

## Induktionseffekt oder Elektronenzug\*.

Versuch einer neuen Deutung der alternierenden Polaritäten innerhalb der Kohlenstoffketten<sup>1</sup>.

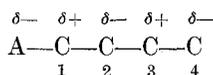
Von  
**M. Rebek.**

Aus dem Institut für Papier-, Zellstoff- und Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 31. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

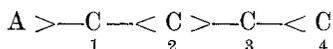
In neuerer Zeit wurde die Deutung der organischen Phänomenologie durch einige Effekte versucht, deren physikalischer Sinn sich aus der elektronischen Auffassung der organischen Bindung mehr oder weniger leicht erkennen ließ. Unter diesen Effekten nehmen der *Induktionseffekt* und der *Elektronenzug* insoferne eine besondere Stellung ein, als sie zwei ganz verschieden geartete Mechanismen darstellen, und man sich entweder für den einen oder für den anderen entscheiden zu müssen glaubt.

Der Induktionseffekt<sup>2</sup> stellt sich dar als eine Beeinflussung einer C-Kette durch ein Schlüsselatom in dem Sinne, daß stabilere Oktette mit unstabileren abwechseln, was zu dem Schema führt:



A = Schlüsselatom

oder auch:



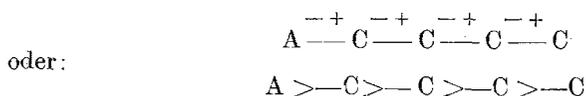
Die Dublette der einzelnen Oktette sind den Atomen 2 und 4 in höherem Maße anteilig als den Atomen 1 und 3.

\* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Der hier verwendete Rechenmechanismus findet sich in anderer Verbindung detailliert wiedergegeben in den Mh. Chem. **73**, 57—81 (1940).

<sup>2</sup> W. O. Kermack und R. Robinson, J. chem. Soc. London **121**, 431 (1922).

Der Elektronenzug<sup>3</sup> beschreibt den Einfluß des Schlüsselatoms auf die Kettenglieder so, daß die Bindung des Schlüsselatoms mit dem Kohlenstoff durch eine Verschiebung des Dubletts zum ersteren hin charakterisiert ist, wobei die Bindung des ersten C-Atoms mit dem zweiten eine gleichsinnige Polarisation erfahren soll, was wieder folgendermaßen versinnbildlicht werden kann:



Somit ergeben sich im ersteren Falle „Atompolaritäten“, im zweiten „Bindungspolaritäten“.

Die Auswirkungen der beiden Effekte auf die Kette sind in ihrer bisherigen Anwendung nicht gleich: sie decken sich aber bezüglich der Verhältnisse in den CH-Bindungen am zweiten, vierten usw. Kohlenstoffatom.

Fast schien es, als sollte die Entscheidung, ob der Induktionseffekt oder der Elektronenzug das geeignetere Werkzeug darstelle, zugunsten des ersteren fallen<sup>4</sup>. Doch sind in letzter Zeit kritische Äußerungen bezüglich seiner Anwendung veröffentlicht worden. Das experimentelle Material spricht keineswegs eindeutig für den Induktionseffekt, und es fällt angesichts der Mächtigkeit des organischen Erfahrungsgutes wirklich schwer, zu seiner Beschreibung einen Effekt mit einer verhältnismäßig schmalen experimentellen Basis zu empfehlen.

Zudem ist die im Sinne des Effektes notwendige abwechselnde Stabilisierung und Destabilisierung der Oktette nicht ohne weiteres verständlich, was einen großen Nachteil des Induktionseffektes gegenüber dem Elektronenzug bedeutet.

Man wird hier mit Recht einwenden, daß alternierende Polaritäten in Ketten und Ringen (Benzol!) in vielen Fällen als eine experimentell gut begründete Tatsache angesehen werden müßten. Es läßt sich aber zeigen, daß Alternieren auch mit Hilfe des physikalisch viel leichter verständlichen Elektronenzuges sichtbar gemacht werden kann.

Dies darzulegen, soll Zweck der vorliegenden Abhandlung sein.

Wir wollen damit beginnen, daß wir dem Einfluß der Bindungspartner auf eine C-Kette eine quantitative Fassung zu geben versuchen.

Wird der Bindungsstrich im Sinne der elektronischen Deutung der Bindung als ein Dublett, das beiden Kernen anteilig ist, verstanden, dann sind im Falle vollständiger Symmetrie (rein homöopolare Beziehung) die Anteiligkeiten in bezug auf beide Kerne einander gleich. Handelt

<sup>3</sup> R. Robinson, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Stuttgart, Sammlung Enke, N. F. Heft 14, S. 34. 1932.

<sup>4</sup> B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Bd. I, S. 206 ff. 1948.

es sich um die Bindung des C-Atoms mit einem Schlüsselatom, dann ist diese Symmetrie gestört und die Anteiligkeit in bezug auf den einen Kern größer als in bezug auf den anderen.

Ist nun ein Schlüsselatom ausgesprochen elektronenaffin, so folgt, daß die Anteiligkeit des Dubletts in bezug auf das C-Atom entsprechend klein sein wird: der in der Hauptsache homöopolare Bindung ist dann eine polare Komponente überlagert.

Hier soll nur der Fall homöopolar gedachter Beziehung erörtert werden.

Das Prinzip des Elektronenzuges verlangt vom C-Atom in der Kohlenstoffkette eine gewisse Plastizität hinsichtlich der Verteilung seiner Anteiligkeiten: der Zug bewirkt, daß einer großen Anteiligkeit des Dubletts in bezug auf den Kohlenstoff in einer seiner Bindungen entsprechende kleinere Anteiligkeiten der Dublette in den anderen drei Bindungen gegenüberstehen.

Wir wollen nun diesen Anteiligkeiten der Dublette einen zahlenmäßigen Ausdruck geben. Der physikalische Sinn einer Anteiligkeit wäre die Ladungsdichte. Unsere Anteiligkeitsmaßzahlen sind jedoch dimensionslose Größen, die lediglich Relationen zwischen den Ladungsdichten wiedergeben sollen, wobei als Bezugsgröße die Anteiligkeit des Dubletts in der  $H_2$ -Bindung in bezug auf einen Kern angenommen werden soll.

Somit sind jeder Bindung zwei Charakteristiken zugeordnet, von denen jede das Maß (in der formellen Ableitung eventuell eine unbenannte Zahl) für die relative Anteiligkeit des Bindungsdubletts bezüglich des einen der beiden Kerne bedeutet.

Diese Maßzahlen sollen der Kürze und Prägnanz wegen einen besonderen Namen erhalten: sie werden als *Postulate* bezeichnet<sup>5</sup>.

Handelt es sich um homöopolar gedachte Beziehungen zwischen den Substituenten und einem C-Atom, so kann im Sinne des Elektronenzuges angenommen werden, daß sich die Anteiligkeiten der Substituenten und jene des C-Atoms in den Bindungen einander anzugleichen suchen. Ein C-Atom sei mit den Substituenten  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  verbunden, denen die Anteiligkeiten im Sinne der Postulate  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und  $a_4$  zukommen. Diesen entsprechen auf Seite des Kohlenstoffs in den einzelnen Bindungen die Postulate  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  und  $x_4$ . Die einfachste Beziehung zwischen diesen Größen, die sich, den Forderungen des Elektronenzuges gemäß, anzugleichen suchen, ist eine lineare:

$$a_1 : a_2 : a_3 : a_4 = x_1 : x_2 : x_3 : x_4.$$

Das Gleichgewicht, das sich einstellt, ist eine Funktion der Postulate der Substituenten und einer Größe, die das C-Atom in dieser Verbindung charakterisiert und in Beziehung zur begrenzten Fähigkeit des Kohlenstoff-

<sup>5</sup> M. Rebek, *Mh. Chem.* **73**, 57 (1940).

atoms steht, sich die Bindungsdublette zu koordinieren. Einen Ausdruck dafür sehen wir in der Summe aller Postulate an einem C-Atom, seiner Atompostulatsumme, die innerhalb einer Verbindungsklasse in erster Näherung als konstant angesehen werden kann.

So ergibt sich die Bilanzgleichung:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C \quad (C = \text{Postulatsumme des C-Atoms}).$$

Die Postulate am C-Atom ergeben

$$x_1 = a_1 \lambda, \quad x_2 = a_2 \lambda, \quad x_3 = a_3 \lambda, \quad x_4 = a_4 \lambda.$$

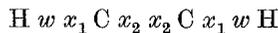
Der Proportionalitätsfaktor  $\lambda$  ist hier  $= C/(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$ .

Über die Größe der Postulatsumme des C-Atoms kann man sich auf Grund der Analyse der molaren Bildungswärmen eine Vorstellung machen. Für die hier anzustellenden Betrachtungen soll sie eine unbenannte Zahl bleiben.

Einen Hinweis auf die Konstanz einer solchen Atomcharakteristik sehe ich z. B. in dem Umstande, daß sich die Verbrennungswärmen des Diamants und des Graphits kaum unterscheiden, obwohl die Strukturen beider Stoffe denkbar verschieden sind.

In einer Verbindung vom Typus  $C(A_1 A_2 A_3 A_4)$  wird  $\lambda = 1$ , wenn alle Substituenten untereinander gleich und gleich dem vierten Teil der Postulatsumme des C-Atoms sind. Für Methan ist, bei  $w = \text{Postulat des Wasserstoffs in der CH-Bindung}$ ,  $\lambda = C/4 w$ , und  $x = w \lambda$ .

Folgerichtig finden wir für das symmetrische Äthan im Sinne des Schemas



die Beziehung

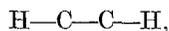
$$w : x_2 = x_1 : x_2$$

und weiter

$$x_1 = w, \quad x_2 = C - 3w.$$

(Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine CH-Bindung je C-Atom angedeutet.)

Für das symmetrische Äthan ist  $\lambda$  somit 1. Gleiches gilt für alle Verbindungen, deren Molekeln sich an einer Bindung in zwei gleiche Teile teilen lassen. Postulate und Gegenpostulate (ein Gegenpostulat ist das einem Postulat in einer Bindung zugeordnete Postulat des Bindungspartners) sind in allen Bindungen einander gleich. Wird durch den einfachen Strich eine symmetrische, unpolare Bindung gekennzeichnet (etwa im Gegensatz zu  $\delta + \delta -$  oder  $-\langle$ ), so ergibt sich für Äthan das Bild

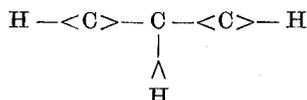


wobei aber CH- und CC-Bindung einander nicht gleich zu sein brauchen<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Die hier aufscheinende, vollkommen symmetrische CH-Bindung ist als Näherung zu betrachten. In Wirklichkeit ist das H-Atom in der Bindung

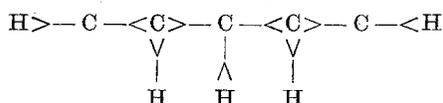


Bei  $w < C/4$  dagegen



Mit der Länge der Kette konvergiert  $\lambda$  gegen 1: die ungradzahligen Kohlenwasserstoffe gleichen sich — mit steigender C-Zahl der Kette — immer mehr den gradzahligen an. Darin mag auch einer der Gründe liegen, daß sich die ersten Glieder einer homologen Reihe von den höheren unterscheiden.

n-Pentan zeigt das folgende Bindungsschema (bei  $w > C/4$ ):



Im Benzolring stellen sich bei Substitution eines H-Atoms durch das Fremdatom A die Verhältnisse womöglich noch klarer heraus:

A = Fremdatom,  $a$  = Postulat des A,  $w$  = Postulat des H; X, Y, Z, V = Ringatome,  $x_i, y_i, z_i, v_i$  ihre Postulate.

Die Postulate an den Ringatomen sind:

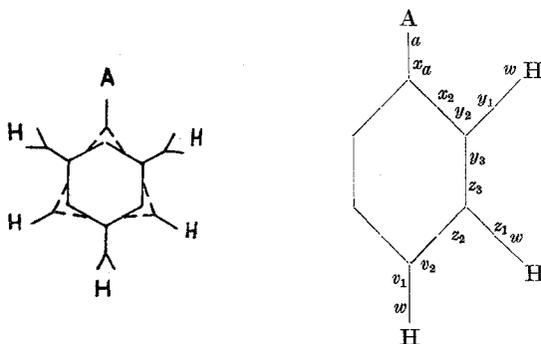
am X:  $x_a = a \lambda, x_2 = 1/2 (C - a \lambda)$ ;

am Y:  $y_1 = w/\lambda, y_2 = x_2/\lambda, y_3 = C - w/\lambda - x_2/\lambda$ ;

am Z:  $z_1 = w \lambda, z_3 = y_3 \lambda, z_2 = C - w \lambda - y_3 \lambda$ ;

am V:  $v_1 = w/\lambda, v_2 = 1/2 (C - w/\lambda)$ ;

$\lambda = (3C + 3w)/(3C + 2w + a)$ .



Ist  $\lambda > 1$ , dann ergeben sich in den CH-Bindungen der  $C_o$ -Atome kleinere Postulate am Kohlenstoff, in den CH-Bindungen der  $C_a$ -Atome größere Postulate am Kohlenstoff, in der CH-Bindung des  $C_v$  endlich wieder ein kleineres Postulat am Kohlenstoff. Wir gelangen zu einer Verteilung, wie sie durch das obenstehende Schema veranschaulicht wird.

Bei  $\lambda < 1$  ergeben sich umgekehrte Verhältnisse.

Ein Umstand sei noch besonders hervorgehoben: bei dieser Darstellung ergeben sich nirgends im Sinne des Induktionseffektes abwechselnd stabilisierte und destabilisierte Oktette.

Somit müssen alternierende Polaritäten ihre Deutung nicht unbedingt durch einen besonderen Induktionseffekt finden. Vielmehr wirkt sich die Anwendung des Prinzips des Elektronenzuges, wie sie eben dargelegt worden ist, so aus, daß sich, vor allem bei bestehender Unsymmetrie, ein Alternieren innerhalb der Ketten ergeben muß.