)</sup> Ein analoges Prinzip finden wir in den erwähnten Arbeiten von NEKRASSOW u. WILMSHURST.

Hierin sind  $n_{X_i}$  und  $n_{Y_i}$  die Anzahl der Elektronen der Atome  $X_i$  und  $Y_i$ , die in das System der Valenzbindungen eingehen. Die Gleichungen (1) und (2) eignen sich hauptsächlich zur Berechnung der  $\sigma$ -Elektronenladungen, während sie für die  $\pi$ -Elektronenladungen nur beschränkt anwendbar sind. Mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2), des Wertes für primäre und sekundäre Kohlenstoffatome  $E_C = 1,177$ , sowie der entsprechenden Elektronegativitäten für tertiäre und quaternäre Atome (siehe Tab. 8) kann man die Bindungselektronenladungen in einer Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe leicht errechnen (Tab. 4). In der Tabelle befinden sich Angaben für Propan, die unter Zugrundelegung von  $E_C = 1,19$  erhalten und von SANDORFY<sup>18)</sup> mit Rechenmaschine nach der MO-Methode bestimmt wurden.

Tabelle 4  
 $\sigma$ -Elektronenladungen der Bindungen in Paraffinen

$C_2H_6$	$n-C_4H_{10}$
C—H 1,958; C—C 2,254	C—H (in $CH_3$ ) 1,958; C—H (in $CH_2$ ) 1,919
iso- $C_3H_{10}$	C—H (zwischen $CH_3$ u. $CH_2$ ) 2,209
C—H (in $CH_3$ ) 1,957; CH (in CH) 1,882	C—C (zwischen $CH_2$ u. $CH_2$ ) 2,163
C—C 2,069	

Neopentan

C—H 1,952; CC 2,048

$C_3H_8$

Bindung	$E_C = 1,177$	$E_C = 1,19$	SANDORFY-Methode
C—H (in $CH_3$ )	1,958	1,955	1,921
C—H (in $CH_2$ )	1,919	1,913	1,907
C—C	2,209	2,223	2,331

Beide Methoden geben offensichtlich zahlenmäßig sehr ähnliche Werte für die Elektronenladungen in dieser Verbindung. Die Gleichungen (1) und (2) werden jedoch vorwiegend in Kombination mit anderen, die ebenfalls Beziehungen zwischen Bindungselektronenladungen und physikalischen Moleküleigenschaften beinhalten, angewandt.

## 2. Dipolmomente

Nach dem gewöhnlichen additiven Schema für die Berechnung der Dipolmomente von Halogenmethanen erfolgt die Bestimmung derselben als Vektorsumme der Dipolmomente der einzelnen C—X-Bindungen, die für alle Verbindungen konstant sind. Diese Methode führt nicht zu befriedigenden Ergebnissen, die sich jedoch erzielen lassen, wenn man bei der Berechnung die Elektronenladungen der einzelnen Bindungen berücksichtigt.

Bezeichnen wir das Dipolmoment einer Zwei- $\sigma$ -Elektronenbindung C—X mit  $\mu_{\text{CX}}^{\circ}$ , dann läßt sich das Dipolmoment der Bindung, die eine von der Ladung zweier Elektronen unterschiedliche Ladung besitzt, durch folgende Formel ausdrücken (in DEBYE-Einheiten):

$$\mu_{\text{CX}} = \mu_{\text{CX}}^{\circ} + 2,4 l_{\text{CX}} \left( \frac{4 E_{\text{X}}}{\sum_1 E_{\text{X}_1}} - 1 \right). \quad (3)$$

Hierin bedeutet  $l_{\text{CX}}$  die Bindungslänge C—X in Å; die Größen  $E_{\text{X}}$  und  $\sum_1 E_{\text{X}_1}$  haben den gleichen Sinn wie in den Gleichungen (1) und (2).

Weiter bestimmt man nun die Vektorsumme der Dipolmomente der Bindungen C—X für ein beliebiges Halogenderivat des Methans. So läßt sich zum Beispiel das Dipolmoment  $p$  des Halogenmethans  $\text{CX}_3\text{Y}$  durch folgende Formel ausdrücken:

$$p_{\text{CX}_3\text{Y}} = \mu_{\text{CX}}^{\circ} - 3 \mu_{\text{CY}}^{\circ} \cos \alpha + 7,2 (l_{\text{CY}} + l_{\text{XY}} \cos \alpha) \frac{E_{\text{X}} - E_{\text{Y}}}{E_{\text{X}} + 3 E_{\text{Y}}}, \quad (4a)$$

worin

$$\alpha = 180^{\circ} - \sphericalangle \text{XCY}.$$

Für das Halogenmethan  $\text{CX}_2\text{Y}_2$  kommt man analog zu der Formel:

$$p_{\text{CX}_2\text{Y}_2} = 2 \mu_{\text{CX}}^{\circ} \cos \frac{\beta}{2} + 2 \mu_{\text{CY}}^{\circ} \cos \frac{\gamma}{2} + 4,8 \left( l_{\text{CY}} \cos \frac{\beta}{2} + l_{\text{CY}} \cos \frac{\gamma}{2} \right) \frac{E_{\text{X}} - E_{\text{Y}}}{E_{\text{X}} + E_{\text{Y}}}, \quad (4b)$$

worin

$$\beta = \sphericalangle \text{YCY} \quad \text{und} \quad \gamma = \sphericalangle \text{XCY}.$$

Kennt man die Dipolmomente und die Zahlenwerte der geometrischen Parameter in  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  und berücksichtigt, daß  $E = 1,00$  ist, so kann man drei Gleichungen mit den 3 Unbekannten  $\mu_{\text{Cl}}^{\circ}$ ,  $\mu_{\text{CH}}^{\circ}$  und  $E_{\text{Cl}}$  aufstellen und lösen. Auf ähnliche Weise wurden unter Verwendung des bereits bekannten Wertes für  $\mu_{\text{CH}}^{\circ}$  die Elektronegativitäten der übrigen Halogene bestimmt (siehe Tab. 2). Die berechneten Werte für  $\mu_{\text{CX}}^{\circ}$  und  $E_{\text{X}}$  können ihrerseits wiederum zur Berechnung von Dipolmomenten herangezogen werden. In der Tab. 5 sind die mit den zuverlässigsten Methoden experimentell bestimmten Dipolmomente der Halogenmethane, die Ergebnisse der Berechnungen nach der Methode des Autors sowie die mit Hilfe des halbempirischen Schemas von EYRING und Mitarbeiter<sup>25)</sup> gewonnenen Werte zusammengestellt. Dieses letztere Schema wird im übrigen als die günstigste Lösung angesehen<sup>26)</sup>. In Klammern sind die Werte angegeben, die für die Berechnung der Konstanten benutzt wurden.

Wie der Tab. 5 zu entnehmen ist, befinden sich die Ergebnisse unserer Berechnungen in guter, zweifellos jedoch besserer Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten, als die nach dem EYRING'schen Schema

<sup>25)</sup> R. P. SMITH, T. REE, J. L. MAGEE u. I. EYRING, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2263 (1951).

<sup>26)</sup> I. W. SMITH, Electric Dipole Moments, Lnd. 1955, S. 185.

Tabelle 5  
Dipolmomente der Methanhalogenide

Methan- halogenid	p in D			Methan- halogenid	p in D		
	experi- mentell	Berech- nung des Autors	Berechnung von EYRING u. Mitarbeiter		experi- mentell	Berech- nung des Autors	Berechnung von EYRING u. Mitarbeiter
CH <sub>3</sub> F	1,790	(1,79)	(1,81)	CCl <sub>3</sub> F	0,45 0,49	0,57	1,00—0,88
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1,93 1,96	1,99	1,91—1,93	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,51	0,50	1,23—1,12
CHF <sub>3</sub>	1,645 1,62	(1,645)	1,51—1,54	CClF <sub>3</sub>	0,46	0,38	—
CH <sub>3</sub> Cl	1,869	(1,87)	(1,86)	CHCl <sub>2</sub> F	1,29	1,26	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,62	(1,62)	1,58—1,68	CHClF <sub>2</sub>	1,40	1,27	—
CHCl <sub>3</sub>	1,02 1,05	(1,035)	1,04—1,19	CH <sub>2</sub> ClF	—	1,83	—
CH <sub>3</sub> Br	1,797 1,821	(1,81)	(1,78)	CBr <sub>3</sub> F	0,58	0,41	—
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1,42 1,43	1,47	1,40—1,55	CBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,66 0,68	0,71	—
CHBr <sub>3</sub>	0,99	(0,99)	0,88—1,08	CBrF <sub>3</sub>	0,65	0,63	—
CH <sub>3</sub> J	1,647	(1,647)	(1,59)	CClBr <sub>3</sub>	0,2	0,19	—
CJF <sub>3</sub>	0,92	0,82	—	CCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,25	0,16	—
				CCl <sub>3</sub> Br	0,21	0,19	0,61—0,57

ermittelten. Gleichzeitig werden ebenfalls die Werte der Elektronegativitäten des Fluors und der anderen in Tab. 2 aufgeführten Halogene bestätigt.

Zwischen den auf diese Weise aus den Dipolmomenten errechneten Elektronegativitäten der Halogene und ihren experimentell bestimmten Elektronenaffinitäten besteht gute Übereinstimmung. So wurden z. B. für die Elektronenaffinitäten folgende Werte gefunden<sup>27)</sup>:

$$F \ 82, \ Cl \ 87, \ Br \ 81, \ J \ 73 \text{ kcal/Mol.}$$

Nach anderen Angaben<sup>28)</sup>

$$F \ 80,2 \ Cl \ 85,0 \ Br \ 79,5 \ J \ 72,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Existenz dieser Parallelität führt notwendig zu der Frage, ob die verbreitete Ansicht über eine große Elektronegativität des Fluors auf exakten Tatsachen beruht, oder ob sie nicht in gewissem Maße auf falsche Deutung oder auf Vorurteile zurückzuführen ist.

<sup>27)</sup> T. L. BAILEY, J. chem. Physics **28**, 792 (1958).

<sup>28)</sup> D. CUBICCIOTTI, J. chem. Physics **31**, 1646 (1959).

Wegen der Unvollkommenheit der Bestimmungsmethoden von Dipolmomenten hat man lange Zeit angenommen, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe unpolare Verbindungen sind. Erst vor relativ kurzer Zeit konnte mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie gezeigt werden, daß das Dipolmoment des Isobutans einen Wert von  $0,132 \pm 0,001$  besitzt<sup>29</sup>).

Nehmen wir an, die Bindungslängen im Isobutan besäßen die Standardwerte  $l_{\text{CH}} = 1,093 \text{ \AA}$  und  $l_{\text{CC}} = 1,542 \text{ \AA}$  und alle Winkel seien tetraedrisch, dann erhält man bei Anwendung der Formel (3) nach Bildung der Vektorsumme der Dipolmomente aller Bindungen eine Gleichung, aus der sich für  $E_C$  der Wert, 1,189 ergibt. Man muß jedoch eine sich gegenseitig abstoßende Beeinflussung der einzelnen Methylgruppen annehmen. Deshalb werden sich die Winkel CCC relativ gegenüber den tetraedrischen vergrößern, was seinerseits wiederum zu einer Verminderung des Wertes für  $E_C$  führen muß. Aus diesem Grunde muß man annehmen, daß der von uns gefundene Wert nur die obere Grenze der Elektronegativität des Kohlenstoffs angibt.

### 3. Die Frequenzen der Valenzschwingungen der C—H-Bindungen in Kohlenwasserstoffen mit symmetrischer Struktur

Bezeichnen wir die Summe der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronenladungen einer gegebenen Bindung als ihre volle Elektronenladung und führen dafür das Symbol  $A^{\sigma\pi}$  ein.

Besitzt die Bindung keine  $\pi$ -Elektronenladung, so wird  $A^{\sigma\pi} = A^\sigma$ . Folgende empirische Beziehung zwischen  $A^{\sigma\pi}$  und der  $\nu_{\text{CH}}^{(S)}$ -Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung der C—H-Bindung wurde gefunden:

$$A_{\text{CH}}^{\sigma\pi} = 0,984 \cdot 10^3 \nu_{\text{CH}}^{(S)} - 0,873. \quad (5)$$

Die mit Hilfe dieser Gleichung berechneten Werte für die Bindungselektronenladungen sind in Tab. 6 enthalten. Die in Klammern angegebenen Werte für A sind zur Koeffizientenbestimmung für Gleichung (5) benutzt worden.

Tabelle 6

Volle ( $\sigma + \pi$ )-Elektronenladungen der C—H-Bindungen in Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoff	$\nu_{\text{CH}}$ in $\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{CH}}^\sigma$	Kohlenwasserstoff	$\nu_{\text{CH}}$ in $\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{CH}}^\sigma$
Methan	2914	(2,000)	Acetylen	3372	(2,445)
Äthan	2880	(1,958)	Äthylen	3019	2,099
Zyklopropan	3029	2,107	Allen	2992	2,072
Zyklobutan	2937	2,018	Benzol	3064	2,143
Zyklopentan	2866	1,949			

<sup>29</sup>) D. R. LIDE u. D. E. MANN, J. chem. Physics **29**, 914 (1958).

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, liegen die  $\sigma$ -Elektronenladungen der C—H-Bindungen in ebenen Ringen höher, als sich das aus einem Vergleich mit den Paraffinen (Tab. 4) erwarten läßt. In diesen Ringen ist

Tabelle 7  
Bindungselektronenladungen im Äthylen, Allen und Benzol

Kohlenwasserstoff	Berechnung mit Hilfe der Gleichung	Bindung C—C		Bindung C—H	
		$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$
Äthylen . . . .	(7)	2,256	1,364	1,936	0,159
	(8)	2,273	1,361	1,932	0,160
Allen . . . . .	(7)	2,363	1,500	1,819	0,250
	(8)	2,370	1,488	1,815	0,256
Benzol. . . . .	(7)	1,910	0,952	2,090	0,048
	(8)	1,959	0,907	2,041	0,093

eine Art Abstoßung der Bindungselektronenladungen aus dem Ring in die Peripherie denkbar. Diese Abstoßung wird besonders deutlich im

Falle des Zykluspropan, und sie wird gesetzmäßig kleiner mit Zunahme der Ringgröße. Zylohexan stellt schon den Grenzfall dar, in ihm ist  $A_{CH}^{\sigma} = 1,912$  e. Eine erhöhte  $\sigma$ -Elektronenladung der CH-Bindungen besitzt auch Benzol (siehe weiter Tab. 7).

In Abb. 2 sind ebenfalls alle übrigen Punkte aufgetragen, die den Valenzschwingungen der C—H-Bindungen entsprechen und dem Handbuch LANDOLT-BÖRNSTEIN (6. Auflage) entnommen wurden.

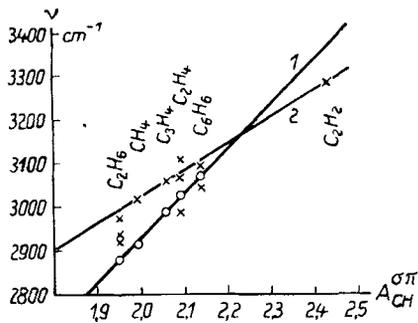


Abb. 2. Die Abhängigkeit der  $(\sigma + \pi)$ -Elektronenladungen von den Frequenzen der Valenzschwingungen der C—H-Bindungen in Kohlenwasserstoffen

Dabei zeigt es sich, daß sie sich durch eine zweite Gerade verbinden lassen, auf der oder in deren Nähe jeweils ein Punkt für jeden Kohlenwasserstoff liegt. Diese zweite Gerade kann ebenfalls zur Berechnung von Bindungselektronenladungen dienen, und die gefundene Beziehung kann offensichtlich für die Analyse von Molekülspektren von Nutzen sein.

#### 4. Die Bildungswärmen von Kohlenwasserstoffen aus den Elementen

Die Beziehung zwischen den Bildungswärmen von Kohlenwasserstoffen aus den Elementen und ihren Bindungselektronenladungen läßt

sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{aligned} \Delta_{CC}^{h\sigma} \sum A_{CC}^{\sigma} + \Delta_{CH}^{h\sigma} \sum A_{CH}^{\sigma} + \Delta_{CC}^{h\pi} \sum A_{CC}^{\pi} + \Delta_{CH}^{h\pi} \sum A_{CH}^{\pi} \\ = H_{CnHm}^{El} + n(4\Delta_{CC}^{h\sigma} + \delta_C) + m L_H \end{aligned} \quad (6)$$

Hierin bedeuten:

$\sum A$  — die summaren Elektronenladungen aller Bindungen, dieselben sind durch Indices gekennzeichnet.

$\Delta^h$  Konstanten („spezifische Bindungsenergie“).

$H_{CnHm}^{El}$  die Wärme der „Elementisierung“, die ihrem absoluten Betrag nach gleich, im Vorzeichen jedoch umgekehrt der Bildungswärme desselben aus den Elementen im Standardzustand ist.

$\delta_C$  ein empirisch zu ermittelnder Korrekturfaktor, dessen Einführung notwendig ist, da in den thermodynamischen Tabellen (30) die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus Graphit (und molekularen Wasserstoff) angeführt sind, während in Wirklichkeit die Bildungswärmen genommen werden müssen, die man erhält, wenn man den Kohlenstoff mit  $\sigma$ -Elektronenbindungen C—C, ähnlich wie in den Kohlenwasserstoffen selbst, zugrunde legt.  $L_H$  ist die Atomisierungswärme des Wasserstoffs.

Die Ableitung dieser Formel wurde vorgenommen in der Annahme, daß die wahren Bindungsenergien (die Energien, die auf die Bindungen kommen, wenn die Substanz in Atome zerfällt, die sich in ihren Valenzzuständen befinden) den Bindungselektronenladungen proportional sind. In Abhängigkeit von den Annahmen, die bei der Koeffizientenbestimmung in Gleichung (6) gemacht wurden, erhält man zwei Ausdrücke:

$$\begin{aligned} 8,054 \sum A_{CC}^{\sigma} + 32,308 \sum A_{CH}^{\sigma} - 1,54 \sum A_{CC}^{\pi} - 9,38 \sum A_{CH}^{\pi} \\ = H_{CnHm}^{El} + 32,216 n + 52,089 m \end{aligned} \quad (7)$$

und

$$28,141 \sum A_{CH}^{\sigma} - 8,900 \sum A_{CC}^{\pi} - 18,299 \sum A_{CH}^{\pi} = H_{CnHm}^{El} - 1,115 n + 52,089 m \quad (8)$$

Trotz der Verschiedenartigkeit der Koeffizienten geben die Berechnungen mit Hilfe beider Gleichungen dasselbe qualitative Bild der Verteilung der Elektronenladungen auf die Bindungen und in vielen Fällen sogar sich nur wenig unterscheidende Zahlenwerte. So wurden z. B. nach ein und demselben Schema, jedoch einmal bei Anwendung der Gleichung (7) und zum anderen mit Hilfe der Gleichung (8) recht gut übereinstimmende Werte für die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronenladungen im Äthylen, Allen und im Benzol gefunden (siehe Tab. 7).

In der Praxis erweist sich die Gleichung (8) jedoch als günstiger, weshalb in unseren weiteren Berechnungen nur diese angewandt wurde.

<sup>30)</sup> F. D. ROSSINI a. o., „Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds“, Pittsburg, 1953.

<sup>31)</sup> Siehe Tabelle im 6. Kapitel der Monographie des Autors. Die Kenntnis der Bindungselektronenladungen gestattet ebenfalls die thermochemischen Energien strukturell verschiedener Bindungen in Abhängigkeit von der angenommenen Atomisierungswärme des Kohlenstoffes zu berechnen.

Nach der Berechnung der summaren Elektronenladungen in Kohlenwasserstoffen kann man unmittelbar die Elektronenladungen der einzelnen Bindungen berechnen, indem man nur die natürlichsten Annahmen zu Hilfe nimmt. Bei Anwendung der Formeln (1) und (2) lassen sich ebenfalls die Elektronegativitäten des Kohlenstoffatoms in verschiedenen Strukturlagen bestimmen.

Tabelle 8

Elektronegativitäten von Kohlenstoffatomen in gesättigten Kohlenwasserstoffen

C <sup>+</sup> )	E	C	E
C <sub>1</sub> <sup>1</sup> —C <sub>2</sub> <sup>22</sup>	1,177 <sup>++</sup>	C <sub>3</sub> <sup>123</sup>	1,220
C <sub>2</sub> <sup>13</sup>	1,183	C <sub>3</sub> <sup>124</sup>	1,262
C <sub>2</sub> <sup>14</sup>	1,199	C <sub>3</sub> <sup>133</sup>	1,266
C <sub>2</sub> <sup>23</sup>	1,198	C <sub>3</sub> <sup>222</sup>	1,214; 1,204
C <sub>2</sub> <sup>24</sup>	1,211	C <sub>3</sub> <sup>223</sup>	1,266
C <sub>3</sub> <sup>33</sup>	1,241; 1,244 <sup>-</sup>	C <sub>4</sub> <sup>1111</sup>	1,202
C <sub>3</sub> <sup>34</sup>	1,236	C <sub>4</sub> <sup>1112</sup>	(1,202) <sup>+++</sup>
C <sub>3</sub> <sup>111</sup>	1,181	C <sub>4</sub> <sup>1113</sup>	(1,229) <sup>++++</sup>
C <sub>3</sub> <sup>112</sup>	(1,181) <sup>+++</sup>	C <sub>4</sub> <sup>1114</sup>	1,256
C <sub>3</sub> <sup>113</sup>	1,200	C <sub>4</sub> <sup>1122</sup>	1,216; 1,227
C <sub>3</sub> <sup>114</sup>	1,216	C <sub>4</sub> <sup>1123</sup>	1,268
C <sub>3</sub> <sup>122</sup>	1,197	C <sub>4</sub> <sup>1222</sup>	1,246

Bei Anwendung der Formeln (1) und (2) lassen sich ebenfalls die Elektronegativitäten des Kohlenstoffatoms in verschiedenen Strukturlagen bestimmen.

Der in der Tab. 2 angeführte Wert für die Elektronegativität des Kohlenstoffes  $E_C = 1,177$  wurde nebenbei bei der Berechnung der Konstanten in Gleichung (8) erhalten. Die Elektronegativitäten der Kohlenstoffatome in Paraffinen, die vom Autor

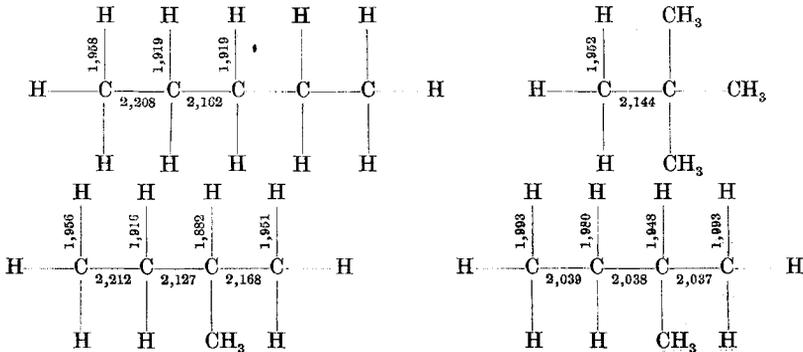
+ Der untere Index entspricht der Zahl der Kohlenstoffatome, mit denen das entsprechende Atom verbunden ist. Der obere Index zeigt, ob diese primär, sekundär, tertiär oder quaternär sind.

++ Für C<sub>1</sub><sup>2</sup>; C<sub>1</sub><sup>3</sup>; C<sub>2</sub><sup>3</sup> wird auch  $E_C = 1,177$  angenommen.

+++ Es wird angenommen, daß  $E_{C_3^{112}} = E_{C_3^{11}}$  und  $E_{C_4^{112}} = E_{C_4^{11}}$  ist.

++++ Es wird angenommen, daß  $E_{C_4^{1113}} = (E_{C_4^{111}} + E_{C_4^{114}})/2$  ist.

in der geschilderten Weise bestimmt wurden, sind in Tab. 8 zusammengestellt.



(SANDORFY)

Abb. 3.  $\sigma$ -Elektronenladungen der Bindungen in Pentanen. Zum Vergleich sind die Werte von Isopentan angegeben, die SANDORFY mit Hilfe der MO-Methode erhalten hat.

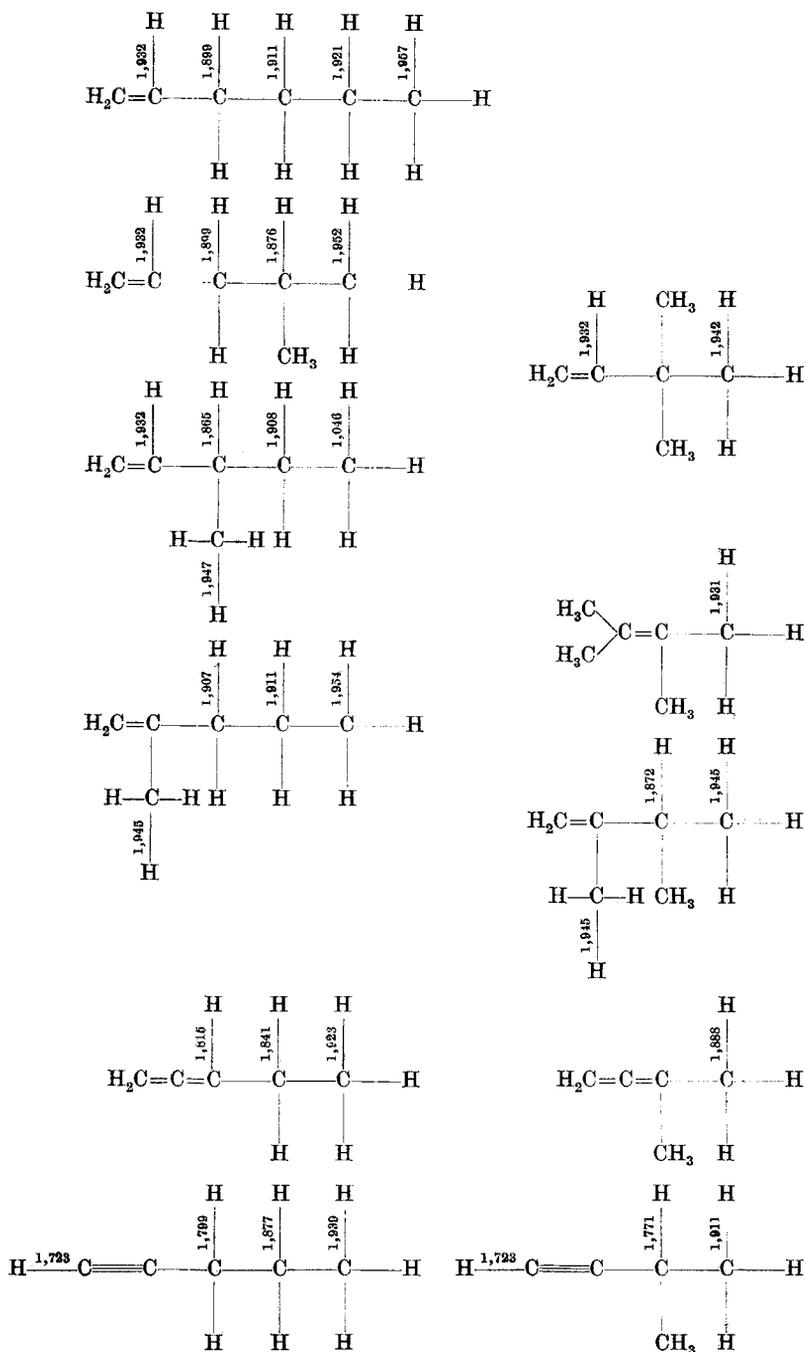


Abb. 4.  $\sigma$ -Elektronenladungen der C-H-Bindungen in Olefinen, Allen- und Acetylenkohlenwasserstoffen

Die Ergebnisse der Berechnung der Bindungselektronenladungen und Elektronegativitäten des Kohlenstoffatoms sowohl in gesättigten als auch in ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit offener Kette werden durch die Abbildungen 3 und 4 illustriert.

Für die Berechnung der Elektronegativitäten des Kohlenstoffatoms bedarf es gewöhnlich nur der Kenntnis einer beschränkten Anzahl von Bildungswärmen. Die übrigen Werte der Bildungswärmen kann man für den Vergleich mit den Ergebnissen der Berechnung von  $H_{\text{CnHm}}^{\text{El}}$  nach Gleichung (6) verwenden. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle liegen die so berechneten Werte innerhalb der angegebenen experimentellen Fehlergrenzen<sup>31)</sup>.

Als Ergebnis der Berechnungen der Bindungselektronenladungen in Kohlenwasserstoffen konnten die Schlußfolgerungen über die erwähnte Abhängigkeit der Elektronegativitäten der Atome von ihrer strukturmäßigen Lage im Molekül und von ihrem Valenzzustand, weiterhin darüber, daß die Veränderung der Elektronegativitäten sich entlang der Kette überträgt, jedoch allmählich abklingt, und schließlich auch darüber, daß die C—C-Bindung in konjugierten Systemen etwas stabiler ist als in Molekülen mit isolierten Doppelbindungen usw., gezogen werden. Auf die Schlußfolgerungen bezüglich der Verteilung der Bindungselektronenladungen in Benzolabkömmlingen kommen wir noch im Zusammenhang mit der Diskussion der chemischen Eigenschaften des Benzolringes zu sprechen.

Analoge Berechnungen wurden ebenfalls für Chlor-Brom- und Sauerstoffderivate gesättigter Kohlenwasserstoffe angestellt. Dabei konnte zum Beispiel festgestellt werden, daß die Elektronegativität des Sauerstoffs sich in Abhängigkeit von seiner strukturellen Lage ändert. Der mittlere Wert von  $E_0$  in Alkoholen und Äthern beträgt (Tab. 2) 1,66, in Peroxyden dagegen  $E_0 = 1,472$  (in Richtung des zweiten Sauerstoffatoms) und in Estern ( $R'COOR$  in Richtung R)  $E_0 = 1,725$ . Wie man leicht zeigen kann, verläuft die relative Verringerung der Elektronegativität des Peroxydsauerstoffs parallel mit einer Vergrößerung der Elektronenabschirmung, während die Vergrößerung der Elektronegativität des Estersauerstoffs vermutlich mit einer Verringerung der Elektronenabschirmung verbunden ist.

Die endgültige Gleichung, die die Abhängigkeit zwischen den Bindungselektronenladungen und den Elementisierungswärmen ausdrückt, hat mit den Zahlenwerten aller Koeffizienten für alle betrachteten Bindungen folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned}
 & 0,000 \sum A_{\text{CC}}^{\sigma} + 28,1412 \sum A_{\text{CH}}^{\sigma} + 19,298 \sum A_{\text{CCl}}^{\sigma} + 13,007 \sum A_{\text{CBr}}^{\sigma} + 21,266 \sum A_{\text{CO}}^{\sigma} \\
 & + 55,284 \sum A_{\text{OH}}^{\sigma} + 22,611 \sum A_{\text{CO}}^{\pi} - 8,900 \sum A_{\text{CC}}^{\pi} - 18,299 \sum A_{\text{CH}}^{\pi} + 30,548 \sum A_{\text{CO}}^{\pi} \\
 & = H_{\text{CnHm}}^{\text{El}} \text{Cl}_p \text{Br}_q \text{O}_r - 1,115 n + 52,089 m + 29,012 p + 26,710 q + 59,159 r \quad (9)
 \end{aligned}$$

## 5. Die Atomabstände in organischen Molekülen

Im Jahre 1951 hatte der Autor eine Formel vorgeschlagen<sup>32)</sup>, die die Beziehung zwischen den  $\pi$ -Elektronenladungen und den Bindungslängen ausdrückt:

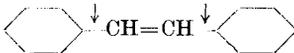
$$l_{XY} = L_{XY} - \Delta_{XY}^{1\pi} A_{XY}^{\pi} \quad (10)$$

Hierin bedeuten  $L_{XY}$  die Länge einer Standard- $\sigma$ -Bindung XY, z. B. C—X in den Verbindungen  $\text{CH}_3\text{X}$ ;  $\Delta_{XY}^{1\pi}$  — ist eine Konstante, die Verkürzung der Bindung, die durch ein  $\pi$ -Elektron hervorgerufen wird. Aus den Atomabständen im Acetylen und im Äthylen war ursprünglich  $\Delta_{\text{CC}}^{1\pi} = 0,149 \text{ \AA/e}$  gefunden worden. Später wurde eine ähnliche ebenfalls lineare Gleichung für C—C-Bindungen mit ähnlichen Werten der Konstanten L und  $\Delta$  von SCHERR<sup>33)</sup> und SCHIGORIN<sup>34)</sup> vorgeschlagen. Aus Tab. 9 ist zu ersehen, daß die Resultate der ursprünglichen Berechnung der  $\pi$ -Bindungselektronenladungen durch den Autor recht gut mit den Ergebnissen von SCHERR und BAGDASARJAN<sup>35)</sup> übereinstimmen. Die Werte für Äthylen stimmen ebenfalls überein mit Werten, die nach einer anderen Methode gewonnen wurden (siehe Tab. 7).

In Tab. 10 sind die experimentell bestimmten Werte der C—C-Bindungslängen mit den nach dem Schema des Autors berechneten Werten gegenübergestellt.

Besonderes Interesse besitzt die Geschichte der Bestimmung der C—C-Bindungslänge im Äthylen.

Tabelle 9  
 $\pi$ -Elektronenladungen der C—C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen

Verbindung und Bindung (durch Pfeil gekennzeichnet)	Autor (1951)	SCHERR (1953)	BAGDASAR- JAN (1954)	HAM und RUEDENBERG (1958)
$\text{H}_2\text{C} \downarrow \text{CH}_2$	1,42	1,33	—	1,20; 1,22
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \downarrow \text{CH}=\text{CH}_2$	0,55	0,80	0,65	0,89
 $\downarrow \text{CH}=\text{CH} \downarrow$ 	0,65	0,68	—	0,75
 $\downarrow \text{CH}=\text{CH}_2$	—	0,65	0,74	0,73
	0,42	0,515	0,73	0,58

<sup>32)</sup> G. W. BYKOW, l. c. (7).

<sup>33)</sup> C. W. SCHERR, l. c. (10).

<sup>34)</sup> D. N. SCHIGORIN, l. c. (17).

<sup>35)</sup> CH. C. BAGDASARJAN, l. c. (16).

Ursprünglich wurde gefunden  $l_{CC} = 1,330^{35a)}$ , später  $l_{CC} = 1,353^{36)}$ . Dieser letzte Wert hat sich lange Zeit in den verschiedensten Handbüchern behauptet, da nicht eine einzige der theoretischen Methoden ihn anzweifeln konnte.

Bereits im Jahre 1952 wies jedoch der Autor<sup>37)</sup> darauf hin, daß der ursprüngliche Wert  $l_{CC} = 1,330 \text{ \AA}$  besser der Wirklichkeit entspricht, und im Jahre 1956 übergab er den aus Tab. 10 zu ersehenden Wert dieser

Tabelle 10  
Längen von C—C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen

Verbindung	$l_{CC}$ in $\text{\AA}$	
	experimentell	berechnet
Äthylen	1,330; 1,353 1,300 und 1,334	1,332
Allen	1,309	1,318
Benzol	1,397	1,400
Butatrien	1,284	1,280
(Bindung $C_2-C_3$ )		
Tropylium-Ion	—	1,418

Größe zur Veröffentlichung. Ein Jahr später nach der Übergabe der Arbeit zum Druck wurde dieser Wert auch experimentell bestätigt<sup>38)</sup>. Wie man aus der Tab. 10 ersieht, sind die Werte der theoretischen Berechnung der C—C-Bindungen in Allen und Benzol und eben-

falls die zentrale Bindung im Butatrien in guter Übereinstimmung mit den experimentell auf spektroskopischem Wege gefundenen Werten. Die Bindungslänge C—C im Tropyliumion wird in Tab. 10 als theoretische Voraussage gebracht.

Vor kurzer Zeit berechnete der Autor die Konstanten in Gleichung (10) erneut. In Tab. 11 sind diese enthalten. Mit Hilfe der Gleichung (10) und den Angaben aus Tab. 11 wurden die  $\pi$ -Bindungselektronenladungen in einer Vielzahl organischer Verbindungen (siehe Tab. 12) errechnet. Dabei wurde unter anderem festgestellt, daß das „freie“ Elektronenpaar des Stickstoffatoms, wenn dieses sich an Atome mit  $\pi$ -elektrodonorischen Eigenschaften anschließt, immer teilweise oder sogar vollkommen auf die vom Stickstoffatom gebildeten Bindungen übergeht und dadurch deren  $\pi$ -Elektronenladung erhöht.

Bereits in den ersten Arbeiten des Autors<sup>39)</sup> wurde die prinzipiell neue Feststellung getroffen, daß die Bindungen aller Atome, auch die des Wasserstoffes und gesättigten Kohlenstoffes, sobald sie mit

<sup>35 a)</sup> E. H. EYSTER, J. chem. Physics **6**, 580 (1938).

<sup>36)</sup> W. S. GALLAWAY u. E. F. BARKER, J. chem. Physics **10**, 88 (1942).

<sup>37)</sup> G. W. BYKOW, l. c. (8).

<sup>38)</sup> L. S. BARTELL u. R. A. BONHAM, J. chem. Physics **27**, 1414 (1957).

<sup>39)</sup> G. W. BYKOW, l. c. (7, 8).

Atomen verbunden sind, die  $\pi$ -elektrodonorische Eigenschaften haben, selbst eine  $\pi$ -Elektronenladung besitzen. Die Bestätigung dieser Feststellung wird am besten durch die Tatsache gegeben, daß bei der Berechnung der  $\pi$ -Elektronenladung der C—H-Bindung im Acetylen mit Hilfe verschiedener voneinander unabhängiger Methoden nur wenig unterschiedliche Resultate erhalten wurden. Und zwar: aus den Atomabständen 0,86 e, aus spektroskopischen Angaben 0,72 e und aus thermochemischen Werten 0,79 e. Auch die Berechnungen von HAM und RUEDENBERG<sup>40)</sup>, die für die  $\pi$ -Elektronenladung der Bindung C $\equiv$ C im Acetylen den Wert 2,40–2,44 e fanden (das entspricht einer Ladung der C—H-Bindung von 0,80–0,78 e), bestätigen obiges Prinzip.

Natürlich besitzen nicht nur die  $\pi$ - sondern auch die  $\sigma$ -Elektronen Einfluß auf die Bindungslänge. In Analogie zur Gleichung (10) wurde folgende Gleichung vorgeschlagen:

$$l_{XY} = L_{XY} - \Delta_{XY}^{1\sigma} (A_{XY}^{\sigma} - 2). \quad (11)$$

Für CH-Bindungen ist  $\Delta_{CH}^{1\sigma} = 0,123 \text{ \AA/e}$ .

Die entsprechenden Berechnungen von  $\sigma$ -Elektronenladungen der C—H-Bindungen, die wie z. B. in den CH<sub>3</sub>X-Gruppen keine  $\pi$ -Elektronenladungen besitzen, bestätigen unter anderem die Richtigkeit der Schlußfolgerung über die Vergrößerung der  $\sigma$ -Elektronenladungen der C—H-Bindungen in kleinen Ringen, die bereits bei der Berechnung nach Gleichung (5) gezogen wurde.

Die Formel (11) gestattet mit Hilfe der Bindungslängen die  $\sigma$ -Elektronenladungen von C—H-Bindungen (in Tab. 13 sind sie in Klammern angegeben) zu berechnen.

Neu, vom Standpunkt unserer derzeitigen Kenntnisse über die C—H-Bindungslängen, ist eine Schlußfolgerung, die sich aus einer gemeinsamen Betrachtung der Gleichungen (11) und (2) ergibt. Diese Schlußfolgerung besteht darin, daß die C—H-Bindung einer Methylgruppe, wenn letztere mit einem Element mit kleinerer Elektronegativität als die des Wasserstoffes verbunden ist, kürzer wird als im Methan selbst.

Tabelle 11  
Die Konstanten in Gleichung (10)

Bindung	$L_{xy}$	$\Delta_{xy}^{1\pi}$
C $\equiv$ C	1,542	0,131
C=C		0,150–0,160
C—C		0,126
C—H	1,093	0,048
C—N	1,474	0,095
C—O	1,427	0,133
C—S	1,818	0,132
C—Cl	1,782	0,210 (0,187)
C—Br	1,938	0,188
C—J	2,140	0,185
N—N	1,46	0,090
N—O	1,37	0,078

<sup>40)</sup> N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, l. c. (13).

Tabelle 12  
 $\pi$ -Bindungselektronenladungen in organischen Verbindungen

Bindung	A $\pi$	Bindung	A $\pi$
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	2,5–2,6	$\text{—C}\equiv\text{N}$	3,3
$\text{=C=C=}$	1,8–2,0	$\text{=C=N—}$	2,7–3,2
$\text{=C=C}$ 	1,4–1,5	$\text{:C}\equiv\text{N—}$	3,2 (Isocyanide)
 $\text{C=C}$ 	1,3–1,4	 $\text{C=N—}$	1,9 (Oxime)
 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—C}_{\text{ar}}$ 	0,9 (Benzol)	 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—N}_{\text{ar}}$ 	1,4–1,7
$\text{C}_{\text{ap}}\text{—C}_{\text{ar}}$	0,4–1,2	$\text{=C=N=}$	1,2–1,7
$\text{}\equiv\text{C—C}\equiv$	1,3	 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—N}$ 	0,9–1,1
$\text{}\equiv\text{C—C=}$	0,7	 $\text{C—N=}$	$\leq 0,5$
$\text{}\equiv\text{C—C}_{\text{ar}}$ 	0,8	$\text{}\equiv\text{C—Cl}$	0,7
$\text{=C—C=}$	0,5–0,6	$\text{=C—Cl}$	0,4
$\text{=C—C}_{\text{ar}}$ 	0,6	 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—Cl}$	0,5
 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—C}_{\text{ar}}$ 	0,4	$\text{}\equiv\text{C—Br}$	0,8
$\text{}\equiv\text{C—C}$ 	0,6	$\text{=C—Br}$	0,2–0,4
$\text{=C—C}$ 	0,1–0,2	 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—Br}$	0,4
 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—C}$ 	0,1	$\text{}\equiv\text{C—J}$	0,8
$\text{}\equiv\text{C—H}$	0,7	$\text{=C—J}$	0,3
$\text{=C—H}$	0,16	 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—J}$	0,5
 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—H}$	0,05–0,09	$\text{=N}\equiv\text{N}$	3,7
$\text{=C=O}$	1,95–2,1	$\text{}\equiv\text{N=N—}$	2,4
 $\text{C=O}$	1,5–1,6	$\text{—N}\equiv\text{N—}$	2,6
$\text{=C—O—}$	0,2	 $\text{N}_{\text{ar}}\text{—N}_{\text{ar}}$ 	1,6
 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—O—}$	0,3	$\text{}\equiv\text{N=O}$	2,29 (Isocyanate)
$\text{=C=S}$	1,95	 $\text{N=O}$	1,9 (Nitrogruppe)
 $\text{C=S}$	1,2	$\text{—N=O}$	?
$\text{=C—S—}$	0,3	$\text{=N—O—}$	$\geq 0,1$
 $\text{C}_{\text{ar}}\text{—S—}$	?		

Obwohl man die Angaben für Methylsilan nicht als Beweis (aber auch nicht als Widerlegung) für diese Schlußfolgerung heranziehen kann, wird dieselbe dennoch durch das Beispiel des Methylgermans bestätigt.

Tabelle 13  
 $\sigma$ -Elektronenladungen und Bindungslängen der C—H-Bindungen

Verbindung	$E_X$	$A_{CH}^\sigma$	$l_{CH}$ in Å	
			berechnet	experimentell
HC≡C·CH <sub>2</sub> —H	1,734	1,845	—	1,112
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1,117	1,958	1,098	1,110
CH <sub>3</sub> F	1,327	1,924	1,102	1,109; 1,106; 1,095
CH <sub>3</sub> Cl	1,471	1,895	1,106	1,103
CH <sub>3</sub> Br	1,333	1,923	1,102	1,101
CH <sub>3</sub> J	1,20	1,952	1,099	1,100
CH <sub>3</sub> OH	1,656	1,859	1,110	1,096; 1,098
CH <sub>3</sub> SH	1,149	1,964	1,097	1,104; 1,091
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	0,83—0,9	2,044—2,026	1,088—1,090	1,093
CH <sub>3</sub> GeH <sub>3</sub>	0,81—0,86	2,050—2,036	1,081—1,89	1,083; 1,089
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	2,107	1,080	1,093
CH <sub>2</sub> NDCH <sub>2</sub>	—	(2,081)	—	1,083
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	—	(2,089)	—	1,082
CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub>	—	(2,122)	—	1,078
H <sub>2</sub> C=CH·CH <sub>2</sub> —H	1,270	1,938	1,101	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	1,177	1,883	1,107	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—H	1,177	1,919	1,103	—
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1,449	1,899	1,105	—
CH <sub>3</sub> Li	0,4—0,5	2,176—2,143	1,071—1,075	—

In der Tab. 13 sind auch eine Reihe theoretisch berechneter Bindungslängen in Verbindungen enthalten, in denen sie bisher experimentell noch nicht bestimmt wurden. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die kürzlich erfolgte elektronographische Bestimmung der mittleren C—H-Bindungslänge im n-Butan:

$l_{CH} = 1,108 \pm 0,004 \text{ Å}^{41)}$  und  $1,100 + 0,003 \text{ Å}^{42)}$ . Es gibt auch Hinweise bezüglich einer Verlängerung der tertiären Kohlenstoff-Halogen-Bindungen im Vergleich zu den analogen Bindungen in den Methylhalogeniden<sup>43)</sup>. Auch das folgt aus den Gleichungen (11) und (2).

<sup>41)</sup> R. A. BONHAM u. L. S. BARTELL, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3491 (1959).

<sup>42)</sup> K. KUCHITSU, Bull. chem. Soc. Japan, **32**, 748 (1959).

<sup>43)</sup> D. R. LIDE u. D. E. MANN, l. c. (29).

## Teil II

### Chemische Eigenschaften organischer Verbindungen

Wir haben bisher Beispiele angeführt über die Berechnung von Bindungselektronenladungen mit Hilfe der atomaren Elektronegativitäten und den Ergebnissen physikalischer Untersuchungsmethoden. Diese Beispiele beseitigen jeden Zweifel daran, daß die Bindungselektronenladungen Strukturfaktoren darstellen, von denen die physikalischen Eigenschaften einzelner Bindungen und ganzer Moleküle abhängen. Es liegt deshalb sehr nahe, auch die Existenz von Beziehungen zwischen den Bindungselektronenladungen und chemischen Moleküleigenschaften anzunehmen. Im folgenden wird an vier Beispielen die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

#### 1. Aktivierungsenergien von Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom

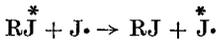
Es zeigt sich, daß die Aktivierungsenergien sowohl monomolekularer als auch bimolekularer Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom auf ganz bestimmte Weise von den Elektronenladungen der Bindungen abhängen, die von der Substitution betroffen werden. Die Aktivierungsenergien der Substitutionsreaktionen, die nach dem elektrophilen bzw. Radikal-Mechanismus verlaufen, wachsen mit der Vergrößerung der  $\sigma$ -Elektronenladungen dieser Bindungen, während für die nukleophile Substitution die umgekehrte Abhängigkeit beobachtet wird.

Im Falle der elektrophilen und nukleophilen Substitutionen kann man zu diesen Schlußfolgerungen auf Grund folgender Überlegungen kommen. Bei der Bildung des aktivierten Komplexes muß die Energie, die zur Dehnung der von der elektrophilen Substitution betroffenen Bindung notwendig ist, um so kleiner sein, je weniger stabil dieselbe ist, d. h. je kleiner ihre  $\sigma$ -Elektronenladung ist. Die Aktivierungsenergie der elektrophilen Substitution wird infolgedessen um so kleiner, je kleiner die  $\sigma$ -Elektronenladung der von der Reaktion betroffenen Bindung ist. Diese Schlußfolgerung gilt gleichermaßen für monomolekulare als auch für bimolekulare Reaktionen. Offensichtlich müssen die Verhältnisse im Falle der nukleophilen Substitution gerade umgekehrt liegen, da die Abtrennung des substituierten Atoms um so leichter erfolgt, je mehr die Bindung geneigt ist, diesem ihr Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen. Letzteres wiederum erfolgt um so leichter, je größer die  $\sigma$ -Elektronenladung der Bindung bereits ist.

Die Schlußfolgerung bezüglich der Substitutionen mit Radikalmechanismus besitzt empirischen Charakter. Die tertiär Butyl-, sekundär Butyl-, *n*-Butyl- und Methyllithiumbindungen C—Li haben die  $\sigma$ -Elektronen-

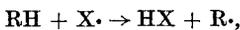
ladungen 1,41, 1,43, 1,45 und 1,47 e, und in der gleichen Reihenfolge wachsen die Aktivierungsenergien der elektrophilen Substitution des Lithiums durch Wasserstoff bei der Reaktion der genannten Lithiumalkyle mit Dibenzofuran<sup>44</sup>).

Bekanntlich sind die Aktivierungsenergien bei der Nitrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen und bei anderen Wasserstoffsubstitutionen mit Radikalcharakter am kleinsten für die Substitution am tertiären Kohlenstoffatom und am größten am primären Kohlenstoffatom. Genau in der gleichen Richtung (siehe Tab. 4) vergrößern sich auch die  $\sigma$ -Elektronen-Ladungen der entsprechenden C—H-Bindungen. Auch die Aktivierungsenergien der Isotopenaustauschreaktionen<sup>45</sup>)



erhöhen sich mit Zunahme der  $\sigma$ -Elektronenladung der C—J-Bindung.

Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt auch für Reaktionen, bei denen eine freie Valenz entsteht („Nullsubstitution“). Zum Beispiel wächst in der Reaktion



worin X = CH<sub>3</sub>, H oder D bedeutet, die Aktivierungsenergie gesetzmäßig mit der Zunahme der  $\sigma$ -Elektronenladung der zerreißenen C—H-Bindung (siehe Abb. 5).

Die graphische Darstellung dieser Gesetzmäßigkeit kann

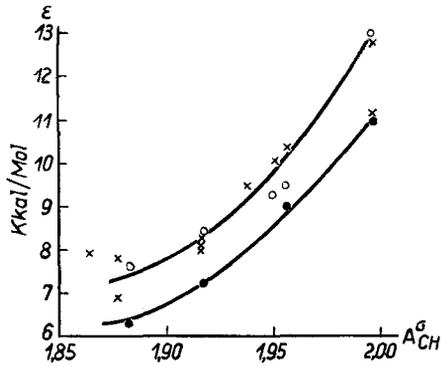


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Reaktion  $RH + X \cdot \rightarrow HX + R \cdot$  von der  $\sigma$ -Elektronenladung der durch die Reaktion zerstörten C—H-Bindungen. Die Punkte, die X = CH<sub>3</sub>, H und D entsprechen, sind mit x, o und • bezeichnet. Die obere Kurve entspricht den Reaktionen mit X = CH<sub>3</sub> und X = H, die untere Kurve entspricht den Reaktionen mit X = D

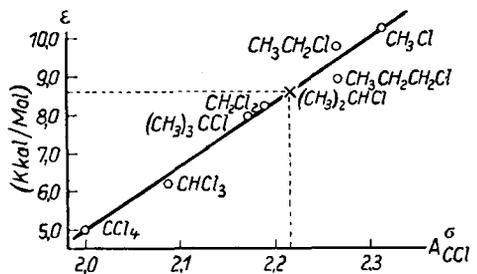


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Reaktion  $RCl + Na \rightarrow NaCl + R \cdot$  von der  $\sigma$ -Elektronenladung der C—Cl-Bindungen

<sup>44</sup>) H. GILMANN, F. W. MOORE u. O. BAINE, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2479 (1941).

<sup>45</sup>) M. B. NEUMAN, W. B. MILLER u. JU. M. SCHAPOWALOW, im Sammelband „Fragen der chemischen Kinetik, Katalyse und Reaktionsfähigkeit“, Verlag der Akad. der Wiss. USSR, Moskau, 1955, S. 722, russ.

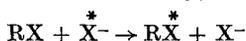
zur Bestimmung der Aktivierungsenergie herangezogen werden. Zum Beispiel für die Reaktionen



veröffentlichte SEMENOV<sup>46)</sup> eine Tabelle der Aktivierungsenergien, in der der Wert für  $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$  fehlt.

Tragen wir auf der Abzisse (Abb. 6) die aus Formel (2) und den Angaben der Tab. 2 errechneten  $\sigma$ -Elektronenladungen der C—Cl-Bindungen ab und auf der Ordinate die Aktivierungsenergien nach den Angaben von SEMENOV. Aus Abb. 6 erkennt man dann eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von den  $\sigma$ -Elektronenladungen der C—Cl-Bindungen. Im Isopropylchlorid erhält man rechnerisch  $A_{\text{CCl}}^{\sigma} = 2,2 \text{ e}$ . Dieser Wert für die  $\sigma$ -Elektronenladung entspricht auf der Geraden der Abb. 6 einer Aktivierungsenergie von 8,6 kcal/Mol. Experimentell wurden 8,9 kcal/Mol gefunden<sup>47)</sup>. Berücksichtigt man, daß die Aktivierungsenergie derartiger Reaktionen bestenfalls mit einer Genauigkeit von 0,5 bis 1 kcal/Mol bestimmt werden, so kann man den gefundenen Wert durchaus als befriedigend ansehen.

Die Isotopenaustauschreaktion des Typs



kann als typisches Beispiel einer nucleophilen Substitution angesehen werden. In allen untersuchten Fällen ( $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{J}$ ; und  $\text{R}$  wurde verändert sowohl bezüglich der Anzahl der Methylgruppen als auch bezüglich der Anzahl der  $\text{X}$ -Atome) wächst die Aktivierungsenergie<sup>48)</sup> nicht wie in den vorhin betrachteten Beispielen mit einer Vergrößerung, sondern mit Verkleinerung der Elektronenladungen der Bindungen, an denen die Substitution stattfindet.

## 2. Reaktionen von Benzolderivaten

Bei der Deutung der Substitutionen am aromatischen Kern wurde bisher in der Regel nur der  $\pi$ -Elektronenverteilung Aufmerksamkeit gewidmet. Es ist verständlich, daß die große  $\pi$ -Elektronendichte (sowohl die statische als auch die dynamischen Ursprungs) an der Substitutionsstelle die Aktivierungsenergie der elektrophilen Substitution herabsetzt bzw. bei der nucleophilen Substitution ihre Vergrößerung verursacht. Man darf jedoch auch den Einfluß nicht unterschätzen, den die Verteilung der  $\sigma$ -Elektronenladungen auf die einzelnen Bindungen in den Benzolderivaten auf deren Reaktionsfähigkeit ausübt.

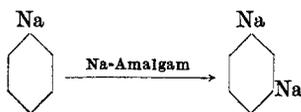
<sup>46)</sup> N. N. SEMENOV, „Über einige Probleme der chemischen Kinetik und der Reaktionsfähigkeit“. 2. Auflage. Verlag der Akad. der Wiss. USSR, Moskau 1958, S. 18, russ.

<sup>47)</sup> E. W. STEACIE, Atomic and Free Radical Reactions N.Y., 1946, S. 502.

<sup>48)</sup> M. B. NEUMAN u. Mitarb., l. c.

Wir hatten bereits gezeigt (Tab. 7), daß im Benzol selbst, genauso wie in kleinen Ringen (Tab. 6), eine Art Verdrängung der  $\sigma$ -Elektronenladungen aus dem Kern auf die C–H-Bindungen erfolgt. Offensichtlich ist die C–X-Bindung im Molekül  $C_6H_5X$  fast in allen Fällen ein besserer Akzeptor von  $\sigma$ -Elektronen als die C–H-Bindung, woraus folgt, daß in Benzolderivaten die C–H-Bindungen geringere  $\sigma$ -Elektronenladungen besitzen als im Benzol selbst. Ausnahmen sind möglich erstens, wenn X ein Metall ist, da diese eine wesentlich kleinere Elektronegativität besitzen als Wasserstoff, und zweitens, wenn X den Zyklopropylrest oder einen anderen zyklischen Substituenten darstellt, der möglicherweise ein stärkerer  $\sigma$ -Elektronendonator sein kann als der Phenylrest selbst.

Diese Überlegungen können für die Erklärung der Substitutionsreaktionen mit Radikalmechanismus, die auf andere Weise nicht befriedigend gedeutet werden können, dienen. Bekanntlich erfolgen diese Substitutionen im Molekül  $C_6H_5X$  in ortho – und in para-Stellung unabhängig davon, ob X ein Substituent erster oder zweiter Art ist. Infolgedessen treten die  $\pi$ -Elektronen praktisch mit dem substituierenden Radikal, das neutral oder wenigstens schwach elektrophil ist<sup>49)</sup>, nicht in Wechselwirkung. Weiterhin ist bekannt, daß die Radikalsubstitution im  $C_6H_5X$  schneller verläuft als im Benzol selbst. Beide experimentellen Beobachtungen lassen sich leicht erklären, berücksichtigt man, daß sich bei der Substitution durch Radikale ein  $\sigma$ -Komplex, ähnlich dem Übergangskomplex bei den bereits betrachteten Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom, bildet. Fast jeder Substituent X zieht aber die  $\sigma$ -Elektronen in stärkerem Maße an als das Wasserstoffatom, wodurch alle, besonders aber die C–H-Bindungen in ortho- und para-Stellung im Vergleich zum Benzol eine niedrigere  $\sigma$ -Elektronenladung besitzen. Gerade deswegen aber muß die Aktivierungsenergie der Substitution durch Radikale für Benzolderivate niedriger sein als für Benzol selbst. Es wäre interessant die Frage zu klären, wie die Radikalsubstitution verläuft, wenn X ein Metall oder den Zyklopropylrest darstellt. Vermutlich erhält man die Umkehrung der Regel: die Substitution wird schwieriger verlaufen als im Benzol und vorwiegend in meta-Stellung. Als Beispiel einer derartigen Umkehrung im Falle der elektrophilen Substitution kann folgende Reaktion dienen<sup>50)</sup>:



<sup>49)</sup> D. R. ANGOOD, G. H. WILLIAMS, Chem. Rev. 57, 123 (1957).

<sup>50)</sup> I. E. LEFFLER, „The Reactive Intermediates of organic Chemistry“, N.Y., 1956, S. 203.

Für die Erklärung des Verlaufes der elektrophilen und nukleophilen Substitution im Benzolkern ist es notwendig, einige Überlegungen bezüglich der Verteilung der  $\pi$ -Elektronen in den Benzolderivaten heranzuziehen. Auf Einzelheiten kann jedoch hier nicht eingegangen werden, deshalb auf das Kapitel X der Monographie des Autors<sup>51)</sup> verwiesen wird.

### 3. Einschätzung der relativen Stabilität isomerer Reaktionsprodukte

Wie sich aus den Gleichungen (7) und (8) ableiten läßt besitzt dasjenige Isomer eines Paraffinkohlenwasserstoffes die größte Bildungswärme, das die größere summare  $\sigma$ -Elektronenladung der C–H-Bindungen aufweist. Diese Schlußfolgerung ist übertragbar auch auf Derivate der Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme derjenigen, die C–F-Bindungen, Bindungen von Wasserstoff mit Heteroatomen sowie von Heteroatomen unter sich enthalten.

Im Falle ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist auch die Berücksichtigung der  $\pi$ -Bindungselektronenladungen erforderlich. Das oben bereits formulierte Prinzip muß deshalb durch folgendes ersetzt werden: Je größer die Differenz  $\sum A_{CH}^{\sigma} - \frac{1}{3} \sum A_{CH}^{\pi}$  für ein gegebenes Isomer ist, je größer seine Bildungswärme ist, um so stabiler ist es energetisch.

Auf der Grundlage dieser Schlußfolgerungen kann man die Hauptrichtungen der Reaktion zwischen gegebenen Reaktionspartnern beurteilen, besonders wenn es sich um Reaktionen von Kohlenwasserstoffen handelt. In der Tat besitzt die Methode der Einschätzung bevorzugter Reaktionsrichtungen nach der energetischen Stabilität, nach der Bildungswärme des entstehenden Isomeren weitgehende Verbreitung. Diese Methode ist jedoch nicht genügend exakt, da in ihr der Entropiefaktor, der vor allem bei höheren Temperaturen entscheidenden Einfluß auf eine Verschiebung des Gleichgewichts haben kann, nicht berücksichtigt wird. Für erste orientierende Auskünfte, die sich häufig in der Praxis bestätigen, erscheint sie aber durchaus akzeptabel. Aus dem Gesagten folgt also, daß man an Stelle einer nicht immer möglichen (infolge des Fehlens von Tabellenwerten) thermodynamischen Einschätzung der Stabilität der Isomeren mit größerer Leichtigkeit eine Gegenüberstellung der berechneten summaren Elektronenladungen der C–H-Bindungen vornehmen kann.

Die praktische Regel kann folgendermaßen formuliert werden:

Wenn im Ergebnis einer Reaktion zwischen gegebenen Reaktionspartnern die Bildung mehrerer Isomere möglich ist, dann erhält man vorzugsweise dasjenige, dessen summare  $\sigma$ -Elektronenladung der C–H-Bindungen am größten ist,

<sup>51)</sup> Siehe <sup>19)</sup>.

bzw. im allgemeineren Fall, dasjenige mit dem größten Wert der Differenz

$$\sum A_{CH}^{\sigma} - \frac{1}{3} \sum A_{CH}^{\pi}$$

Dabei versteht sich, daß zwischen den Anfangs- und allen Endprodukten der Reaktion die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes erfolgt, oder auf jeden Fall zwischen den Reaktionsprodukten qualitativ ein solches Verhältnis erreicht wird wie im Moment des Gleichgewichtes. Solcher Art sind zahlreiche katalytische Reaktionen der organischen Chemie.

Aus dieser Regel ergibt sich das Prinzip von FLAWITZKI (1875), nach dem bekanntlich Umlagerungen in organischen Verbindungen in der

Tabelle 14  
Isomerisierung von Monoolefinen

Ausgangsmoolefin	Monoolefin des Katalysats		
	Monoolefin	$\sum A_{CH}^{\sigma} - 0,334 \sum A_{CH}^{\pi}$	Prozentgehalt
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	Ausgangsstoff	19,190	8 (1)
	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	19,306	92 (99)
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	Ausgangsstoff	19,252	11 (11)
	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	19,306	89 (89)
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	Ausgangsstoff	22,961	10 (3)
	$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	23,053	} 90 (97)
	$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$	23,053	
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	Ausgangsstoff	23,132	13 (18)
	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	23,172	87 (82)
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	Ausgangsstoff	30,887	74,6 (71)
	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	30,838	18,6 (11)
	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	30,851	7,0 (18)
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	Ausgangsstoff	30,851	14,0 (20)
	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	30,887	81,6 (67)
	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array}$	30,838	4,3 (13)

Richtung einer Anhäufung von Methylgruppen verlaufen. Dabei erfolgt eine Vergrößerung der summaren  $\sigma$ -Elektronenladungen der C—H-Bindungen, da diese in den  $\text{CH}_3$ -Gruppen die größten Ladungen besitzen (siehe Tab. 4). Unsere Regel jedoch ist ihrem Umfang nach breiter als die von FLAWITZKI, da sie auch für Fälle, in denen die Anzahl der Methylgruppen unverändert bleibt, Gültigkeit besitzt. Als Beispiel zur Veranschaulichung dieser Schlußfolgerung betrachten wir uns die Tab. 14, in der die Ergebnisse einer Untersuchung über die Isomerisierung von Monoolefinen mit Hilfe eines die Gleichgewichtseinstellung beschleunigenden Katalysators dargestellt sind<sup>52)</sup>. Wie man sieht, entspricht die Verteilung der Monoolefine im Gemisch qualitativ unserer Regel mit Ausnahme des vorletzten Beispiels. In diesem Fall sollte man erwarten (wie im letzten Beispiel), daß das Olefin mit der Doppelbindungslage 1,2 der Menge nach sich nicht an zweiter sondern an dritter Stelle befindet.

Vernachlässigt man den Entropiefaktor, dann lassen sich die Bindungselektronenladungen unmittelbar mit der Gleichgewichtskonstanten verbinden und man kann orientierende Werte für den Prozentgehalt der Olefine im Katalysat errechnen. In der letzten Spalte der Tab. 14 sind diese von uns errechneten Werte angegeben (in Klammern). Mit Ausnahme des bereits erwähnten Falles befinden sich alle berechneten Werte in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen. Aus unserer Regel ergibt sich auch die SAIZEWSCHE Regel nach der bei Abspaltung der Gruppe HX aus einer Verbindung  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom abgespalten wird.

#### 4. Organische Radikale und Dissoziationsenergien von Bindungen

Durch Berechnung von Kohlenwasserstoffradikalen wurde festgestellt, daß zwischen einem einzelnen  $\pi$ -Elektron und den  $\sigma$ -Elektronen,

Tabelle 15  
 $\sigma$ -Bindungselektronenladungen in Alkylradikalen

Radikal	C—C	C—H	
		in $\text{CH}_3$	in $\text{CH}_2$
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	—	2,000	—
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}$	2,021	1,993	—
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	2,060	(1,993)*	1,881
$(\text{CH}_3)_2\text{C}—\dot{\text{C}}\text{H}_2$	2,091 (im Mittel)	1,986	(1,881)*

\*) Die Werte in Klammern sind angenommen.

sowie auch den nicht-valenten Elektronen des Kohlenstoffatoms eine Abstoßung erfolgt, die mehr als 40 kcal/Mol beträgt. Infolge dieser Tatsache vergrößern die vom Atom, dem Träger der freien Valenz, abgestoßen  $\sigma$ -Elek-

<sup>52)</sup> I. W. GOSTUNSKAJA, N. I. TJUNKINA, B. A. KASANSKI, Dokl. akad. nauk. USSR, 108, 473 (1956).

tronen die  $\sigma$ -Elektronenladung der sich in  $\alpha$ -Stellung befindlichen Bindungen (siehe Tab. 15, vgl. mit Tab. 4).

Hieraus folgt, daß sowohl die elektrophile Substitution als auch die durch Radikale im  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$  leichter an den C—H-Bindungen des  $\text{CH}_2$ -Restes als an denen der Methylgruppe vor sich gehen muß. Tatsächlich werden bei der Reaktion des Äthylradikals mit molekularem Deuterium nur zwei Wasserstoffatome substituiert<sup>53</sup>). Das bereits formulierte Prinzip, nach dem die Moleküle energetisch am stabilsten sind, die die größte summare  $\sigma$ -Elektronenladung der C—H-Bindungen haben, läßt sich ebenfalls auf Radikale anwenden. Von diesem Standpunkt aus wird verständlich, daß tertiäre Radikale, die neun C—H-Bindungen in  $\alpha$ -Stellung zum Atom  $\dot{\text{C}}$  besitzen, stabiler sind als sekundäre oder gar primäre, in denen nur drei solcher Bindungen vorhanden sind. Kennt man die Größe der Elektronenladungen der Bindungen, die bei der Radikalbildung zerreißen, so ist die Verrechnung ihrer Bildungswärmen möglich.

Wie aus der Tab. 16 zu ersehen ist, sind die Resultate durchaus befriedigend<sup>55</sup>).

Tabelle 16

Wärmetönungen der homolytischen Spaltung von Bindungen in Kohlenwasserstoffen

Reaktion	Wärmetönung in kcal/Mol	
	experimentell <sup>54</sup> )	berechnet
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3\cdot$	83,3	83,3
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{CH}_3\cdot$	—	80,3
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\cdot$	77,6	77,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_3\cdot$	63	61,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$	57,5	57,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$	65	61,8
$\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}\cdot + \text{H}\cdot$	<121	113,1
$\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow 2 \text{CH}\cdot$	<187	183,1
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{H}\cdot$	96—122	103,9
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\cdot$	162	140,2
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot$	101,8	105,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot$	103	108,5
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	65	66,6

<sup>53</sup>) D. N. KURSANOW u. W. W. WOJEWODSKIJ, Uspech. chim. **23**, 641 (1954).

<sup>54</sup>) T. L. COTTRELL „The Strength of Chemical Bonds“, Lnd. 1954. Der Wert für die Bildungswärme des Biradikals in der letzten Zeile ist entnommen aus: J. DOUGLAS, B. S. RABINOWITSCH u. F. S. LOONEY, J. chem. Physics **23**, 315 (1955).

<sup>55</sup>) Bei der Berechnung der Dissoziationsenergien des Benzols und des Diphenyls wurde die Reorganisationsenergie des Phenylradikals, die vermutlich etwa 3 kcal/Mol beträgt, nicht berücksichtigt.

### Zusammenfassung

Die Bindungselektronenladung ist eine reale und im Vergleich zu anderen Eigenschaften fundamentale Charakteristik der kovalenten Bindungen in organischen Molekülen. Für die Untersuchung der Bindungselektronenladungen gibt es zwei Wege: den quantenmechanischen und den halbempirischen. Beide sind sich gegenseitig ergänzende, voneinander unabhängige Methoden zur Bestimmung der Bindungselektronenladungen und ihrer Beziehungen zu den Moleküleigenschaften. Beide Methoden führen im Prinzip zu praktisch den gleichen Resultaten. In dieser Arbeit wurde die zweite, die halbempirische Methode betrachtet und gezeigt, daß sich die Bindungselektronenladungen unter Zuhilfenahme physikalischer und physiko-chemischer Meßwerte, aus sehr einfachen Beziehungen berechnen lassen. Darüber hinaus wurde das Vorhandensein ganz bestimmter Abhängigkeiten zwischen den Bindungselektronenladungen und den Elektronegativitäten der Atome in verschiedenen strukturellen Lagen, den Dipolmomenten, den Bildungswärmen von Molekülen, den Atomabständen, den Aktivierungsenergien und Wärmetönungen organischer Reaktionen, sowie den Dissoziationsenergien gezeigt.

Für Hinweise bei der Durchsicht des russischen Manuskripts und für dessen Übertragung in die deutsche Sprache möchte ich Herrn Dr. GERHARD ÖHLMANN herzlichst danken.

*Moskau, Institut für Geschichte der Naturwissenschaften und Technik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1961.

---

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;  
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.  
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;  
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

△ Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 280/61