

Über den Einfluß induzierter Ladungen auf den Grundzustand des π -Elektronensystems α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen

Von
O. Polansky

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1956)

Mit Hilfe des LCAO-MO-Näherungsverfahrens wird die π -Elektronenverteilung für das konjugierte C=C—C=O-System berechnet. Dem Einfluß der durch Substituenten induzierten Ladungen trägt eine Variation der *Coulomb*-Integrale Rechnung. Der Einfluß auf die Resonanzintegrale wird vernachlässigt. Die erhaltenen Gesamt- π -Elektronenenergien, die Anregungsenergien, π -Elektronendichten, Bindungsindizes und freien Valenzen werden im Zusammenhang mit dem Einfluß verschiedener Substituenten auf diese Größen diskutiert. An Hand einiger Reaktionen *Grignardscher* Verbindungen mit α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen wird gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment gefunden.

I. Einführung

α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zeigen neben der („normalen“) 1,2-Addition an die Carbonylgruppe in wechselndem Maße auch 1,4-Addition an das konjugierte System C=C—C=O. Das Verhältnis der 1,4-Addition zur 1,2-Addition hängt dabei sowohl von der Konstitution der Carbonylverbindung als auch von der Natur der *Grignardschen* Verbindung ab. So fanden z. B. *E. R. Alexander* und *G. R. Coraor*¹ bei der Reaktion von

i-Propylmagnesiumbromid mit

Hexen-(2)-on-(4) 19,8% 1,2- und 80,2% 1,4-Addition,

Hexen-(3)-on-(2) 43,5% 1,2- und 56,5% 1,4-Addition;

¹ J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2771 (1953).

Äthylmagnesiumbromid mit

Hexen-(2)-on-(4) 32,3% 1,2- und 67,7% 1,4-Addition,

Hexen-(3)-on-(2) 56,9% 1,2- und 43,1% 1,4-Addition.

Äthylmagnesiumbromid gibt also mehr 1,2-Addition als i-Propylmagnesiumbromid; Hexen-(3)-on-(2) neigt mehr zu 1,2-Addition als Hexen-(2)-on-(4).

Sieht man vom Einfluß der *Grignardschen* Verbindung auf das Verhältnis der 1,2- zur 1,4-Addition ab, so bleiben noch zwei Faktoren wirksam, die der Carbonylverbindung zuzuschreiben sind, und zwar:

1. ein *sterischer* Faktor: Behinderung des Eintrittes des Substituenten an der Stelle 2 oder 4 durch Raumerfüllung an diesen Stellen;

2. ein *elektronischer* Faktor: Erleichterung oder Erschwerung des Eintrittes des Substituenten an der Stelle 2 oder 4 infolge verschiedener Verteilung der π -Elektronen im konjugierten C=C—C=O-System und der dadurch bedingten Änderung der Elektronendichten.

Was diesen letzteren Faktor betrifft, können Substituenten auf das π -Elektronensystem des Grundkörpers auf zwei verschiedene Weisen Einfluß nehmen:

1. Sie nehmen an der Mesomerie des Grundkörpers teil (*M-Effekt*), indem sie die Zahl der in Resonanz stehenden, zu einem Molekül-Orbital (MO) kombinierbaren π -Elektronen vermehren und damit die Mesomeriemöglichkeiten vergrößern. Derartige Einflüsse sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden.

2. Sie ziehen entweder die Elektronen an oder stoßen sie ab und induzieren dadurch an dem C-Atom, an das der betreffende Substituent gebunden ist, eine elektrische Ladung (*I-Effekt*).

Nach *Ingold*² werden die Substituenten, je nachdem, ob sie elektronegativer oder elektropositiver als Wasserstoff sind, das heißt, je nachdem, ob sie die Elektronen stärker anziehen bzw. abstoßen als dieser, als —I- bzw. +I-Substituenten bezeichnet. Bei dieser Einteilung wird die Elektronegativität des Substituenten auf die des H bezogen und so die Elektronegativität des substituierten Molekülrestes eliminiert. Das ist zweckmäßig, wenn nur die Veränderungen betrachtet werden sollen, die im Molekül hervorgerufen werden, wenn ein H durch einen bestimmten Substituenten ersetzt wird, verhindert aber die Aussage, ob der Substituent in dem betreffenden Molekül eine positive oder negative Ladung an dem Atom induziert, an das er gebunden ist. *Positive Ladungen werden nämlich nur jene Substituenten induzieren, die elektronegativer als der substituierte Molekülrest, negative Ladungen nur jene, die weniger elektronegativ als dieser sind.* In der Folge sollen die ersteren als I_{+Q} -, die letzteren als I_{-Q} -Substituenten bezeichnet werden.

² *K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 66. London: G. Bell. 1953.*

Eine scharfe Trennung zwischen I_{+Q} - und I_{-Q} -Substituenten gibt es nicht. Alle Substituenten können nur entsprechend ihrer Elektronegativität zu einer Reihe geordnet werden, in der auch der Rest des substituierten Moleküls steht. Substituenten, die elektronegativer als dieser sind, sind für diesen Molekülrest I_{+Q} -Substituenten, solche die weniger elektronegativ sind, I_{-Q} -Substituenten.

Die induzierende Wirkung des Substituenten läßt sich auf den Dipolcharakter seiner Bindung zu dem Molekülrest zurückführen. Der Bindungsdipol (in *Debye*-Einheiten) ist annähernd der Differenz der Elektronegativität der Liganden gleich³. Bei einem mittleren Abstand der Liganden von 1,30 bis 1,40 [Å] lassen sich die bei einem Bindungsdipol von $\mu = 1,5$ [D] — von etwa dieser Größe ist der Bindungsdipol der C—F-Bindung — die möglicherweise auftretenden Ladungen zu etwa 0,25 [Elementarladungen] abschätzen. Bei extrem kleinen Abständen oder großen Unterschieden in der Elektronegativität können sich diese Ladungen noch erhöhen. Um den Effekt der gedachten Substituenten auf das π -Elektronensystem zu erhöhen, wurden der Berechnung induzierte Ladungen von $\pm 0,55$ [Elementarladungen] zugrunde gelegt.

Da eine positive Ladung die Elektronegativität des Atoms erhöht, eine negative Ladung sie erniedrigt, werden sich Änderungen der π -Elektronenstruktur und der mit ihr zusammenhängenden Eigenschaften des konjugierten C=C—C=O-Systems ergeben. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß induzierter positiver und negativer Ladungen am Carbonyl-C (C_3) und am β -C (C_1) des konjugierten Systems auf dessen π -Elektronenstruktur untersucht. In Tabelle I sind die neun in Betracht kommenden Möglichkeiten zusammengestellt.

Tabelle I

Typus	Induzierte Ladung am		ω_1	ω_2
	C_1	C_3		
I	0	0	0	0
II	0	+ 0,55	0	+ 0,4
III	0	— 0,55	0	— 0,3
IV	+ 0,55	0	+ 0,4	0
V	+ 0,55	+ 0,55	+ 0,4	+ 0,4
VI	+ 0,55	— 0,55	+ 0,4	— 0,3
VII	— 0,55	0	— 0,3	0
VIII	— 0,55	+ 0,55	— 0,3	+ 0,4
IX	— 0,55	— 0,55	— 0,3	— 0,3

Typus I wird durch Acrolein repräsentiert. Die Typen IV und VII stellen Modelle für entsprechend β -substituierte Acroleine, die übrigen

³ C. A. Coulson, Valence, S. 238. Oxford: Clarendon Press. 1952. Dieses Buch wird später nur mit „C. A. Coulson, loc. cit.“ zitiert.

Modelle für entsprechend substituierte, nicht aldehydische, α,β -unge-sättigte Carbonylverbindungen (Ketone, Carbonsäurederivate u. ä.) dar.

II. Methode

Zur Behandlung der gestellten Aufgabe wurde die LCAO-MO- (= lineare Kombination von Atom-Orbitale zu Molekül-Orbitale) Näherung⁴ gewählt, die nur die π -Elektronen betrachtet.

Der LCAO-MO-Methode liegt der Gedanke zugrunde, daß die Wellen-funktion Φ_k der π -Elektronen im Molekül (= Molekül-Orbital = MO) eine lineare Kombination aller Wellenfunktionen φ_i dieser Elektronen in ihren Atomen i (= Atom-Orbital = AO) sei:

$$\Phi_k = \sum_i c_{ik} \varphi_i. \quad (1)$$

Die AO φ_i werden in Gl. (1) so normiert in Ansatz gebracht, daß ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit φ_i^2 über alle Koordinaten $x_1, x_2, x_3 \dots$ des Konfigurationsraumes und dessen ganzen Bereich summiert gleich 1 ist:

$$\int_0^\infty \varphi_i^2 d\tau = 1, \quad (2)$$

worin $d\tau$ das Differential des Konfigurationsraumes $d\tau = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3 \dots$ bedeutet. Die Koeffizienten c_{ik} in Gl. (1) werden so gewählt, daß

1. auch

$$\int_0^\infty \Phi_k^2 d\tau = 1 \quad (2a)$$

wird und

2. die Energie E_k der π -Elektronen im Molekül einen Minimalwert erhält.

Nach der Wellenmechanik ist die Energie E_k eines Teilchens, das durch die Wellenfunktion Φ_k beschrieben wird, gegeben durch den Ausdruck

$$E_k = \frac{\int \Phi_k H \Phi_k d\tau}{\int \Phi_k^2 d\tau}, \quad (3)$$

worin H der Hamilton-Operator $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, ∇^2 = Laplace-Operator, V = potentielle Energie und m = Masse des Teilchens) ist. Da Φ_k nach Gl. (1) eine Funktion der Koeffizienten c_{ik} ist — die AO φ_i werden als invariabel angesehen —, ist auch E_k eine Funktion der c_{ik} .

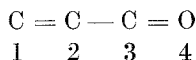
Um die obige Bedingung (2) zu erfüllen, muß E_k durch Nullsetzen der ersten partiellen Ableitungen $\partial E_k / \partial c_{ik} = 0$ minimiert werden, wozu Gl. (3) als Funktion der c_{ik} zu entwickeln ist. Das auf diesem Wege erhaltene Gleichungssystem, das gewöhnlich zur sogenannten Säkulardeterminante zusammengefaßt wird, bestimmt das Größenverhältnis der c_{ik} untereinander. Durch Berücksichtigung der Gl. (2a) können aus diesem die absoluten Zahlenwerte und die relativen Vorzeichen der c_{ik} ermittelt werden. Konventionellerweise werden die Vorzeichen so festgelegt, daß in jedem MO jenes c_{ik} positiv ist, das den niedrigsten Index i hat. Aus den Koeffizienten c_{ik}

⁴ C. A. Coulson, loc. cit., S. 238.

sind auf relativ einfachem Wege Größen berechenbar, die den Zustand des Moleküls charakterisieren (vgl. Abschnitt III).

III. Anwendung der Methode

Die Atome des betrachteten konjugierten Systems seien wie folgt nummeriert:



Jedes der 4 Atome steuert ein π -Elektron zu dem gemeinsamen (mesomeren) π -Elektronensystem bei. Die beiden einsamen Elektronenpaare des O-Atoms nehmen an diesem nicht teil. Die *MO-Wellenfunktion* lautet daher:

$$\Phi_k = \sum_i^4 c_i k \varphi_i = c_{1k} \varphi_1 + c_{2k} \varphi_2 + c_{3k} \varphi_3 + c_{4k} \varphi_4. \quad (1a)$$

Zur Entwicklung der Ausdrücke $\int \Phi_k H \Phi_k d\tau$ bzw. $\int \Phi_k^2 d\tau$ in Gl. (3) werden folgende vereinfachende *Näherungsannahmen* gemacht⁵:

1. Jede Wechselwirkung zwischen nicht benachbarten Atomen sei vernachlässigbar:

$$\begin{aligned} \int \varphi_1 H \varphi_3 d\tau &= \int \varphi_1 H \varphi_4 d\tau = \int \varphi_2 H \varphi_4 d\tau = \int \varphi_3 H \varphi_1 d\tau = \\ &= \int \varphi_4 H \varphi_1 d\tau = \int \varphi_4 H \varphi_2 d\tau = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\int \varphi_1 \varphi_3 d\tau = \int \varphi_1 \varphi_4 d\tau = \int \varphi_2 \varphi_4 d\tau = 0. \quad (4a)$$

2. Die *Coulomb*-Integrale der C-Atome seien untereinander gleich:

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau = \int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau = \int \varphi_3 H \varphi_3 d\tau = \alpha. \quad (4b)$$

3. Alle Resonanzintegrale benachbarter Atome seien einander gleich:

$$\begin{aligned} \int \varphi_1 H \varphi_2 d\tau &= \int \varphi_2 H \varphi_1 d\tau = \int \varphi_2 H \varphi_3 d\tau = \int \varphi_3 H \varphi_2 d\tau = \\ &= \int \varphi_3 H \varphi_4 d\tau = \int \varphi_4 H \varphi_3 d\tau = \beta. \end{aligned} \quad (4c)$$

4. Die Überlappungsintegrale auch benachbarter Atome seien vernachlässigbar:

$$\int \varphi_1 \varphi_2 d\tau = \int \varphi_2 \varphi_3 d\tau = \int \varphi_3 \varphi_4 d\tau = 0. \quad (4d)$$

5. Die Änderungen der Resonanzintegrale durch die induzierten Ladungen seien vernachlässigbar.

6. Der Einfluß der induzierten Ladungen auf die *Coulomb*-Integrale α des C₁- bzw. C₃-Atoms wird in der von C. Sandorfy angegebenen Weise⁶

⁵ C. A. Coulson, loc. cit., S. 238. — G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, S. 661. New York: John Wiley. 1955. — J. A. A. Ketelaar, Chemical Constitution, S. 275. Amsterdam: Elsevier. 1953.

⁶ Bull. soc. chim. France [5] 16, 615 (1949).

mit $\alpha_i = \alpha + \omega_i \beta$ berücksichtigt, wobei $\omega_i = 0,71 Q_i$ für $Q_i > 0$ bzw. $\omega_i = 0,55 Q_i$ für $Q_i < 0$ gesetzt wird. Da — wie bereits unter I erwähnt — $Q_i = \pm 0,55$ [Elementarladungen] gewählt wurde, folgt:

$$\left. \begin{array}{l} \omega_i = +0,4 \quad \text{für} \quad Q_i = +0,55 \text{ [Elementarladungen] bzw.} \\ \omega_i = -0,3 \quad \text{für} \quad Q_i = -0,55 \text{ [Elementarladungen].} \end{array} \right\} \quad (4e)$$

7. Auf gleichem Wege⁶ wurde das *Coulomb*-Integral des O-Atoms zu

$$\alpha_4 = \alpha + 1,80 \beta \quad (4f)$$

berechnet.

Unter Berücksichtigung der Näherungen 1 bis 4 und der Zusätze 5 bis 7 erhält man aus den Gl. (1a) und (3) für die π -Elektronenenergie E_k des MO den allgemeinen Ausdruck:

$$E_k = \frac{(\alpha + \omega_1 \beta) c_{1k}^2 + \alpha c_{2k}^2 + (\alpha + \omega_3 \beta) c_{3k}^2 + (\alpha + 1,8 \beta) c_{4k}^2 + 2\beta c_{1k} c_{2k} + 2\beta c_{2k} c_{3k} + 2\beta c_{3k} c_{4k}}{c_{1k}^2 + c_{2k}^2 + c_{3k}^2 + c_{4k}^2}. \quad (3a)$$

Durch partielles Differenzieren und Nullsetzen der ersten partiellen Ableitungen gelangt man zu einem System von 4 Gleichungen, das nach Division durch β und Substitution von

$$\frac{\alpha - E_k}{\beta} = x \quad (4g)$$

zur Säkulardeterminante

$$D = \begin{vmatrix} x + \omega_1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x + \omega_3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x + 1,80 \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

führt, die sich zu

$$x^4 + A x^3 + B x^2 + C x + D = 0$$

mit $A = \omega_1 + \omega_3 + 1,80$, $B = \omega_1 \omega_3 + 1,80 (\omega_1 + \omega_3) - 3$, $C = 1,80 \omega_1 \omega_3 - 2 \omega_1 - \omega_3 - 3,60$ und $D = 1 - 1,80 (\omega_1 + \omega_3)$ entwickeln läßt. Die Koeffizienten A , B , C und D dieser Gleichung sowie ihre 4 Wurzeln sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Typus	A	B	C	D	x_1	x_2	x_3	x_4
I	+ 1,8	- 3,00	- 3,600	+ 1,00	- 2,347	- 1,192	+ 0,238	+ 1,501
II	+ 2,2	- 2,28	- 4,000	+ 0,28	- 2,484	- 1,217	+ 0,068	+ 1,393
III	+ 1,5	- 3,54	- 3,300	+ 1,54	- 2,289	- 1,176	+ 0,356	+ 1,608
IV	+ 2,2	- 2,28	- 4,400	+ 0,28	- 2,353	- 1,344	+ 0,062	+ 1,434
V	+ 2,6	- 1,40	- 4,512	- 0,44	- 2,450	- 1,357	- 0,101	+ 1,307
VI	+ 1,9	- 2,94	- 4,316	+ 0,82	- 2,293	- 1,335	+ 0,172	+ 1,556
VII	+ 1,5	- 3,54	- 3,000	+ 1,54	- 2,337	- 1,105	+ 0,379	+ 1,571
VIII	+ 1,9	- 2,94	- 3,616	+ 0,82	- 2,441	- 1,136	+ 0,199	+ 1,481
IX	+ 1,2	- 3,99	- 2,538	+ 2,08	- 2,286	- 1,083	+ 0,505	+ 1,664

In Umkehrung der Gl. (4g) folgen aus den Wurzeln x_k die Energierterme der MO zu $E_k = \alpha - x_k \beta$. Im Grundzustand werden die beiden niedrigsten Energierterme ($k = 1, 2$) mit je 2 Elektronen besetzt, deren Spinnmomente sich gegenseitig kompensieren. Hierbei ist zu beachten, daß β eine negative Größe ist⁷.

Zur Berechnung der c_{ik} wird Gl. (2a) $\int_0^\infty \Phi_k^2 d\tau = 1$ herangezogen.

Unter Beachtung der Gl. (2) und der Näherungen 1 bis 4 folgt aber für $\int \Phi_k^2 d\tau = c_{1k}^2 + c_{2k}^2 + c_{3k}^2 + c_{4k}^2$. Es ist daher

$$\sum_i^4 c_{ik}^2 = c_{1k}^2 + c_{2k}^2 + c_{3k}^2 + c_{4k}^2 = 1. \quad (6)$$

Durch Kombination dieser Gleichung mit den Wurzeln der Determinante (5) können aus deren Zeilen die in der Tabelle 3 zusammengefaßten c_{ik}^2 bzw. c_{ik} berechnet werden.

Aus den erhaltenen x_k und c_{ik} werden ferner berechnet:

1. Die *Gesamt- π -Elektronenenergie*⁸ $E_\pi = 2(E_1 + E_2)$, deren Zahlenwerte in Einheiten von α und β in Tabelle 3 angegeben sind. α ist das *Coulomb-Integral* der C-Atome, β das *Resonanzintegral* der C—C-Bindung im Benzol mit einem Wert $\beta = 18$ [kcal/Mol]. Nach *C. Sandorfy*⁶ beträgt der Quotient $\alpha/\beta = 4,1$.

2. Die *Anregungsenergien* E_E für den Übergang eines Elektrons vom höchsten besetzten Niveau ($k = 2$) ins tiefste unbesetzte ($k = 3$):

$$E_E = E_3 - E_2.$$

3. Die *π -Elektronendichten*⁸ $q_i = 2 \sum_k^2 c_{ik}^2$. Die π -Elektronendichte q_i ist ein Maß der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen am i -ten Atom. Diese setzt sich zusammen aus

$$2 \int (c_{i1} \varphi_i)^2 d\tau + 2 \int (c_{i2} \varphi_i)^2 d\tau = 2 (c_{i1}^2 + c_{i2}^2) \int \varphi_i^2 d\tau = 2 (c_{i1}^2 + c_{i2}^2),$$

da $\int \varphi_i^2 d\tau = 1$ ist.

4. Die *Bindungsindizes*⁸ („bond orders“) $p_{ij} = 2 \sum_k^2 c_{ik} c_{jk}$ für zwei benachbarte Atome i und j sind ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen zwischen den Atomrümpfen i und j .

5. Die *π -Bindungszahl* $N_{i\pi}$ der π -Elektronen: $N_{i\pi} = \sum_j p_{ij}$. Zählt man zu $N_{i\pi}$ die Zahl der σ -Bindungen des i -ten Atoms ($= N_{i\sigma}$, da

⁷ *C. A. Coulson*, loc. cit., S. 239.

⁸ Der Zahlenfaktor 2 berücksichtigt die Besetzung der niedrigsten Energieniveaus mit je 2 Elektronen.

Tabelle 3

Typ	k	$\frac{i, j}{B_k}$		Q_i		$c_i k \cdot 10^8$				$c_i k^3 \cdot 10^8$				$c_i k \cdot c_j k \cdot 10^8$				*				
		1	3	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1, 2	2, 3		3, 4			
I	1	$\alpha + 2,347 \beta$	0	+	103	+	241	+	463	+	847	011	058	214	717	+	025	+	111	+	392	
	2	$\alpha + 1,192 \beta$		+	570	+	680	+	240	+	394	325	462	058	155	+	488	+	163	+	095	
	3	$\alpha - 0,238 \beta$		+	679	+	162	+	640	+	314	461	026	410	099	+						
	4	$\alpha - 1,501 \beta$		+	449	+	674	+	562	+	170	201	454	316	029	+						
II	1	$\alpha + 2,484 \beta$	0	+	122	+	302	+	629	+	706	015	091	396	499	+	087	+	190	+	444	
	2	$\alpha + 1,217 \beta$		+	543	+	661	+	261	+	448	295	437	068	200	+	359	+	173	+	117	
	3	$\alpha - 0,068 \beta$		+	662	+	045	+	659	+	350	439	002	435	123	+						
	4	$\alpha - 1,393 \beta$		+	506	+	704	+	476	+	149	256	496	226	222	+						
III	1	$\alpha + 2,289 \beta$	0	+	100	+	229	+	425	+	871	010	053	181	756	+	023	+	097	+	370	
	2	$\alpha + 1,176 \beta$		+	586	+	690	+	234	+	358	344	476	050	129	+	404	+	149	+	080	
	3	$\alpha - 0,356 \beta$		+	699	+	248	+	611	+	283	488	061	372	080	+						
	4	$\alpha - 1,608 \beta$		+	226	+	364	+	358	+	830	051	132	128	689	+						
IV	1	$\alpha + 2,353 \beta$		+	129	+	252	+	464	+	843	017	064	215	705	+	032	+	117	+	391	
	2	$\alpha + 1,344 \beta$		+	659	+	622	+	176	+	384	434	386	031	149	+	420	+	109	+	068	
	3	$\alpha - 0,062 \beta$		+	642	+	296	+	624	+	335	412	088	389	112	+						
	4	$\alpha - 1,434 \beta$		+	371	+	681	+	605	+	186	137	463	366	034	+						
V	1	$\alpha + 2,450 \beta$		+	129	+	265	+	520	+	801	017	070	271	642	+	034	+	138	+	417	
	2	$\alpha + 1,357 \beta$		+	638	+	611	+	191	+	428	407	373	036	183	+	390	+	117	+	082	
	3	$\alpha + 0,101 \beta$		+	630	+	188	+	649	+	382	397	035	422	146	+						
	4	$\alpha - 1,307 \beta$		+	423	+	722	+	521	+	166	179	521	272	027	+						
VI	1	$\alpha + 2,293 \beta$		+	127	+	241	+	426	+	863	016	058	181	745	+	031	+	103	+	368	
	2	$\alpha + 1,335 \beta$		+	672	+	628	+	166	+	357	451	394	028	127	+	422	+	104	+	059	
	3	$\alpha - 0,172 \beta$		+	653	+	373	+	588	+	298	426	139	346	089	+						
	4	$\alpha - 1,556 \beta$		+	327	+	639	+	667	+	199	107	408	445	040	+						

VII	1	α	+	2,337 β	0	+	097	+	256	+	502	+	819	009	065	252	673	+	025	+	128	+	411	
	2	α	+	1,105 β	—	+	507	+	713	+	281	—	395	257	508	079	156	+	362	+	200	—	111	
	3	α	—	0,379 β	—	+	683	—	053	—	664	+	304	466	003	440	092	—	—	—	—	—	—	
	4	α	—	1,571 β	—	+	521	—	661	+	519	—	154	271	436	269	024	—	—	—	—	—	—	
VIII	1	α	+	2,441 β	—	+	078	+	217	+	450	+	862	006	047	202	744	+	017	+	098	+	388	
	2	α	+	1,136 β	—	+	533	+	766	+	336	+	127	284	588	113	016	—	—	—	+	258	+	043
	3	α	—	0,199 β	—	+	658	+	066	—	665	—	336	435	004	446	114	—	—	—	+	—	—	—
	4	α	—	1,481 β	—	+	577	—	680	+	432	—	130	332	463	187	017	—	—	—	+	—	—	—
IX	1	α	+	2,286 β	—	—	086	+	223	+	424	+	874	007	050	180	763	+	194	+	095	+	370	
	2	α	+	1,083 β	—	—	524	+	725	+	261	—	364	274	525	068	132	—	—	—	+	189	—	095
	3	α	—	0,505 β	—	+	708	—	145	—	634	+	275	501	021	402	076	—	—	—	+	—	—	—
	4	α	—	1,664 β	—	+	466	—	634	+	591	—	171	217	404	350	029	—	—	—	+	—	—	—

* " = mit 2 Elektronen besetzte MO; — = unbesetzte MO.

Tabelle 4

Typ	π -Elektronendichte				Bindungsindizes				Freie Valenzen				Anregungsenergie E_E in β
	q_1	q_2	q_3	q_4	$p_{1,2}$	$p_{3,3}$	$p_{3,4}$	F_1	F_2	F_3	F_4		
I	0,672	1,040	0,543	1,743	1,025	0,549	0,595	0,707	0,158	0,588	0,588	0,588	— 1,430 β
II	0,620	1,056	0,928	1,398	0,792	0,726	0,654	0,940	0,214	0,352	0,352	0,352	— 1,285 β
III	0,708	1,058	0,462	1,770	0,854	0,492	0,580	0,878	0,386	0,666	0,666	0,666	— 1,532 β
IV	0,902	0,900	0,492	1,708	0,904	0,452	0,646	0,828	0,416	0,634	0,634	0,634	— 1,406 β
V	0,848	0,887	0,615	1,651	0,848	0,510	0,670	0,884	0,374	0,552	0,552	0,552	— 1,256 β
VI	0,935	0,905	0,418	1,744	0,906	0,414	0,618	0,826	0,412	0,700	0,700	0,700	— 1,507 β
VII	0,532	1,146	0,662	1,658	0,774	0,656	0,600	0,968	0,302	0,476	0,476	0,476	— 1,484 β
VIII	0,580	1,270	0,630	1,520	0,866	0,712	0,862	0,866	0,154	0,158	0,158	0,158	— 1,304 β
IX	0,562	1,150	0,496	1,790	1,148	0,568	0,550	0,584	0,016	0,614	0,614	0,614	— 1,588 β

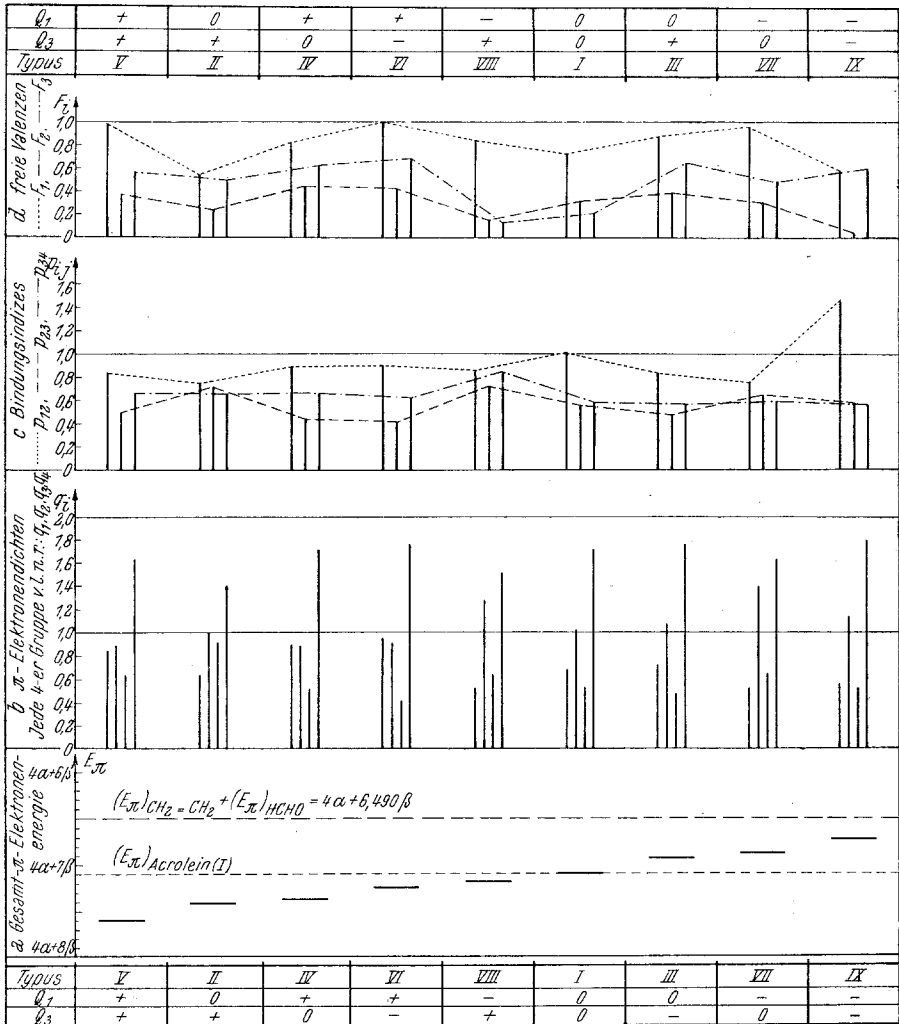


Abb. 1

jede σ -Bindung den Bindungsindex 1 hat), erhält man die *Bindungszahl* („bond number“) des i -ten Atoms: $N_i = N_{i\pi} + N_{i\sigma}$.

6. Die *freie Valenz* $F_i = N_{\max} - N_i$ für die 3 C-Atome. $N_{\max} = 4,732$ ist hierin die maximale Bindungszahl eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms⁹.

Die auf diesem Wege berechneten Größen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

⁹ C. A. Coulson, loc. cit., S. 254.

IV. Resultate

1. π -Elektronenenergien

In Abb. 1a ist die Gesamt- π -Elektronenenergie der Grundzustände der behandelten 9 Typen dargestellt. I_{+Q} -Substituenten erniedrigen sie, erhöhen dadurch die Resonanzenergie des Systems und machen das Molekül stabiler. I_{-Q} -Substituenten haben gegenteilige Wirkung.

Dieser Effekt kommt vor allem durch den Einfluß der Substituenten auf die *Coulomb*-Integrale α_i zustande, und zwar werden diese gemäß dem Ansatz $\alpha_i = \alpha + \omega_i \beta$ durch die von I_{+Q} -Substituenten induzierte positive Ladung ($\omega_i > 0$) erniedrigt, durch die von I_{-Q} -Substituenten induzierte negative Ladung ($\omega_i < 0$) erhöht, da β — wie schon oben bemerkt — eine negative Größe ist. Die Änderung der *Coulomb*-Integrale ist für die Gesamt- π -Elektronenenergie von größerer Bedeutung als die Änderungen der Resonanzenergie, die sich in kleineren Beträgen bewegt.

Da ω_i für eine bestimmte positive Ladung um etwa 33% dem absoluten Betrage nach größer ist als ω_i für die gleich große negative Ladung, resultiert daraus ein stärkerer Einfluß der I_{+Q} -Substituenten gegenüber I_{-Q} -Substituenten gleichen Elektronegativitätsunterschiedes gegenüber dem substituierten Molekülrest, das heißt, I_{+Q} -Substituenten erniedrigen die Gesamt- π -Elektronenenergie in stärkerem Maße als I_{-Q} -Substituenten gleichen Elektronegativitätsunterschiedes sie erhöhen.

Während die *Coulomb*-Energie des Moleküls von der Stellung des Substituenten unabhängig ist, wird die Resonanzenergie von ihr beeinflusst. Vergleicht man

Typus (Q_1, Q_3) mit Typus (Q_1, Q_3), kann man aus Abb. 1a entnehmen, daß die Resonanzenergie

II (+ 0)	IV (0 +)	RE _{II} > RE _{IV} ist;
III (0 —)	VII (— 0)	RE _{III} > RE _{VII} ist;
VI (+ —)	VIII (— +)	RE _{VI} > RE _{VIII} ist;

das heißt allgemein ausgedrückt: I_{+Q} -Substituenten erhöhen die Resonanzenergie RE, wenn sie an C_1 , I_{-Q} -Substituenten erhöhen sie, wenn sie an C_3 gebunden sind.

Wie Abb. 1a ferner zeigt, bleibt die Gesamt- π -Elektronenenergie des konjugierten Systems für alle 9 Typen unter der Summe der Gesamt- π -Elektronenenergien des Äthylens und Formaldehyds.

2. Anregungsenergien

In Abb. 2 sind die Anregungsenergien in Einheiten von β dargestellt. Der Vergleich der Typen II bis IX mit Typus I zeigt:

1. I_{+Q} -Substituenten erniedrigen die Anregungsenergie, I_{-Q} -Substituenten erhöhen sie. In Spektren werden also I_{+Q} -Substituenten bathochrome, I_{-Q} -Substituenten hypsochrome Effekte bewirken.

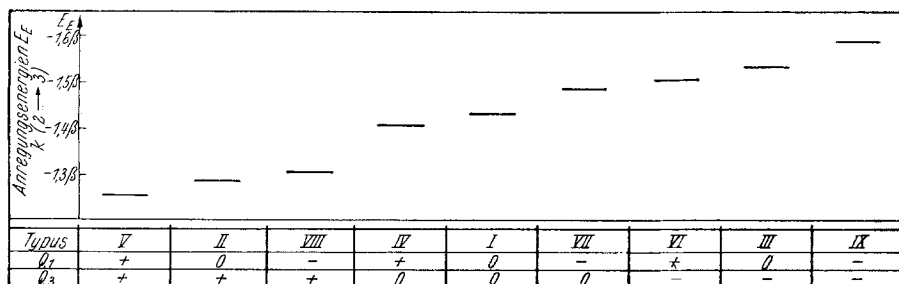


Abb. 2

2. Der Einfluß des am Carbonyl-C (= C₃) gebundenen Substituenten ist von weitaus größerem Einfluß als der des am β -C-Atom (= C₁) gebundenen Substituenten.

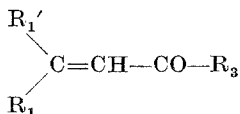
3. π -Elektronendichten

Die π -Elektronendichten q_i geben Aufschluß über die Stellen, an denen das Molekül bevorzugt substituiert wird; denn nukleophile Reagenzien (Basen) werden bevorzugt an jenen Stellen in das Molekül eintreten, an denen die Elektronendichte gering ist, während elektrophile Reagenzien (Antibasen) Stellen hoher Elektronendichte bevorzugen werden. Bei einer Prüfung der in Abb. 1 b dargestellten π -Elektronendichten nach diesem Konzept ist für ein *nukleophiles* Reagens (z. B. eine *Grignard*-Verbindung) eine Bevorzugung der 1,4-Addition vor der 1,2-Addition bei Verbindungen des Typs II, VII und VIII, bei allen anderen Typen aber eine Bevorzugung der 1,2-Addition zu erwarten. In Tabelle 5 sind einige Reaktionen α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone mit Äthylmagnesiumbromid bzw. Phenylmagnesiumbromid zusammengestellt, die im allgemeinen gute Übereinstimmung dieser Erwartungen mit dem Experiment zeigen.

Bei den *aldehydischen Typen I und IV* soll 1,2-Addition vorherrschen. Im Experiment wurden bei diesen beiden Typen nur 1,2-Additionsprodukte gefunden. Der ebenfalls *aldehydische Typ VII* sollte bevorzugt 1,4-addieren. *Crotonaldehyd*, der diesem Typus angehört, addiert tatsächlich *Grignard*-Verbindungen in 1,4-Stellung, doch ist nach *Stevens* der Quotient 1,4-Addition/1,2-Addition — besonders bei den in Tabelle 4 angeführten *Grignard*-Verbindungen — sehr klein, nämlich 0,0014 für Äthylmagnesiumbromid bzw. 0,0011 für Phenylmagnesiumbromid¹⁶. Mit anderen *Grignard*-Verbindungen ist er größer. Bei tert.-Amylmagnesiumchlorid überwiegt sogar die 1,4-Addition.

Bei den anderen *nicht aldehydischen Typen* ist für *II und VIII* eine Bevorzugung der 1,4-Addition zu erwarten. Die wenigen vorliegenden Reaktionsbeispiele bestätigen dies.

Tabelle 5. Prozentuelle Ausbeuten an 1,4-Additionsprodukt bei Reaktionen von Äthylmagnesiumbromid (Y) bzw. Phenylmagnesiumbromid (Z) mit verschiedenen α, β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen des allgemeinen Typus



Typus	Verbindung	Substituenten			1,4-Add. [%]		Lit.
		R ₁	R ₁ '	R ₃	Y	Z	
I	CH ₂ =CH—CHO.....	H	H	H	0	0	10, 11
II	CH ₂ =CH—CO—Ph.....	H	H	Ph	100	100	12
III	Kein Beispiel.....	—	—	—	—	—	—
IV	Ph—CH=CH—CHO.....	Ph	H	H	0	0	13
V	Ph—CH=CH—CO—Ph.....	Ph	H	Ph	99	94	11
	p-An—CH=CH—CO—p-An...	p-An	H	p-An	80	75	14
	Ph—CH=CH—CO—Mes.....	Ph	H	Mes	—	100	11
	Ph ₂ >C=CH—CO—Mes.....	Ph	Ph	Mes	?	0	11
	Ph ₂ >C=CH—CO—Mes.....	Ph	Ph	Mes	+	60	15
	Ph ₂ >C=CH—CO—Ph.....	Ph	Ph	Ph	18	0	11
	p-An—CH=CH—CO—Ph.....	p-An	Ph	Ph	98	96	11
	Ph—CH=CH—CO—p-An.....	Ph	H	p-An	100	99	11
VI	Ph—CH=CH—CO—Me.....	Ph	H	Me	60	12	11
	Ph—CH=CH—CO—Et.....	Ph	H	Et	71	40	11
	p-An—CH=CH—CO—Me.....	p-An	H	Me	63	13	11
VII	Me—CH=CH—CHO.....	Me	H	H	0,1	0,1	16
VIII	Me—CH=CH—CO—Ph.....	Me	H	Ph	100	100	12
	Me ₂ >C=CH—CO—Ph.....	Me	Me	Ph	—	95	12
IX	Me—CH=CH—CO—Me.....	Me	H	Me	75	40	11
	Me—CH=CH—CO—Me.....	Me	H	Me	39	—	16
	Et—CH=CH—CO—Me.....	Et	H	Me	43	—	1
	Me—CH=CH—CO—Et.....	Me	H	Et	67	—	1
	n-Pr—CH=CH—CO—Me.....	n-Pr	H	Me	0	—	17
	n-Pr—CH=CH—CO—Me.....	n-Pr	H	Me	52	—	1
	n-Pr—CH=CH—CO—Me(trans)	n-Pr	H	Me	24	—	1
	Me ₂ >C=CH—CO—Me.....	Me	Me	Me	0	0	11, 18, 19

Abkürzungen und Zeichen: Me = Methyl, Et = Äthyl, Pr = Propyl, Ph = Phenyl, Mes = Mesityl, p-An = p-Anisyl.

In den Spalten Y und Z bedeuten „—“ Fehlen eines Experimentalbefundes, „+“ nicht bestimmte Ausbeute, „?“ fraglich, ob 1,4-Addition stattgefunden hat.

¹⁰ R. Delaby, C. r. acad. sci., Paris 194, 1248 (1932).

¹¹ E. P. Kohler, Amer. Chem. J. 38, 511 (1907); Chem. Zbl. 1908 I, 225.

¹² E. P. Kohler, Amer. Chem. J. 42, 375 (1909); Chem. Zbl. 1910 I, 434.

Die nicht aldehydischen Typen III, V, VI und IX sollten in Hinblick auf ihre π -Elektronenverteilung bevorzugt 1,2-addieren. Für Typus III liegen keine vergleichbaren experimentellen Befunde vor. Das Vinylmethylketon, das diesem Typus angehört, wurde allerdings mit verschiedenen substituierten Acetylen-Grignard-Verbindungen umgesetzt. Hierbei wurde keine 1,4-Addition beobachtet²⁰. Da aber Acetylen-Grignard-Verbindungen fast stets nur 1,2-addieren, kommt diesem Befund im vorliegenden Falle nur wenig Belegswert zu.

Die an Verbindungen des Typus V erhobenen Experimentalbefunde sind etwas uneinheitlich. Sie lassen in ihrer Gesamtheit auf eine leichte Bevorzugung der 1,4-Addition gegenüber der 1,2-Addition schließen, während auf Grund der π -Elektronendichte der entgegengesetzte Effekt erwartet werden müßte. Im Vergleich mit Gruppe II und VIII zeigt sich aber der Rückgang der Tendenz zur 1,4-Addition deutlich.

Verbindungen des Typus VI sollten besonders bevorzugt 1,2-addieren. Tatsächlich zeigt sich auch ein Rückgang der 1,4-Addition gegenüber Gruppe V, doch bleibt dieser hinter den Erwartungen zurück.

Die Verbindungen des Typus IX zeigen die erwartete gleich große Bereitschaft zur 1,2- wie zur 1,4-Addition.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich der von den berechneten Elektronendichten her erwartete Gang wohl bei allen Typen einstellt, die 1,4-Addition aber bei fast allen nicht aldehydischen Typen mehr als erwartet überwiegt, bei den aldehydischen Typen hingegen zurückbleibt.

Dies darf trotzdem als eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment angesehen werden, wenn man bedenkt, daß die Reaktivität der Grignard-Verbindung, Konzentrationsverhältnisse, Reaktionstemperatur und -dauer sowie sterische und M-Effekte, die alle eine für das Ergebnis des Experiments wichtige Rolle spielen, bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben mußten. Auch sind die in Tabelle 5 mitgeteilten Zahlen sicher mit experimentellen Fehlern behaftet und die Angaben verschiedener Autoren für ein und dieselbe Reaktion weichen voneinander ab.

¹³ J. Meisenheimer, Ann. Chem. **442**, 180 (1925). — R. Lespieau und R. L. Wakeman, Bull. soc. chim. France [4] **51**, 384 (1932).

¹⁴ A. H. Stuart und R. C. Tallman, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1579 (1943).

¹⁵ E. P. Kohler und C. E. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 690 (1933).

¹⁶ P. G. Stevens, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1112 (1935).

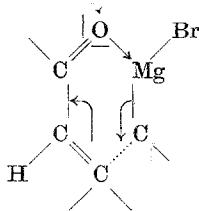
¹⁷ V. I. Esajov und V. V. Molchanowa, J. Gen. Chem. USSR. **16**, 1885 (1946); Chem. Abstr. **41**, 6185 (1947).

¹⁸ V. I. Esajov, J. Gen. Chem. USSR **9**, 84 (1944); Chem. Abstr. **39**, 905 (1945).

¹⁹ A. Klages, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2301 (1904).

²⁰ J. Cymerman, J. M. Heilbron und E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. London **1944**, 144. — N. A. Milas, F. X. Grossi, S. E. Penner und S. Kahn, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1292 (1948).

Eine wichtige Rolle könnte auch ein bei dem konjugierten $C=C-C=O$ -System besonders zur Geltung kommender sterischer Effekt spielen. *Alexander* und *Coraor* haben nämlich am Hepten-(3)-on-(2) gezeigt, daß die *trans*-Verbindung wesentlich weniger 1,4-addiert als die *cis*-Verbindung¹, was sich mit der Annahme eines cyclischen „transition state“ zwanglos erklären läßt:



Bei *cis*-Verbindungen würde dieser „transition state“ die 1,2-Addition stark zurückdrängen. Es war nicht möglich, festzustellen, inwieweit bei den in der Tabelle 5 angeführten Reaktionsbeispielen *cis*- bzw. *trans*-Verbindungen als Ausgangsmaterial gedient haben.

Schließlich sei auch noch darauf hingewiesen, daß bei den Reaktionsbeispielen der Tabelle 5 als I_{+Q} -Substituenten stets nur aromatische Reste auftreten, die durch M-Effekte Änderungen der π -Elektronendichten bewirken können.

Den behandelten nicht aldehydischen Typen sind unter anderem auch funktionelle Derivate α,β -ungesättigter Carbonsäuren zuzuordnen, doch ist die Literatur der *Grignard*-Reaktionen dieser Verbindungsklasse wenig umfangreich und es konnten keine vergleichbaren Reaktionsbeispiele gefunden werden.

Auch andere Additionsreaktionen folgen dem angedeuteten Schema; als Belege seien nur die 1,4-Addition von Methoxylat-ion²¹ oder Bisulfid-ion²² an Crotonaldehyd, oder die 1,4-Addition von HCN an Benzalacetophenon²³ erwähnt.

Was den Zusammenhang der π -Elektronendichte mit der Stellung und Art des Substituenten anbelangt, folgt aus Abb. 1 b unmittelbar:

1,2-Addition wird durch I_{+Q} -Substituenten am Carbonyl-C (= C_3) bzw. durch I_{-Q} -Substituenten am β -C-Atom (= C_1),

1,4-Addition durch I_{-Q} -Substituenten am Carbonyl-C (= C_3) bzw. durch I_{+Q} -Substituenten am β -C-Atom (= C_1)

²¹ *L. Claisen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1010 (1898). — *C. E. Feazel* und *W. G. Berl*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2278 (1950).

²² *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VII, Teil 1, S. 486. Stuttgart: Georg Thieme, 1954.

²³ *R. Day*, Electronic Mechanism of Organic Reactions, S. 148. New York: American Book Comp. 1950.

gefördert, wobei im allgemeinen der Einfluß des Substituenten am Carbonyl-C (= C₃) dominiert.

4. Bindungsindizes

Die Bindungsindizes sind ein Maß für die Lokalisierung der π -Elektronen benachbarter Atome in deren π -Bindung. Je größer der Index einer bestimmten Bindung ist, um so stärker sind die Elektronen in dieser Bindung lokalisiert, um so stärker werden die beiden Atome aneinander gebunden, um so kleiner ist ihr Abstand. Der Bindungsindex orientiert daher in gewissen Grenzen auch über den Atomabstand (= Bindungslänge).

Wie Abb. 1c zeigt, schwankt der Bindungsindex p_{12} der C=C-Bindung in geringen Grenzen und erreicht nur im Falle IX einen besonders hohen Wert. Für Verbindungen des Typus IX müßte eine besonders kleine C=C-Bindungslänge von zirka 1,25 bis 1,30 [Å] erwartet werden. Es ist vielleicht bemerkenswert, daß bei allen übrigen Typen II bis VIII die Bindungslänge gegenüber Acrolein (Typus I) vergrößert wird, doch liegt diese Vergrößerung noch innerhalb der Fehlergrenzen, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Bindungslänge in [Å] der			
	C=C-Bindung		C—C-Bindung	
	ber.	exp. ²⁴	ber.	exp. ²⁴
Acrolein (Typus I)	1,33	1,36 ± 0,02	1,42	1,46 ± 0,03
Crotonaldehyd (Typus VII)	1,35—1,38		1,40—1,42	

Der Index der C—C-Bindung schwankt in geringeren Grenzen. Mit dieser Schwankung korrespondiert eine Änderung des C—C-Abstandes im Intervall von 1,39 bis 1,45 [Å], die ebenfalls im Bereich der Fehlergrenzen liegt.

Besonders auffällig ist der nahezu konstante Wert des Bindungsindex der C=O-Bindung; nur bei Typus VIII ist p_{34} wesentlich größer. Verbindungen, die diesem Typus zuzuordnen sind, müßten sich durch einen besonders geringen C=O-Abstand auszeichnen. Infolge Fehlens experimenteller Daten konnte diese Feststellung nicht überprüft werden. Vermutlich dürfte der C=O-Abstand bei Verbindungen des Typus VIII um 1,25 [Å] liegen. Diese Voraussage ist aber sehr vage, da die zahlenmäßige Relation des Bindungsindex p_{CO} zur Bindungslänge r_{CO} für CO-Bindungen viel unsicherer als für C—C-Bindungen ist.

²⁴ H. Mackle und E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 47, 691 (1951).

5. Freie Valenz

Die freien Valenzen sind ein Maß für die allgemeine Reaktivität eines Atoms. Freie Valenzen, die größer als 1 sind, sind für freie Radikale charakteristisch. Werte um 0,8 sind C-Atomen in Ketten (z. B. beträgt die freie Valenz der endständigen C-Atome im Butadien 0,838), solche von etwa 0,4 sind aromatischen C-Atomen eigen. Tertiäre C-Atome, wie sie im Naphthalin oder anderen kondensierten aromatischen Systemen vorkommen, besitzen freie Valenzen zwischen 0 und etwa 0,2.

Abb. 1d stellt die freien Valenzen der C-Atome dar. Für das O-Atom kann wegen der einsamen Elektronenpaare die freie Valenz nicht berechnet werden.

Bemerkenswert ist der niedrige Wert von F_2 in allen Typen.

Die Einflußnahme der Substituenten auf die freie Valenz ist unverkennbar. Der Zusammenhang der Änderungen der freien Valenz mit den induzierten Ladungen scheint komplexer Natur zu sein; jedenfalls kann er nicht aus der Abb. 1d allein gedeutet werden.

6. Moleküldiagramm des Acroleins

Da die Typen II bis IX unter den Typus bestimmter Verbindungsgruppen wiedergeben, nicht aber unbedingt mit einer bestimmten Verbindung identisch sind, erübrigt sich ihre Darstellung im Moleküldiagramm. Für Typus I, der sich im Rahmen der angewandten Näherungen vollkommen mit Acrolein deckt, ist in Fig. 1 das Moleküldiagramm

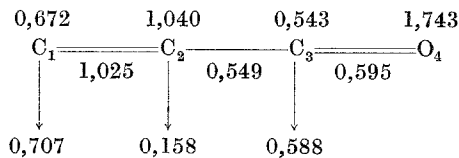


Fig. 1

gegeben. Die Elektronendichten q_i sind quer über das Atomsymbol, die Bindungsindizes unter die betreffende Bindung geschrieben. Die freien Valenzen sind durch Pfeile, ihr Betrag durch die Zahl an deren Spitzen dargestellt.