

Aufteilung der Bildungswärmen organischer Moleküle auf Bindungsinkremente

I. Kohlenwasserstoffe

Von

M. REBEK

Aus dem Laboratorium für org. Chemie, Chemisches Institut der König Alexander-Universität, Ljubljana, Jugoslawien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. 3. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 3. 1940)

Überblick.

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, ein Bild über die energetischen Verhältnisse in den Kohlenwasserstoffmolekülen zu gewinnen, das gestatten sollte, Schwächungen und Verfestigungen der Bindungen, welche experimentell wahrscheinlich gemacht worden sind, zu verstehen bzw. ähnliche Effekte vorherzusagen.

Das leitende Prinzip besteht darin, daß man in jeder Bindung zwischen zwei Atomen zwei charakteristische Größen sieht, deren je eine einem der beiden Atome zugeordnet ist. Diese Größen — ich nenne sie Postulate — haben die Tendenz sich einander anzugleichen; ihr Maß ist das Postulat einer Kohlenstoffvalenz bei vollkommen gleichartiger Belastung des Kohlenstoffs. Die Summe der beiden einer Bindung zugeordneten Postulate ist proportional der Bindungsenergie.

So wurde zuerst eine Theorie der geraden und ungeraden Reihen entwickelt; dabei zeigte es sich, daß die den (CC)-Bindungen koordinierten Postulatsummen innerhalb der Ketten oszillieren, so zwar, daß großen Postulatsummen kleine folgen und umgekehrt. Besonders einfache Verhältnisse weisen die gradzahligen Kohlenwasserstoffe auf, in denen sämtliche (CH)-Bindungen gleichartig sind. Die (CC)-Bindungen dagegen treten in zwei Typen auf.

Um zahlenmäßige Beziehungen zu gewinnen, brachten wir die für die Bindungen charakteristischen Postulatsummen in Beziehung zu den Bindungsenergien. Durch Auflösung von Gleichungen, in welchen die Bindungssummen der Verbindungen mit den Bildungswärmen gleichgesetzt waren, konnte in den grad-

zahligen normalen Alkanen ein Wert für die (CH)-Bindung erhalten werden. Bei solchen Berechnungen der Bindungsenergien in organischen Molekülen pflegt man einen Wert für die Sublimationswärme des Kohlenstoffs einzusetzen. Wir vermieden dies und eliminierten die Größe durch Verwendung von Gleichungspaaren. Eine zweite Berechnungsart bestand darin, daß für die Energie zweier (CC)-Bindungen im Diamant der Ausdruck $2A/w$ gesetzt wurde, in welchem A die Energie einer (CH)-Bindung in den gradzahligen n-Alkanen bedeutet. So resultierte $A=106.3$ je Bindungsmol, während die erste Methode einem um etwa 3 kcal. höheren Wert lieferte.

Das Postulat des Wasserstoffes läßt sich nicht errechnen, kann jedoch auf Grund des Verhaltens der Kohlenwasserstoffe nahe gleich 1 angenommen werden. In zahlreichen Fällen können die Verhältnisse auch ohne Kenntnis dieser Größe überblickt werden.

Die gespannten Systeme (Cykloalkane, Olefine, Alkine, aromatische Verbindungen) wurden einbezogen, indem die den gespannten Bindungen zugeordneten Postulate nicht als solche der Bindung proportional gesetzt wurden, sondern ihre Produkte mit einem Reduktionsfaktor, welcher von der Spannung des Systems abhängig ist und naturgemäß stets kleiner sein muß als 1. Der Reduktionsfaktor ließ sich aus den Bildungswärmen der Verbindungen ermitteln. Die Rechnung ergab für jede gespannte Bindung Postulatbeträge, die nicht in die Bindung eingehen (Restpostulate) und unter anderem in Beziehung zu den konstitutiven Hydrierungswärmen der Olefine gesetzt werden konnten.

Die Analyse der gespannten Systeme ließ ferner erkennen, daß in den Ketten ganz allgemein gespannten Bindungen verfestigte einfache Bindungen, und diesen wieder geschwächte einfache Bindungen folgen. Diese Erkenntnis findet ihre experimentelle Bestätigung durch die Interpretationen der Raman- und Ultrarotspektren, ferner durch jene Summe von chemischen Erfahrungen, die zur Aufstellung der sogenannten Doppelbindungsregel (O. SCHMIDT) und zur Radikalregel (R. CRIEGEE) führten.

Ein weiterer Erfolg der Theorie besteht darin, daß es gelang, die relative Zerfallstendenz der hocharylierten Äthane zu berechnen und dieselben nach dieser Eigenschaft zu ordnen. Dabei erwies sich gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für noch

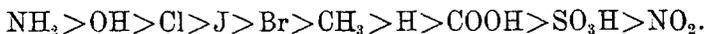
nicht untersuchte Fälle konnten einige Vorhersagen gemacht werden.

Die verschiedenen Hydrierwärmen der Olefine und Diolefine lassen auf Unterschiede im Bau ihrer Moleküle schließen. Diese Feinheiten können durch unsere Theorie erfaßt werden. Übereinstimmend mit der Erfahrung zeigte es sich, daß im Sinne des Systems mittelständige Doppelbindungen weniger reaktiv sein müssen als endständige. Auch Unterschiede bei Substitutionen durch Methyl oder Athyl werden verständlich.

I.

Gruppen von Erfahrungstatsachen und neue Vorstellungen über die Affinitätsverteilung im Atom schienen um die Jahrhundertwende dahin zu deuten, daß dem Atom eine bestimmte konstante Affinitätsmenge zukäme, die von den Liganden nach Maßgabe ihrer eigenen disponiblen Affinitätsmenge in Anspruch genommen werde. Man dachte sich das kugelförmige Atom als eine Art Magnet, auf dem die anziehende Kraft vorerst ganz gleichmäßig verteilt wäre. Durch Bindung von einem oder mehreren Atomen oder Atomgruppen würde eine neue Verteilung der anziehenden Kraft auf der Oberfläche des Atoms erfolgen; diskrete Teile ihrer Gesamtmenge könnten den Affinitätsmengen der einzelnen Liganden koordiniert werden.

Für den Ausbau, beziehungsweise zur Prüfung solcher Anschauungen, die den Systemen von WERNER und THEILE zugrunde lagen, schien das Erfahrungsgebiet der organischen Chemie einen geeigneten Boden zu bieten. So versuchte FLÜRSCHHEIM die Orientierungsregeln am Benzol durch Annahme verschieden großer Affinitätsansprüche der einzelnen einwertigen Substituenten an die Ringkohlenstoffe zu erklären. Danach sollten die Substituenten erster Ordnung mehr Affinität vom Ringkohlenstoff beanspruchen als der Wasserstoff, und dieser wieder mehr als die Substituenten zweiter Ordnung:



Aber auch auf anderen Gebieten der organischen Chemie glaubte man dieser Hypothese nicht entraten zu können. Die Erfahrungen an Verbindungen mit stark belasteten Atomen führten nicht bloß zu abnormen Wertigkeitszahlen, sondern ließen auch auf Teilbarkeit der Valenz schließen. Studien über Umlagerungen, Haftfestigkeiten und Substituentenwanderungen zei-

tigten Resultate, die zur Interpretation im Sinne der Hypothese geeignet erschienen. So kam es, daß man mehrere Methoden zur Bestimmung der Affinitätsbeanspruchung der einzelnen Liganden ausarbeitete, von denen als die wichtigsten die Pinakon-, Carbinol-, Oxazol- und Bromzyanmethode erwähnt sein mögen. MEERWEIN gelang die interessante Feststellung, daß die Affinitätsbeanspruchung der Alkyle mit wachsender Gliederzahl periodisch wechselnd abnimmt, so zwar, daß den Alkylen mit ungerader Kohlenstoffzahl eine größere Beanspruchung zukommt als denjenigen mit gerader.

Dennoch war der Erfolg dieser Bemühungen wenig zufriedenstellend. Es ergaben sich wohl manche Übereinstimmungen, doch konnten auch große Widersprüche aufgezeigt werden. Die Dissoziationserscheinungen an monomerisierbaren Stoffen ließen sich keineswegs geschlossen im Sinne der Theorie deuten. Auch die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Haftfestigkeitsreihen zeigten mangelhafte Parallelität. So wurde die Idee das Ziel mancher Angriffe und berechtigter Kritiken.

Nach meiner Ansicht sind die Fehlschläge der Valenzbeanspruchungshypothese zum Teil durch die Verwendung von konstanten Valenzansprüchen der Substituenten zu erklären. Nicht nur der Einfluß der Ligande auf das mit ihr verbundene Atom, sondern auch derjenige des Atoms auf die Ligande muß berücksichtigt werden. Dieser Einfluß läßt sich allerdings nur bei mehratomigen Substituenten in einfacher Weise in Rechnung stellen. Der Versuch einer elastischeren Fassung der Theorie könnte dann so erfolgen, daß konstante Affinitätsansprüche nur für Valenzen der einwertigen Atome angenommen werden. Um ein solches System aufzubauen, stellen wir folgende Überlegungen an:

Jedes Atom ist durch eine Größe gekennzeichnet, deren Maß die Zahl der Wasserstoffatome bedeutet, die es zu binden bzw. zu ersetzen vermag. Diese Größe — die Valenz — ist somit eine ganze Zahl.

Die Bindungen zwischen zwei Atomen sind im Energiemaß ausdrückbar. Zahlreiche Beobachtungen weisen darauf hin, daß selbst die einfache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffen oder zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff nicht immer den gleichen Energiewert besitzen kann. In diesem Punkte hat besonders die Auswertung der verschiedenen Spektren (Ramanspektren, Ultrarotphotographie) bahnbrechend gewirkt.

Wir denken uns nun jedes Atom außer durch seine Valenz noch durch ein in einem anderen Maß darstellbares Bindungsvermögen charakterisiert, dessen Größe sich in so viele einzelne Summanden aufzuteilen vermag, als das Atom Valenzen besitzt. Diese Summanden, denen analoge Größen an den Bindungspartnern zugeordnet sind, nennen wir *Postulate*. Die Summe der Postulate eines Atoms wird, zumindest innerhalb einer Verbindungsklasse, als konstant angenommen. Für das tetraedrische Kohlenstoffatom gelte z. B. die Beziehung:

$$4k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \quad (1)$$

wenn $4k$ die Postulatsumme des Kohlenstoffs und k_1, k_2, k_3 und k_4 die einzelnen, untereinander eventuell verschiedenen, Postulate bedeuten.

Jedes Postulat eines mehrwertigen Atoms sei von der Größe des ihm zugeordneten Postulats des Bindungspartners abhängig. Diese Abhängigkeit kann naturgemäß sehr verschieden gedacht werden: am einfachsten ist die Annahme linearer Relation. Handelt es sich um einen Kohlenstoff, an welchem die einwertigen Substituenten mit den bezüglichen Postulaten a_1, a_2, a_3, a_4 haften, dann ergeben sich die ihnen koordinierten Postulate am Zentralatom aus der Beziehung:

$$a_1 : a_2 : a_3 : a_4 = k_1 : k_2 : k_3 : k_4 \quad (2)$$

und aus der obigen Bilanzgleichung (1). Wir erhalten den Ausdruck:

$$k_1 = \frac{4k}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4} \cdot a_1$$

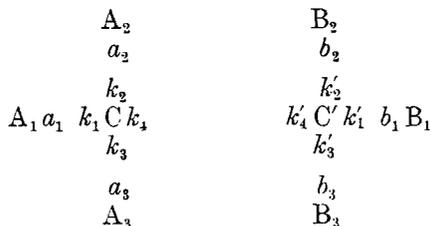
oder allgemein

$$k_i = \lambda \cdot a_i \quad (3)$$

wobei $\lambda = \frac{4k}{\sum a_i}$ ist. Dieses λ nennen wir den Proportionalitätsfaktor. Ist w das Postulat des Wasserstoffatoms und λ_1 der Proportionalitätsfaktor des Methans, dann gilt für CH_4 : $\lambda_1 = \frac{k}{w}$.

Das Äthan kann man als ein Methan ansehen, dessen eine Substituente ein Methyl ist. Betrachten wir ein heterosubstituiertes Äthan, dann wird das Postulat des zweiten Äthan-Kohlenstoffs an den ersten eine Funktion sowohl des ihm zugeordneten Postulats des ersten Äthankohlenstoffs als auch der Postulate der drei mit dem zweiten Äthan-Kohlenstoff verbundenen Liganden sein. Bezeichnen wir das erste Kohlenstoffatom mit C, das

zweite mit C' , die Substituenten am ersten mit A_1, A_2, A_3 , die am zweiten mit B_1, B_2, B_3 und die zugehörigen Postulate mit den entsprechenden kleinen Buchstaben, dann erhalten wir folgendes Schema:



Ist nun λ_{II} der Proportionalitätsfaktor am ersten, λ'_{II} der am zweiten Äthan-Kohlenstoff, dann bestehen die Beziehungen:

$$\Sigma k_i = \Sigma k'_i = 4k \quad (4)$$

$$k_i = \lambda_{II} \cdot a_i \quad (5)$$

$$k'_i = \lambda'_{II} \cdot b_i \quad (6)$$

$$k_4 = \lambda_{II} k'_4 \quad (7)$$

$$k'_4 = \lambda'_{II} k_4 \quad (8)$$

Aus (7) und (8) folgt, daß $\lambda'_{II} = \frac{1}{\lambda_{II}}$ ist. Die Auflösung der Gleichungen liefert:

$$\lambda_{II} = \frac{4k + b_1 + b_2 + b_3}{4k + a_1 + a_2 + a_3} \quad \text{und} \quad \lambda'_{II} = \frac{4k + a_1 + a_2 + a_3}{4k + b_1 + b_2 + b_3} \quad (9), (10)$$

Liegt homosubstituiertes Äthan vor, dann ist $\lambda_{II} = \lambda'_{II} = 1$.

Die Wiederholung dieses Verfahrens am heterosubstituierten Propan läßt uns für das erste C-Atom ein

$$\lambda_{III} = \frac{8k + b_1 + b_2}{4k + a_1 + a_2 + a_3 + c_1 + c_2 + c_3} \quad (11)$$

gewinnen, wobei a_i die Ligandenpostulate am ersten, b_i die am zweiten und c_i die am dritten C-Atom der Kette bedeuten. Der Proportionalitätsfaktor am zweiten Kohlenstoff ist $\frac{1}{\lambda_{III}}$, der am dritten wieder λ_{III} . Dieses Spiel wiederholt sich an allen normalen Kohlenstoffketten: Nennen wir in einer beliebig langen Kohlenstoffkette den Proportionalitätsfaktor am ersten C-Atom λ_n , dann sind die Faktoren aller geraden C-Atome $\frac{1}{\lambda_n}$ und die aller ungeraden λ_n .

Auf diese Weise lassen sich sämtliche Postulate an den Kohlenstoffatomen normaler oder verzweigter, beliebig substituierter Alkane als Funktionen der Substituentenpostulate, der Postulatsumme des Kohlenstoffs, der Kettengliederzahl und ihrer Struktur darstellen.

Für die homosubstituierten normalen Alkane vereinfachen sich die Ausdrücke bedeutend. Ist $2m$ die Kettengliederzahl eines gradzahligen, $2m+1$ die eines ungradzahligen normalen Alkans, λ_{2m} und λ_{2m+1} die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren an ihren ersten Kohlenstoffatomen, dann gelten die Ausdrücke:

$$\lambda_{2m} = 1 \quad \text{und} \quad \lambda_{2m+1} = \frac{4k(m+1) + 2ma}{4mk + 2a(m+2)}, \quad (12), (13)$$

wobei a das Postulat der Substituente bedeutet.

Der letztere Ausdruck zeigt, das in einer homologen Reihe der Proportionalitätsfaktor für die ungradzahligen Glieder mit wachsender Kettenlänge sich der Einheit immer mehr nähert. Um die Verhältnisse besser überblicken zu können, führen wir für k den Wert 1 ein. Dann ist:

$$\lambda_{2m+1} = \frac{m(2+a)+2}{m(2+a)+2a}. \quad (14)$$

Der Proportionalitätsfaktor der ungradzahligen Verbindungen wird in allen Fällen gleich dem der gradzahligen und somit gleich der Einheit, wenn das Postulat der Ligande gleich k , bzw. gleich 1 ist¹.

Man sieht ohne weiteres, daß selbst kleine Differenzen von a gegen die Einheit Unterschiede zwischen den Postulaten auch gleichgebauter Gruppen in verschiedenen Verbindungen bedingen müssen. Wäre z. B. das Wasserstoffpostulat = 0'98, dann stellen sich die Postulate der Methyle und Äthyle in den Kohlenwasserstoffen zu:

	CH ₃	C ₂ H ₅
Gradzahlige Alkane	1'06	0'98
Propan	1'036	1'027
n-Pentan	1'045	1'01
i-Pentan	1'045,	1'075
Tetramethylmethan	1'015	

¹ Für die Formulierung dieser Ausdrücke wie auch für manchen andern wertvollen Rat bin ich der mathematischen Schule R. ZUPANČIČ in Ljubljana sehr zu Dank verpflichtet.

Somit hat es keinen Sinn von einer konstanten Affinitätsbeanspruchung einer komplexen Liganden zu sprechen; jene ist vielmehr eine Funktion der Postulatsummen der die Verbindung aufbauenden Atome und ihrer Konstitution.

Aus der großen Zahl der dargestellten Isomeren der Paraffine und ihrer Beständigkeit dürfen wir schließen, daß für $k=1$ das Wasserstoffpostulat sehr nahe an 1 sein muß. Die eingangs erwähnten MEERWEINschen Experimente machen es wahrscheinlich, daß es kleiner als die Einheit ist: Es ergeben sich in dem Falle zwei Reihen von Ansprüchen, hohe durch ungradzahlige, niedere durch gradzahlige Alkyle.

II.

Es erhebt sich nun die Frage, wie diese rein formelle Ableitung mit Erfahrungstatsachen verknüpft werden könnte. Wir wollen uns zuerst den einfachsten Gebilden, den Paraffinen zuwenden.

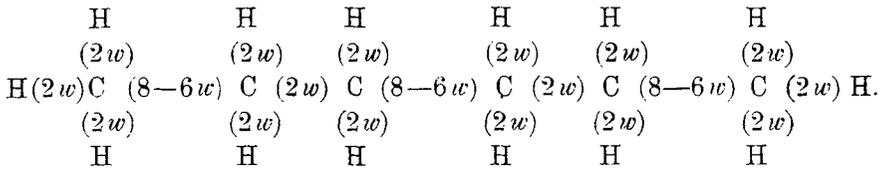
Das Postulat des Wasserstoffes sei mit w bezeichnet.

Wir ordnen jeder Bindung zwischen zwei Atomen die Summe der Postulate zu, welche den die Bindung vermittelnden Valenzen koordiniert sind. Diesen für die Bindungen charakteristischen Bindungspostulatsummen entsprechen bestimmte Bindungsenergien, d. h. Bildungswärmen für die betreffenden Bindungen. Man kann als erstes annehmen, daß gleichen Bindungspostulatsummen gleiche Bindungsenergien entsprechen.

Nun ergibt sich aus den bisher Dargelegten, daß in den *gradzahligen normalen Alkanen die den Wasserstoffpostulaten zugeordneten Kohlenstoffpostulate gleich den Wasserstoffpostulaten sind* (Gleichung 12): Jeder Wasserstoff-Kohlenstoffbindung — (CH) — entspricht somit die Bindungspostulatsumme $2w$. *Sämtliche (CH) sind untereinander energetisch gleich.*

Diese Wasserstoff-Kohlenstoffbindung mit der Bindungspostulatsumme $2w$ spielt in unserm System eine besondere Rolle. Wir wollen ihre Energie mit A bezeichnen und in kcal. ausdrücken.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen — (CC) — innerhalb der Ketten der gradzahligen, normalen Alkane scheiden sich in zwei Gruppen: Jeder ersten, dritten, fünften usw. (CC) entspricht die Bindungspostulatsumme $(4-3w)+(4-3w)$, jeder zweiten, vierten, sechsten usw. dagegen $2w$. Die Verhältnisse am Hexan sind z. B.:



Gleichheit zwischen den beiden Arten von (CC) bestünde nur dann, wenn das Postulat des Wasserstoffs gleich 1 wäre.

Zunächst soll versucht werden mit diesem einen Ergebnis unserer Kettenanalyse auszukommen. Im Sinne der Beziehung

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Verbrennungswärme} & \text{Verbrennungswärme} & \text{Bildungswärme} \\
 \text{des Alkans} & = \text{seiner vollständig} & - \text{des Alkans} \\
 & \text{getrennten Atome} & \\
 \text{V. W.} & = & \text{P} \quad - \quad \text{S}
 \end{array}$$

können, wenn für die Bildungswärmen die Energiesummen der die Moleküle aufbauenden Bindungen gesetzt werden, für die Kohlenwasserstoffe n-Butan, n-Octan und n-Dodecan mit den bezüglichen Verbrennungswärmen 685'90, 1313'1 und 1940'0 kcal.² die Gleichungen aufgestellt werden:

$$\text{tan: } 10A + 3(\text{CC}) = 94'38 \cdot 4 + 33'75 \cdot 10 + 101 \cdot 5 - 685'9 + 4 Q_e \quad (15)$$

$$\text{tan: } 18A + 7(\text{CC}) = 94'38 \cdot 8 + 33'75 \cdot 18 + 101 \cdot 9 - 1313'1 + 8 Q_e \quad (16)$$

$$\text{decan: } 26A + 11(\text{CC}) = 94'38 \cdot 10 + 33'75 \cdot 26 + 101 \cdot 13 - 1940'0 + 12 Q_e \quad (17)$$

Die obigen Zahlen bedeuten in kcal.: 94'38. Verbrennungswärme — V. W. — eines Gramm-Atoms C im Diamant; 33'75, V. W. eines halben Gramm-Mols H; 101, Dissoziationswärme der Wasserstoffmolekel; Q_e, Sublimationswärme des Kohlenstoffs, für welche wir keinen Zahlenwert einsetzen wollen.

Aus den Paaren Butan-Octan bzw. Butan-Dodecan und Octan-Dodecan folgt:

$$2A - (\text{CC}) = 109'96 \text{ bzw. } 109'8 \text{ und } 109'16 \text{ kcal.}$$

Benützen wir das Resultat der Ableitung, daß jede zweite (CC) gleich A ist, dann ergeben sich die Beziehungen:

$$11A + 2(\text{CC})' = 1220'1 + 4 Q_e - 685'9 \text{ für Butan} \quad (18)$$

$$21A + 4(\text{CC})' = 2271'54 + 8 Q_e - 1313'1 \text{ für Octan} \quad (19)$$

$$31A + 6(\text{CC})' = 3323'06 + 12 Q_e - 1940'0 \text{ für Dodecan} \quad (20)$$

(CC)' bedeutet jede erste, dritte, fünfte usw. Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung.

² Die Zahlen gelten für den gasförmigen Zustand und konst. Volum.

Die Paare Butan-Octan bzw. Butan-Dodecan und Octan-Dodecan liefern $A = 109'96$ bzw. $109'77$ und $109'2$ kcal., dieselben Werte somit wie für $2A - (CC)$. Aus diesen beiden Beziehungen können wir jedoch weder $(CC)'$ noch einen statistischen Wert für die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung rechnen, da (CC) in dem Ausdrucke $2A - (CC)$ nicht etwa einen Durchschnittswert der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung für die betreffende Kette bedeutet, sondern eine (CC) , die gleich A ist.

Die Werte für A konnten ohne Bezugsetzung der Postulatsummen mit den Bindungsenergien ermittelt werden. Wir können nun $(CC)'$ als Funktion von A und den der $(CC)'$ bzw. A koordinierten Bindungspostulaten ausdrücken, indem wir lineare Proportionalität zwischen diesen Größen annehmen:

$$A (CC)' = 2w : 2(4 - 3w)$$

und

$$(CC)' = (4 - 3w) A/w \text{ kcal.}$$

Q_s , die Sublimationswärme des Kohlenstoffs, entspricht energetisch nach FAJANS zwei Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen im Diamantgitter und müßte folgerichtig mit $2A/w$ dargestellt werden, da ja die diesen Bindungen koordinierte Postulatsumme nur 2 sein kann (vollkommen symmetrisch belasteter C). Die Gleichungen für die oben benützten Alkane stellen sich dann folgendermaßen:

$$11A + 2A(4 - 3w)/w = 1220'1 + 8A/w - 685'9 \quad (21)$$

$$21A + 4A(4 - 3w)/w = 2271'54 + 16A/w - 1313'1 \quad (22)$$

$$31A + 6A(4 - 3w)/w = 3323'06 + 24A/w - 1940'0 \quad (23)$$

Da w aus den Gleichungen herausfällt, liefert jede einen Wert für A , und zwar $106'8$ bzw. $106'49$ und $106'39$ kcal.

Bei Benützung der Proportionalitätsfaktoren λ kann man jedes beliebige Paraffin zur Berechnung des A heranziehen. Man findet:

Alkan	A
Propan	107'1 kcal.
Pentan	106'6 "
Tetramethylmethan	107'4 "
Tetramethyläthan	106'9 "
Hexamethyläthan	107'1 "

Die Berechnung von A aus den ungradzahligen Alkanen kann man weit bequemer durchführen, indem man die Postulat-

summe des Moleküls, multipliziert mit $A/2w$, seiner Bildungswärme gleichsetzt: Für Propan gilt:

$$(12 + 8w) A \cdot 1/2w = 957'14 + 6 A/w - 528'82. \quad (24)$$

Als Mitte aus acht Kohlenwasserstoffen resultiert $A = 106'85$ kcal.

Unsere weitem Berechnungen haben wir mit $A = 106'3$ kcal. ausgeführt, da dieser Wert, wie später mitgeteilt werden soll, aus der Analyse von Alkoholen hervorgeht, deren Verbrennungswärme jüngst besonders genau bestimmt worden ist.

Die Bindungsenergie jeder beliebigen (CH) oder (CC) in einem Alkan ergibt sich aus dem Ausdruck:

Bindungspostulatsumme $\cdot A/2w =$ Bindungsenergie in kcal. Um den Wert exakt auszurechnen — soweit dies bei dem Näherungsverfahren möglich ist — müßte man w kennen. Immerhin kann man auf diese Weise relative bzw. approximierte Zahlen erhalten, wenn man in Betracht zieht, daß w nahe gleich 1 sein muß.

Für Propan ist z. B.: (CH) am Endkohlenstoff $= (w\lambda + w) \cdot A/2w$, (CH) am Mittelkohlenstoff $= (w/\lambda + w) \cdot A/2w$, (CC) $= (4 - 3w\lambda + 4/\lambda - 3w/\lambda) \cdot A/2w$. Der Proportionalitätsfaktor λ wird nach Gleichung 14 ermittelt.

III.

Nach den Vorschlägen von v. WEINBERG und FAJANS konnten die Bildungswärmen der organischen Verbindungen auf der Basis von atomarem Wasserstoff und Kohlenstoff neu berechnet werden. Ermöglicht wurde dieser Fortschritt der organischen Thermochemie durch die Messung der Dissoziationsarbeit der Wasserstoffmolekel und der Sublimationswärme des elementaren Kohlenstoffs. Die neuen, von den bis dahin geltenden Werten völlig verschiedenen Bildungswärmen gestatteten die Auflösung der THOMSENSCHEN Gleichungen und lieferten annehmbare Werte für die einzelnen, das organische Molekül aufbauenden Bindungen.

Im Zuge der Entwicklung erfuhren die Energiebeträge für die Dissoziationsarbeit des H_2 bzw. für die Sublimationswärme des Kohlenstoffs verschiedentlich Änderungen. Zur Zeit gilt für die erste Größe als bester Wert 101 kcal. je Mol. Die Sublimationswärme des Kohlenstoffs wurde nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt: Nach der Lichtbogenmethode ergaben sich

etwa 150 kcal., während man auf dem Wege der molekularen Verdampfung 215·7 kcal. fand³. Obwohl beide Quellen als wenig zuverlässig bezeichnet wurden, scheint der ersten der Vorzug gegeben zu werden, da die in der Literatur geführten Werte für die Bindungsarten auf Grund von 150 kcal. für die Sublimationswärme des Kohlenstoffs errechnet sind. Folgende Energiebeträge werden für die Bindungen in den Kohlenwasserstoffen angegeben:

(CH) _{aliph.}	92 kcal.
(C—C) _{aliph.}	71 "
(C=C)	125 "
(C≡C)	166 "
(C—C) _{arom.}	96 "
(C—H) _{arom.}	103 "

Nun stimmt der von uns ermittelte Wert für die (CH)-Bindung in gradzahligen Alkanen keineswegs mit der auf Grund der Verdampfungswärme von elementarem Kohlenstoff, $Q_c = 150$ kcal., erhaltenen Zahl überein. Verwenden wir dagegen für Q_c den von WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI nach der LANGMUIRSCHEN Methode gewonnenen Wert von 215·7 kcal., so bekommen wir Zahlen, die nahe an unser A herankommen. Aus dem Paar Butan—Octan

$$10(\text{CH}) + 3(\text{CC}) = 534\cdot2 + 4 \cdot 215\cdot7$$

$$18(\text{CH}) + 7(\text{CC}) = 958\cdot44 + 8 \cdot 215\cdot7$$

folgt $(\text{CH}) = 107\cdot9$; analog liefern:

$$\text{Äthan—Propan} \quad 108\cdot3$$

$$\text{Butan—Pentan} \quad 108\cdot29$$

$$\text{Octan—Dodecan} \quad 107\cdot8.$$

Setzen wir $2A/w = 215\cdot7$, dann resultiert $w = 0\cdot985$. Doch sehen wir in unsern Zahlen vor allem ein Hilfsmittel, um die relativen Werte der Bindungen innerhalb der organischen Moleküle zu ermitteln, wozu in vielen Fällen nicht einmal die Kenntnis von w notwendig ist.

³ H. G. GRIMM und H. WOLFF, Handbuch für Physik, 24 (1005) 2. — H. G. GRIMM und H. WOLFF, Z. angew. Ch. 48 (1935) 133. — W. E. VAUGHAN und G. B. KISTIAKOWSKY, Phys. Rev. 40 (1932) 457. — J. KAPLAN, Phys. Rev. 35 (1930) 957. — WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI, C. R. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 316.

IV.

Alicyklische Kohlenwasserstoffe.

Die Verbrennungswärme der Cykloalkane erreicht erst bei der Ringgliederzahl 6 annähernd den Wert, den wir auf Grund der Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ihrer Molekeln erwarten würden. Die Verbindungen mit niederer Gliederzahl haben höhere Verbrennungswärmen und zwingen uns daher zur Schlußfolgerung, daß die Affinitäten ihrer Atome nicht voll zum Bau der Molekel ausgenützt sind. Man kann nun annehmen, daß die Valenzwinkel durch die Ringbildung eine gewaltsame Änderung erfahren haben (Ringspannung), oder, daß die Winkel zwar die normalen sind, die Absättigung der Affinitätskräfte jedoch wegen der ungünstigen Winkel, unter denen die Valenzen sich begegnen, nicht im ganzen Umfange erfolgt. Bei Anwendung der Postulathypothese würde das bedeuten, daß die der Ringbindung koordinierte Postulatsumme mit einem Faktor — η — multipliziert werden muß, der für die betreffende Verbindung charakteristisch ist. Für das Cyclopropan hätten wir folgende Beziehungen, wenn x_1 das Kohlenstoffpostulat an den Wasserstoff, x_2 das Kohlenstoffpostulat an den benachbarten Ringkohlenstoff bedeuten:

$$2x_1 + 2x_2 = 4 \quad \text{und} \quad w : x_1 = x_2 \eta : x_2.$$

Daraus folgt $x_1 = w/\eta$ und $x_2 = 2 - w/\eta$.

Bringen wir nun die Postulatsumme der Verbindung in Beziehung zur Bildungswärme, so dürfen wir für die Ringbindungen nicht je $2x_2$ setzen, sondern $2x_2\eta$: Denn dieser Anteil der Bindungspostulatsumme entspricht der Bindungsenergie; der Rest steht in Beziehung zu den freien Affinitäten. Somit haben wir:

$$[6w + 6w/\eta + 6(2 - w/\eta)\eta] \cdot A/2w = 788'64 + 6A/w - 505'5^4 \quad (25)$$

bzw.

$$(6w/\eta + 12\eta) \cdot A/2w = 282'94 + 6A/w.$$

Daraus für $w=1$ $\eta=0'8664$.

Analog können wir den Faktor der übrigen Cykloalkane ermitteln:

	V. W. in kcal.	η für $w=1$
C_4H_8	662'0	0'906
C_5H_{10}	795'0	0'977
C_6H_{12}	948	0'986
$C_{10}H_{20}$	1575'8	0'990

⁴ V. W. des Cyclopropan.

Je gesättigter das Ringsystem, um so näher kommt η an 1. Von sechsgliedrigen Ring ab sollte η wohl 1 sein, doch sind die geringen Abweichungen vielleicht durch ungenaue Verbrennungswärmen bedingt.

Die Bindungsenergien verhalten sich in den einzelnen Systemen wie folgt:

Ringsystem	(CH) in kcal.	(CC) in kcal.
C ₃	114·5	77·9
C ₄	112·7	86·32
C ₅	107·5	101·3
C ₆	107·0	103·3
C ₁₀	106·5	104·2

Die Energie der (CC) wächst von C₃ bis zum C₆ in Übereinstimmung mit der Spannungsregel. Darüber hinaus ist bei C₁₀ noch ein geringer Zuwachs festzustellen, der allerdings in der Verbrennungswärme begründet ist. Überraschend ist dagegen, daß die (CH) beim gespanntesten Ring am größten ist und mit der Ringspannung abnimmt. Wir verweisen hier auf die Raman-spektrenanalyse der gespannten Ringe, die dem Sinne nach zu denselben Resultaten führt. Es sei schon hier bemerkt, daß auch die Auflösung der esocyclischen Ketone Ergebnisse liefert, die mit den Befunden der Ramanspektren im Einklang stehen⁵.

V.

Die Doppelbindung.

Die Betrachtungen an den Cykloalkanen können auf die Olefine übertragen werden. Dabei koordinieren wir der Doppelbindung nicht zwei, sondern nur ein Postulat je Kohlenstoffatom. Es gelten die Beziehungen:

$$2x_1 + x_2 = 4 \quad \text{und} \quad w : x_1 = x_2 : x_2.$$

Daraus folgen $x_1 = w/\eta$ und $x_2 = 4 - 2w/\eta$. Bei Verwendung von 340 kcal. für die V. W. des Äthylens ergibt sich die Gleichung:

$$(8 + 4w/\eta) \cdot A/2w = 525\cdot76 + 4A/w - 340 \quad (26)$$

und, für $w = 1$, $\eta = 0\cdot845$.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramaneffekt und organische Chemie, Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 171. — R. SKRABAL, Mh. Chem. **70** (1937) 420—424. — K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Mh. Chem. **70** (1937) 44—53. — K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282—285.

Der Reduktionsfaktor η ist konstitutiv und bietet die Möglichkeit, die verschiedenen Olefine miteinander zu vergleichen. Bevor jedoch eine solche Studie angestellt werden kann, muß die Verbrennungswärme der Verbindungen genau bekannt sein.

Für die unsymmetrischen Olefine ergeben sich kompliziertere Ausdrücke; so ist z. B. die Summe der Bindungspostulate im Propylen, Σ , die ja bei Multiplikation mit $A/2w$ gleich der Bildungswärme wird, für $w=1$:

$$\Sigma = 2 + 7\eta + 7\eta\lambda + 2\lambda/\eta + 5/\eta\lambda - 5/\lambda \quad \text{und} \quad \lambda^{w=1} = \frac{4\eta+5}{7\eta+2}.$$

In solchen Fällen kann η durch Tetonieren ermittelt werden. Für Äthylen findet man $(\text{CH})=116$ und $(\text{CC})=146.5$ kcal. Das in die Bindung nicht eingehende Restpostulat je C ist 0.253.

VI.

Dreifache Bindung.

Aus der Formel und der V. W. — 309.16 — des Acetylens folgen:

Postulat an H, $x_1 = w/\eta$; Postulat an C, $x_2 = 4 - w/\eta$;

$$\eta^{w=1} = 0.801.$$

Daraus rechnen sich bei $w=1$ die Bindungsenergien $(\text{CH})=119.4$ und $(\text{CC})=234.5$ kcal. Freie Postulate je C: 0.548.

Somit ergibt sich eine Steigerung der Bindungsenergie in der CH-Bindung von $-\text{CH}$ über $=\text{CH}$ nach $\equiv\text{CH}$; diese Verhältnisse, konnten auch durch die Ultrarotspektroskopie festgestellt werden ⁶.

VII.

Doppelbindungsregel.

Experimentell wurde festgestellt, daß die einer Doppelbindung zunächst stehende (CC)-Bindung eine Verstärkung, die nächstnächste dagegen eine Abschwächung erfährt; dieser Einfluß pflanzt sich dann innerhalb der Kette alternierend und abklingend fort. Betrachten wir ein Decylen mit symmetrisch angeordneter Äthylenbindung und bezeichnen ihre Kohlenstoffatome mit dem Index 1, dann ist (C_1C_2) sehr fest, (C_2C_3) sehr schwach, (C_3C_4) fest und (C_4C_5) schwach. Diese Gesetzmäßigkeit, die als Doppel-

⁶ R. МЕККЕ, Ultrarotphotographie und spektroskopische Konstitutionsbestimmungen, Z. angew. Ch. 48 (1935) 320.

bindungsregel von O. SCHMIDT bezeichnet wird, ist sehr allgemeiner Natur und vermag zahlreiche Spaltungsvorgänge und Monomerisationen (freie Radikale) zu beschreiben.

Die vollständige Analyse eines Olefins im Sinne des dargelegten Systems zeigt dieselben Bindungsverhältnisse auf. Überdies läßt sie noch erkennen, daß die (CH)-Bindungen ähnliche Schwankungen mitmachen, die allerdings nicht abklingen: am C_1 ist der Wasserstoff fest, am C_2 schwach, am C_3 wieder fest, am C_4 wieder schwach usf. gebunden.

In einem konjugierten System wird die Bindung zwischen den beiden Doppelbindungen besonders fest. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Cyklopentadien sind schwach gebunden.

Es ist von Interesse, auf die Ergebnisse der spektroskopischen Konstitutionsbestimmung an Kohlenwasserstoffen näher einzugehen. R. MECKE hat durch seine Untersuchungen an Acetylenen, Olefinen und Paraffinen festgestellt, daß Sättigung am Kohlenstoff von einer Bindungslockerung der (CH)-Bindung begleitet ist ⁶. Es fand sich folgende Reihe von Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen, geordnet nach fallenden Festigkeiten, denen wir die zugehörigen Postulatbeträge und Bindungsenergien beifügen:

Bindung	Bind. Postulatsumme ($w=1$)	Bindungsenergie= Bind.-Postulats. $\times A/2$
\equiv CH (Vinylacetylen)	2'55	135
\equiv CH (Diacetylen)	2'56	136
\equiv CH (Acetylen)	2'25	119
$=$ CH (Vinylacetylen)	2'19 (Durchschnitt)	117
$=$ CH (Butadien)	2'19 (Durchschnitt)	117
$=$ CH (Propylen)	2'17 (Durchschnitt)	116
$=$ CH (Äthylen)	2'17	116
$=$ CH (Butylen)	2'17	116
— CH (Äthan)	2	107'6 (ber. nach Gl. 24)
— CH (Propan)	2	107'1 (ber. nach Gl. 24)
— CH (Butan)	2	106'8 (ber. nach Gl. 24)
— CH (Propylen)	1'90	101
— CH (Butylen)	1'85	98

Die Bindungspostulatsummen sind so berechnet, daß für den Reduktionsfaktor der Dreifachbindung 0'8, für jenen der Doppelbindung 0'85 genommen wurden; da die Reduktionsfaktoren von Verbindung zu Verbindung wechselnde Werte annehmen, könnte eine bessere Übereinstimmung erst nach Ermittlung der einzelnen η erreicht werden.

Die Zahlen mit der Bemerkung „Durchschnitt“ bedeuten die arithmetische Mitte der beiden =CH in den betreffenden asymmetrischen Molekülen.

Nach R. MECKE setzen sich drei Gruppen deutlich ab: ≡CH, =CH und —CH. Wenn man von der Störung beim Acetylen absieht, geben die Bindungspostulatsummen diese drei Arten von Kohlenstoff-Wasserstoffbindung gut wieder. Bemerkenswert ist, daß auch die Bindungslockerung der —CH im Propylen und Butylen ihren Ausdruck in der Postulatsumme findet.

VIII.

Aromatische Verbindungen.

Das Benzol kann als Dreielektronensystem mit *sechs gleichen* (CC)-Bindungen aufgefaßt werden, die sich von der einfachen, wie auch von der doppelten Bindung unterscheiden. Bezeichnen wir die Ringkohlenstoffe mit C_x, C_y usf., die Postulate an den Wasserstoff mit x_1, y_1 usf., diejenigen je einer Ringbindung abwechselnd mit $(x_2, y_2), (y_3, z_3), (z_2, v_2)$ usf., dann gelten die Beziehungen:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 4 \quad w : x_1 = y_2 \eta : x_2 = t_3 \eta : x_3 \quad (27)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 4 \quad w : y_1 = x_2 \eta : y_2 = z_3 \eta : y_3 \quad (27 a)$$

$$z_1 + z_2 + z_3 = 4 \quad w : z_1 = y_3 \eta : z_2 = v_2 \eta : z_3 \quad (27 b)$$

usf. usf.

Wir erhalten nach Auflösung der Gleichungen: $x_1 = w/\eta$ und

$$x_1 = y_1 = z_1 = v_1 = u_1 = t_1, \quad x_2 = y_2 = z_2 = v_2 = u_2 = t_2,$$

$$x_3 = y_3 = z_3 = v_3 = u_3 = t_3.$$

Da das Benzol als vollkommen symmetrisch angenommen wird, kann $x_2 = x_3$ gesetzt werden. Das Postulat eines Kohlenstoffs in der (CC) ist dann $(4 - w/\eta) \cdot 1/2$.

Die Gleichheit der (CH) und (CC) ändert sich, sobald Substitution stattfindet.

In der Fig. 1 sind die Indices der Kohlenstoffatome des Toluols x, y, z, v und a angegeben; ihre Postulate werden mit x_1, x_2 , usf. bezeichnet, wobei hier und auch später das Postulat an den Wasserstoff stets den Index 1 trägt. Ferner hat es sich

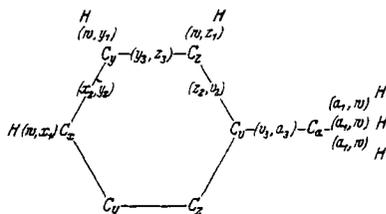


Fig. 1.

als praktisch erwiesen, die einer Bindung zugeordneten Postulate mit denselben Indices zu bezeichnen.

Die Auflösung des Toluols ergibt:

$$x_1 = w\lambda/\eta = z_1, \quad y_1 = w/\eta\lambda, \quad v_3 = (4 - 3w\eta\lambda)/\eta\lambda,$$

$$a_1 = w\eta\lambda, \quad a_3 = 4 - 3w\eta\lambda \quad \lambda = \frac{2 + 12\eta + 4w}{3w + 3w\eta + 12\eta}.$$

Demnach ist im Toluol die p-(CH) gleich der o-(CH). Die den einzelnen Ringbindungen zugeordneten Postulatsummen weisen jedoch Unterschiede auf.

Setzen wir die Summen der Bindungspostulate im Benzol in Beziehung zur Bildungswärme (V. W. = 785.4 kcal.), so folgt: $(6w/\eta + 24\eta) \cdot A/2w = 94.38.6 + 33.75.6 + 303 + 12A/w - 785.4$. (28)

Für $w=1$ ist $\eta=0.966$.

Toluol (V. W. = 943.2 kcal.) liefert $\eta=0.955$.

Bei $w=1$ ist das Postulat des Ringkohlenstoffs an den Wasserstoff im Benzol größer als 1, daher muß die (CH) im Benzol eine größere Bildungswärme haben als die (CH) in den Alkanen. Im Toluol ist die aliphatische (CH) nicht bloß schwächer als die o-(CH) und m-(CH), sondern selbst als A. Endlich sind o-(CH) und p-(CH) größer als m-(CH). Die (CC) sind sämtlich verschieden: $C_yC_z > C_xC_y > C_xC_v > C_vC_a$.

Biphenyl (V. W. = 1508.26 kcal.), $\eta=0.964$

Dibenzyl (V. W. = 1822.3 kcal.), $\eta=0.964$.

Der Reduktionsfaktor der aromatischen Ringbindungen scheint demnach ziemlich konstant zu sein.

IX.

Freie Radikale.

Besondere Berücksichtigung verdienen die freien Radikale. Im Sinne der Doppelbindungsregel schwächen die ungesättigten

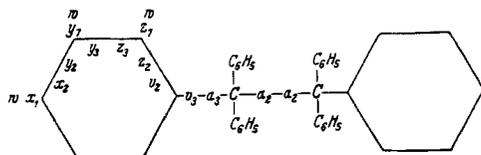


Fig. 2.

relative Angaben über die Neigung zur Dissoziation solcher arylierter Äthane machen.

Systeme der Phenyle die Bindung zwischen den Äthankohlenstoffen so weit, daß Monomerisation eintritt. Auf Grund der Kettenanalyse können wir

Die Verhältnisse sind leicht zu überblicken, da die Verbindungen symmetrisch sind. Die Auflösung liefert für Hexaphenyläthan:

$$\begin{aligned}x_1 &= z_1 = w/\eta^2, & y_1 &= w, \\v_3 &= 3w/\eta + 12 - 2w - 12\eta = a_3, \\a_2 &= 36\eta - 32 + 6w - 9w/\eta.\end{aligned}$$

Hier interessiert uns vor allem die (CC)-Bindung mit der Postulatsumme $2a_2$.

Sind nun $w=1$ und $\eta=1$, ist a_2 ebenfalls $=1$; fällt jedoch η nur um ein Geringes unter die Einheit, so wird a_2 sehr klein, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt:

$$\begin{aligned}w=1, \eta=0.99, a_2=0.55 & \text{ Kalorienwert der entspr. (CC) } 58.7 \\ \eta=0.98, a_2=0.10 & \text{ Kalorienwert der entspr. (CC) } 10.7.\end{aligned}$$

Es resultiert somit ein durchaus möglicher Betrag für die Bindungsenergie zwischen den zwei Äthankohlenstoffen.

Substitution in den Benzolringen kann bekanntlich die Monomerisierbarkeit stark beeinflussen. So fand man, daß p-Substitution durch Phenyle besonders wirksam ist. Die Auflösung der Äthane ergibt ($w=1$):

$$\begin{aligned}[(C_6H_5 \cdot C_6H_4) (C_6H_5)_2 C-]_2 & a_2 = 38\eta + 12\eta^2 - 26 - 20/\eta - 3/\eta^2 \\ [(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 (C_6H_5) C-]_2 & a_2 = 40\eta + 24\eta^2 - 26 - 31/\eta - 6/\eta^2 \\ [(C_6H_6 \cdot C_6H_4)_3 C-]_2 & a_2 = 42\eta + 36\eta^2 - 26 - 42/\eta - 9/\eta^2.\end{aligned}$$

Man sieht, daß für ein bestimmtes η , das kleiner ist als die Einheit, die Postulate der Mittelbindung immer kleiner werden.

Wir wollen diesen Ausdrücken selbstverständlich keine absolute Bedeutung beimessen, halten sie aber für geeignet, die relative Dissoziationsfähigkeit der Verbindungen abzuschätzen.

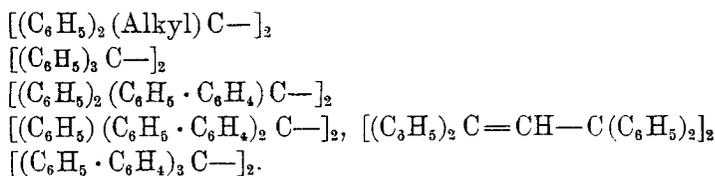
Das 1,1, 3,3-Tetraphenylallyl ist zu etwa 20% assoziiert und steht somit dem Phenyl-dibiphenylmethyl nahe; sein Postulat am Äthankohlenstoff an den Äthankohlenstoff ist ($w=1$):

$$a_2 = 32\eta + 24\eta^2 - 19 - 30/\eta - 6/\eta^2.$$

Tetraphenyl-diäthyl-äthan, $(C_6H_5)_2(C_2H_5)C-C(C_2H_5)(C_6H_5)_2$ und Tetraphenyl-ditrimethylmethyl-äthan, $(C_6H_5)_2(C_4H_9)C-C(C_4H_9)(C_6H_5)_2$, zeigen geringere Neigung zur Dissoziation als Hexaphenyl-äthan:

$$a_2 = 24\eta - 17 - 6/\eta.$$

Die Theorie fordert im Einklang mit der Erfahrung zunehmende Dissoziationsfähigkeit in folgender Reihe:



Im Pentaphenyläthyl betragen bei $w=1$ und $\eta=0.98$ die Postulate für die Bindung zwischen den beiden zentralen Kohlenstoffen 0.64 bzw. 0.65, was etwa 68 kcal. entsprechen würde. Dissoziation dieses Radikals in Triphenylmethyl und Tetraphenyläthyl ist somit nicht zu erwarten, ein Umstand, der wenigstens, eine Seite des Problems um die vieldiskutierte Verbindung dem Verständnis näher bringt.

Das Hexabenzoyl-äthan kann zur Radikalbildung nicht befähigt sein:

$$[(C_6H_5 \cdot CO)_3C-]_2 \quad a_2 = 22 + 3(0) + 9/\eta - 36\eta^{-1}.$$

Monomerisierung findet auch tatsächlich nicht statt.

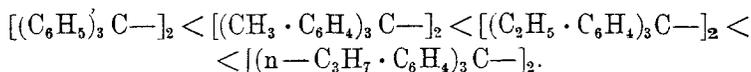
Vollkommen verständlich ist auch die Beständigkeit des Tetraphenylmethans; die Postulate der Bindungen zwischen den Phenylradikalen und dem zentralen Kohlenstoff sind $1/\eta\lambda$ und 1, wobei λ nahe gleich 1 ist:

$$\lambda = \frac{12\eta + 2w + 1}{12\eta + 3w}.$$

Jede der einzelnen Bindungen ist somit von der Größenordnung einer normalen (CC)-Bindung.

Orientierende Rechnungen gestatten den Schluß, daß sich auch die Verhältnisse an den sauerstoffhaltigen arylierten Äthanen gut beschreiben lassen werden.

Nach der Theorie muß folgende Verbindungsreihe zunehmende Befähigung zur Radikalbildung aufweisen (Alkyle sind p-ständig):



Die Monomerisierbarkeit nimmt mit der Kettenlänge zu.

¹ Hier ist für (O)-Postulatsumme des Sauerstoffs 1.87 zu setzen. Hierüber soll später berichtet werden.

m-ständige Alkyle verhalten sich überraschenderweise ganz anders: Äthyl und Butyl sollen keinerlei Einfluß ausüben. Methyl ist wirkungslos, wenn $w=1$ ist; bei $w>1$ fördert es die Radikalbildung, bei $w<1$ hemmt es dieselbe.

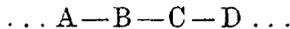
Die relative Zerfallstendenz der arylierten Äthane ließe sich durch den Reduktionsfaktor darstellen, dem a_2 (das Postulat am Äthan-C in der Mittelbindung)=0 entspricht. Man findet für $w=1$:

Verbindung	Reduktionsfaktor für $a_2=0$ $\gamma^{a_2=0}$
$[(C_6H_5)_2(C_2H_5)C-]_2$	0'967
$[(C_6H_5)_3C-]_2, [(m-C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3C-]_2,$	0'978
$[(m-CH_3 \cdot C_6H_4)_3C-]_2$	0'978
$[(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_3C-]_2$	0'984
$[(m-CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4)_3C-]_2$	0'985
$[(p-C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3C-]_2$	0'987
$[(p-C_6H_5 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)_2C-]_2$	0'989
$[(p-C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3C-]_2$	0'989
$[(C_6H_5)_2C=CH-(C_6H_5)_2C-]_2$	0'992
$[(p-C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2(C_6H_5)C-]_2$	0'992
$[(p-C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C-]_2$	0'994
$[(p-CH_3-(CH_2)_7-C_6H_4)_3C-]_2$	0'994

Die Zerfallstendenz nimmt mit fallenden Werten für $\gamma^{a_2=0}$ ab.

Die CRIEGEEsche Regel.

R. CRIEGEE hat nachgewiesen, daß sich Diradikale der Form



im Augenblick ihrer Entstehung durch Bildung von $A=B$ und $C=D$ stabilisieren⁸. So führt z. B. Halogenentzug aus 1, 4-Dijodbutan nur zu Äthylen⁹. Dem Reaktionsmechanismus kommt große Allgemeinheit zu.

Der Zerfall solcher Viererketten fordert äußerst geschwächte Bindung zwischen B und C. Betrachten wir das Radikal $\dots \overset{1}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2} \dots$ im Sinne unserer Ausführungen,

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 665—668.

⁹ C. R. Acad. Sci. Paris 132 (1901) 789.

dann sind die Postulate am ersten C-Atom w , w , und x_2 , am zweiten w , w , x_2 und y_3 :

$$\begin{array}{ccc} w & w & \\ w C x_2 x_2 C y_3 & y_3 C x_2 x_2 C w & x_2 = 4 - 2w \\ w & w & y_3 = 4 - 2w - x_2 = 0. \end{array}$$

Somit muß die Bindung (C_2C_3), der die Postulatsumme $2y_3$ zugeordnet ist, außerordentlich schwach sein.

X.

Die Hydrierwärmen der Olefine.

Die Sättigung einer Doppelbindung mit Wasserstoff erzeugt eine positive Wärmetönung, die der Größenordnung nach als konstant angesehen werden darf, im übrigen aber von Olefin zu Olefin stark schwankt. Die Ursache dazu kann nur in der Natur der Doppelbindungen liegen, deren Sättigungsgrad eben verschieden sein muß. Aus den Messungen von KISTIAKOWSKY¹⁰ resultiert mit voller Deutlichkeit, daß Substitution durch Alkyle die Wärmetönung, die bei der Hydrierung des Äthylens auftritt, stufenweise erniedrigt. Der Unterschied zwischen den Wärmeausbeuten bei der Sättigung des Äthylens und des Tetramethyläthylens macht z. B. etwa 6 kcal. aus.

Die Spannung einer Olefinbindung läßt sich durch den Reduktionsfaktor darstellen, während die Hydrierwärme von der Größe der in die Doppelbindung nicht eingehenden Postulatbeträge abhängig ist. Gäbe es keinerlei Spannung, dann wäre die Bildungswärme eines Äthylens gegeben durch den Ausdruck:

$$\text{Summe aller Bindungsenergien} = \frac{(4n + 2nw)A}{2w}. \quad (29)$$

Da jedoch die Sättigung in der Doppelbindung nicht vollständig ist, gilt:

$$\text{Summe aller Bindungsenergien} = \frac{(4n + 2nw - d)A}{2w} \quad (30)$$

wobei d den in die Doppelbindung nicht eingehenden Postulatbetrag bedeutet. Dieser ist vom Reduktionsfaktor, von der Zahl, der Art und der Stellung der Substituenten abhängig. Sind x_2 und y_2 die der Doppelbindung zugeordneten Postulate, dann ist

$$d = x_2 - x_2\eta + y_2 - y_2\eta.$$

¹⁰ G. B. KISTIAKOWSKY u. a., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 65—75; 57 (1935) 876—882; 58 (1936) 137—145.

Für symmetrische Olefine, deren Verhältnisse sich leichter überblicken lassen, ergeben sich folgende Ausdrücke ($w=1$):

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 & \quad d_1 = 2(6 - 4\eta - 2/\eta) \\ \text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3 & \quad d_2 = 2(12 - 7\eta - 5/\eta) \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 & \quad d_3 = 2(18 - 10\eta - 8/\eta). \end{aligned}$$

Man sieht, daß für ein bestimmtes η die Ausdrücke immer kleiner werden: Substitution verringert die freien Postulatbeträge an den Doppelbindungen, erhöht somit ihre Sättigung.

Folgende Tabelle zeigt für einige Olefine die von KISTIAKOWSKY gemessenen Hydrierwärmen, die in die Olefinbindung nicht eingehenden Postulatbeträge d , und diejenigen Teile der Hydrierwärmen D , die der Natur der Doppelbindung entsprechen:

Olefin	Hydrierwärme bei 83° kcal.	d für 25°	$D = dA/2$ kcal.
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	32'82	0'513	27'27
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	30'341	0'466	24'79
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	30'115	0'462	24'56
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_3$	28'954	0'440	23'40
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ Sdp. 3'73°	28'57	0'433	23'02
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$	28'491	0'432	22'94
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	28'389	0'430	22'84
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}](\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$	27'997	0'422	22'45
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ Sdp. 0'96°	27'621	0'415	23'02
$(\text{CH}_7)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$	26'920	0'402	21'37
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	26'633	0'397	21'08

D und d wurden aus der Hydrierwärme erhalten, indem die Verbrennungswärme des Systems Olefin+ H_2 gleichgesetzt wurde der Verbrennungswärme des zugehörigen Alkans+Hydrierwärme. Die Verbrennungswärmen sind gleich den Summen der Verbrennungswärmen der die Verbindung aufbauenden freien Atome vermindert um die Bildungswärmen. Diese letzteren sind durch die Ausdrücke gegeben:

$$\frac{4n + (2n+2)w}{2w} \cdot A \text{ für das Alkan und } \frac{4n+2mw-d}{2w} \cdot A \text{ für das Olefin.}$$

Daraus folgt die Beziehung:

$$D = \frac{dA}{2w} = \text{Hydrierwärme} + 101 - A = \text{Hydrierwärme} - 5'3 \text{ kcal.} \quad (31)$$

Die Verbindungen mit endständiger Doppelbindung zeigen fast durchwegs geringere Sättigung als solche mit der Doppelbindung im Innern der Kette: Sie sind somit labiler und können daher eine Umlagerung im Sinne einer Wanderung der Doppel-

bindung ins Molekülinnere erleiden. Solche Veränderungen lassen sich im Rahmen der Ausführungen leicht beschreiben. Bei Anwendung des gleichen Reduktionsfaktors findet man für ein Olefin mit endständiger Olefinbindung immer die größeren freien Postulatbeträge.

Damit im Zusammenhang steht wohl auch der experimentelle Befund, daß Äthylene der Form $RR'C=CH_2$ rascher reagieren als solche der Form $RR'C=CR''R'''$.

Diolfine.

Auflösung des Diolfins $\overset{x}{CH_2}=\overset{y}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$ liefert

folgende Postulate an den Kohlenstoffen:

$$\begin{array}{lll} x_1 = w/\eta^2 & x_2 = 4 - 2w/\eta^2 & \\ y_1 = w & y_2 = x_2\eta = 4\eta - 2w/\eta & y_3 = 4 - w - 4\eta + 2w/\eta \end{array}$$

Vergleicht man x_2 und y_2 , so ist es klar, daß die beiden Endkohlenstoffe größere Postulatrestbeträge aufweisen als die beiden Mittelatome: $x_2 - x_2\eta > y_2 - y_2\eta$. Die Stellen 1 und 4 sind somit reaktiver als 2 und 3.

Die Verbrennungswärmen der konjugierten Verbindungen sind kleiner als die ihrer Isomeren. Im Sinne unserer Theorie kann die Ursache sowohl in der Struktur als auch in der Verschiedenheit der Reduktionsfaktoren begründet sein. KISTIAKOWSKY¹¹ hat die Hydrierwärmen einiger Diolfine gemessen und folgende positive Wärmetönungen für deren Übergang in Alkane gefunden:

Butadien → Butan	57'067 kcal. (bei 83° C)
1, 4-Pentadien → Pentan	60'79 "
1, 5-Hexadien → Hexan	60'52 "
Allen → Propan	71'28 "

Es überrascht die hohe Hydrierwärme des Allens. Hier sind jedenfalls strukturelle Einflüsse zu suchen. Führen wir die Rechnung an Butadien, Hexadien und Allen mit demselben Reduktionsfaktor — 0'85 — durch, dann erhalten wir der Reihe nach 0'676, 0'676 und 1'151 als die in den Molekülen nicht engagierten Postulatbeträge. Verwenden wir die Hydrierwärmen,

¹¹ KISTIAKOWSKY u. a., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 2397—2398.

so errechnen sich für 25° und konst. Volum 0'847, 0'912 und 1,116 freie Postulateinheiten. Die Ausdrücke für diese Größen sind:

$$12 - 4/\eta^2 - 8\eta^2 \text{ für Butadien }^{12} \text{ und 1,5-Hexadien,}$$

$$\frac{8\eta + 4 - 12\eta^2}{1 + \eta} \text{ für Allen.}$$

Schlußwort.

Im Sinne der vorausgehenden Ausführungen lassen sich die Bildungswärmen der Paraffine darstellen durch den Ausdruck:

$$[4n + w(2n + 2)]A/2w = \text{Summe aller Bindungen;}$$

n bedeutet die Zahl der Kohlenstoffatome des Alkans. Die Bildungswärmen wie auch die Verbrennungswärmen der Alkane sind additiv.

Die Verbrennungswärmen der Cykloalkane ($n < 6$) und der Olefine sind nur in erster Näherung additiv. Die Bildungswärmen sind hier:

$$[4n + 2nw - d]A/2w = \text{Summe aller Bindungen.}$$

d bedeutet den in die Doppelbindung nicht eingehenden Postulatbetrag. Dieser ist abhängig 1. von der Ring- oder Doppelbindungsspannung, deren Maß der Reduktionsfaktor ist, 2. von der Struktur der Verbindung. Beide Komponenten sind konstitutiver Natur.

Für die Diolefine und Alkine gilt analog:

$$[4n + w(2n - 2) - d]A/2w = \text{Summe aller Bindungen.}$$

Wir glauben, daß die sinngemäße Anwendung dieser Theorie manche empirische Regel in der Chemie der ungesättigten Verbindungen dem Verständnis näher bringen wird, worüber wir in Bälde zu berichten hoffen.

Die Ausdehnung des geschilderten Prinzips auf sauerstoff-, stickstoff- und halogenhaltige organische Moleküle bildet den Gegenstand unserer weitem Bemühungen.

¹² η läßt sich nicht immer ansrechnen; es ist manchmal eine komplexe Zahl.