

POLARITÄT DER BINDUNGEN ZWISCHEN KOHLENSTOFF UND ALKALIMETALLEN—II¹

EIN BEITRAG ZUR THEORIE DER STABILITÄT VON CARBANIONEN

H. F. EBEL

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität, Heidelberg

(Received in Germany 6 April 1967; accepted for publication 1 May 1967)

Zusammenfassung—Die Berechnung von Bindungspolaritäten nach der Theorie der Angleichung der Elektronegativitäten (Hinze *et al.*) wurde auf C—K—, C—Rb— und C—H-Bindungen ausgedehnt. Für C wurden verschiedene Hybridisierungszustände zu Grunde gelegt. In allen Bindungen trägt der Kohlenstoff eine negative Partialladung. In einem Falle (Mg) wurde der Hybridisierungseffekt am Metall ermittelt. Zwischen den Polaritäten der Bindungen und den Hybridisierungsgraden am Kohlenstoff wurden lineare Beziehungen aufgefunden. Die Elektronenenergien von Austauschreaktionen wurden berechnet. Diese umfassen solche Reaktionen, die gewöhnlich zur Bestimmung von Carbanionstabilitäten herangezogen werden.

Abstract—Calculations of bond polarities according to the theory of electronegativity equalization (Hinze *et al.*) have been extended to C—K, C—Rb and C—H bonds, with C in various valency states. All of these bonds carry negatively charged carbon. In one case (Mg) the effect of metal hybridization has been considered. Linear correlations of polarity and degree of carbon hybridization are reported. Electronic energies of metathetical (exchange) reactions are calculated. These include reactions commonly used for the determination of carbanion stabilities.

HINZE *et al.*²⁻⁵ haben eine neue Methode zur Berechnung von Atom- und Gruppen-elektronegativitäten und von Bindungspolaritäten entwickelt. Trotz seines Näherungscharakters^{6,7,1} stellt das neue Modell, das als "Angleichung der Elektronegativitäten" (electronegativity equilization) bezeichnet worden ist, einen wertvollen Beitrag zum Verständnis polarer Bindungen dar und bietet darüber hinaus eine Handhabe, experimentell zugängliche Größen mit theoretischen Bindungsparametern in Beziehung zu setzen. Mit seiner Hilfe ist es erstmals gelungen, für eine gross Zahl von *Valenzzuständen* Elektronegativitäten anzugeben, woraus sich eine noch grössere Zahl von Bindungspolaritäten ableiten lässt. Die durch Elektronegativitätsangleichung berechneten¹ Polaritäten der Bindungen zwischen Li, Na und Mg einerseits und Kohlenstoff verschiedenen Hybridisierungsgrades andererseits stehen mit den Erfahrungen der (alkali)metallorganischen Chemie in befriedigendem Einklang, sowohl was ihre Abstufung als auch ihre absoluten Größen betrifft. Die für di-hybridisierten† Kohlenstoff ermittelten Polaritäten und umso mehr die den Bindungen des tr- und te-hybridisierten Kohlenstoffs zukommenden Werte liegen sämtlich niedriger als die nach Pauling⁸ berechneten Ionencharaktere.‡ Die Tatsache, dass den neuen Werten für jedes Metall nur *ein* Wert für die Kohlenstoff-Metall-Bindung aus der früheren Theorie gegenübergestellt werden kann, spiegelt den erzielten Fortschritt am besten wider.

† Im folgenden werden die Abkürzungen te, tr und di für tetraedrisch, trigonal bzw. digonal verwendet.

‡ "Polarität" und "Ionencharakter" sind hier synonym; vgl. aber Lit.⁹

Nachfolgend werden die Elemente K und Rb, deren Energiedaten⁵ für die frühere Veröffentlichung¹ noch nicht zur Verfügung gestanden hatten, angeschlossen. Sodann werden Beziehungen zwischen Bindungspolaritäten und Hybridisierungsgraden der Valenzorbitale am Kohlenstoff mitgeteilt, und schliesslich wird eine Methode zur Berechnung der Elektronenenergie carbanionider Reaktionen entwickelt, wodurch das vorliegende Material mit üblichen Methoden zur Bestimmung der Stabilität von Carbanionen in Beziehung gebracht wird.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Polarität und Hybridisierung

Die *b*- und *c*-Parameter der Energieparabeln (*n*: Elektronenbesetzungszahl)

$$E(n) = bn + cn^2 \quad (1)$$

und der Geraden für die Orbitalelektro negativitäten

$$\chi(n) = \partial E / \partial n = b + 2cn \quad (2)$$

für K und Rb sind zusammen mit den früheren¹ Werten in Tabelle 1 zusammengestellt. Da die weiter unten zu beschreibenden Anwendungen eine volle Ausnutzung

TABELLE 1. IONISATIONSPOTENTIALE I_v UND ELEKTRONENAFFINITÄTEN E_v (IN eV) AUSGESUCHTER VALENZZUSTÄNDE NACH HINZE *et al.* SOWIE *b*- UND *c*-PARAMETER NACH GL. (3)

Atom	Valenzzustand	I_v^a	E_v^a	<i>b</i>	<i>c</i>
H	s	13.60	0.75	20.025	-6.425
Li	s	5.39	0.82	7.675	-2.285
Na	s	5.14	0.47	7.475	-2.335
K	s	4.34	1.46	5.780	-1.440
Rb	s	4.18	0	6.270	-2.090
Mg	di	σ 7.10	1.08	10.110	-3.010
Mg	te	6.28	0.32	9.260	-2.980
C	te	14.61	1.34	21.245	-6.635
C	tr	σ 15.62	1.95	22.455	-6.835
C	di	σ 17.42	3.34	24.460	-7.040
C	sppp	s 21.01	8.91	27.060	-6.050

^a H, Li, Na, Mg und C aus Lt.²; K, Rb aus Lit.⁵

der Rechengenauigkeit verlangen, werden die Parameter jetzt mit mindestens 4 Dezimalen angegeben. Die von Hinze *et al.* tabellierten Ionisationspotentiale (I_v) und Elektronenaffinitäten (E_v) der Valenzzustände, aus denen sich die Parameter nach

$$b = \frac{1}{2}(3I_v - E_v), \quad c = \frac{1}{2}(E_v - I_v) \quad (3)$$

berechnen, sind mit aufgeführt.

In Gl. (1) und (2) ist *n* die in den Grenzen $n = 0$ bis $n = 2$ kontinuierlich variierbar

gedachte Elektronenbesetzungszahl der Valenzorbitale, und die in Gl. (3) angeschriebenen Beziehungen ergeben sich aus den Bedingung

$$E(0) = 0; \quad \bar{E}(1) = I_v; \quad E(2) = I_v + \bar{E}_v \quad (4)$$

Für eine Reihe von Atomen A, B werden in Tabelle 2 "Gleichgewichtsbesetzungszahlen" (n^*) der Bindungen A-B, nach der Bedingung

$$b_A + 2c_A n_A^* = b_B + 2c_B n_B^* = b_B + 2c_B(2 - n_A^*) \quad (5)$$

für die "Angleichung der Elektronegativitäten" berechnet, zusammengestellt. Ausserdem angegeben sind die gerundeten (dimensionslosen) Ionencharaktere† nach

$$i = |1 - n_A^*| \quad (6)$$

TABELLE 2. KOMBINATION VERSCHIEDENER METALL-(A) UND KOHLENSTOFF-(B)-VALENZZUSTÄNDE, BESETZUNGSZAHLEN DER VALENZORBITALE IN DER BINDUNG A-B UND PROZENTUALER IONENCHARAKTER 100 i

Atom A (Valenzorbital)	Atom B (Valenzorbital)	n_A^*	n_B^*	100 · i
Li(s)	C _{1s}	0·72702	1·27298	27·3
Li(s)	C _{1s} (σ)	0·68860	1·31140	31·1
Li(s)	C _{dl} (σ)	0·60992	1·39008	39·0
Li(s)	C _{sppp} (s)	0·28884	1·71116	71·1
Na(s)	C _{1s}	0·71182	1·28818	28·8
Na(s)	C _{1s} (σ)	0·67394	1·32606	32·6
Na(s)	C _{dl} (σ)	0·59600	1·40400	40·4
Na(s)	C _{sppp} (s)	0·27684	1·72316	72·3
K(s)	C _{1s}	0·68576	1·31424	31·4
K(s)	C _{1s} (σ)	0·64441	1·35559	35·6
K(s)	C _{dl} (σ)	0·55896	1·44104	44·1
K(s)	C _{sppp} (s)	0·19493	1·80507	80·5
Rb(s)	C _{1s}	0·66275	1·33725	33·7
Rb(s)	C _{1s} (σ)	0·62493	1·37507	37·5
Rb(s)	C _{dl} (σ)	0·54600	1·45400	45·4
Rb(s)	C _{sppp} (s)	0·20946	1·79054	79·1
Mg _{dl} (σ)	C _{1s}	0·79860	1·20140	20·1
Mg _{dl} (σ)	C _{1s} (σ)	0·76155	1·23845	23·8
Mg _{dl} (σ)	C _{dl} (σ)	0·68706	1·31294	31·3
Mg _{dl} (σ)	C _{sppp} (s)	0·40011	1·59989	60·0
Mg _{1s}	C _{1s}	0·75689	1·24311	24·3
Mg _{1s}	C _{1s} (σ)	0·72058	1·27942	27·9
Mg _{1s}	C _{dl} (σ)	0·64671	1·35329	35·3
Mg _{1s}	C _{sppp} (s)	0·35437	1·64563	64·6
H	C _{1s}	0·96937	1·03063	3·1
H	C _{1s} (σ)	0·93929	1·06071	6·1
H	C _{dl} (σ)	0·88098	1·11902	11·9

† In Lit.¹ wurde das 100-fache hiervon als i bezeichnet.

Erwartungsgemäß sind die Bindungen C—M im Sinne $C^{\delta-} \rightarrow M^{\delta+}$ polarisiert, d.h. in den Kohlenstofforbitalen befindet sich ein Überschuss ($n_B > 1.0$), in den Metallorbitalen ein Unterschuss ($n_A < 1.0$) von negativer Ladung gegenüber einem einfach besetzten Orbital, wie es bei Homolyse der Bindung hinterbleibt. Die Polarität nimmt in der Reihenfolge



innerhalb jeder Kohlenstoffklasse (te, tr, di oder s) mit abnehmender Elektronegativität des Metalls zu. Für ein gegebenes Metall steigt die Polarität mit zunehmendem s-Charakter der Kohlenstoff-Valenzorbitale, während umgekehrt (Beispiel Mg) steigender p-Charakter am Metall für eine Erhöhung der Polarität erforderlich ist. Erhöhter p-Charakter der Metallorbitale zum Kohlenstoff ergibt sich bei Solvata-tion des Metallatoms wie in den Diätheraten magnesiumorganischer Verbindungen, in denen sich das Mg der te-Hybridisierung nähert.^{10, 11} Beiderlei Hybridisierungseinflüsse rühren daher, dass s-Orbitale elektronegativer als p-Orbitale sind,† sodass der Abfluss von Elektronen aus einem p-reichen Metallorbital in ein s-reiches Kohlenstofforbital besonders wirksam ist.

Die anstehende Frage nach der Polarität von C—H-Bindungen¹² wird durch die Angleichung der Elektronegativitäten dahin entschieden, dass stets, vom paraffinischen über das olefinische zum acetylenischen C-atom zunehmend, Polarisierung im Sinne von $C^{\delta-} \rightarrow H^{\delta+}$ vorliegt.

Es erweist sich, dass die Ionencharaktere i der C—M-Bindungen *linear* mit dem Hybridisierungsgrad ρ der Kohlenstofforbitale ansteigen, wie in Abb. 1 für die vier Alkalimetalle dargestellt ist. Die drei Bildpunkte für jedes Metall und $\rho = 0.25$ (te),

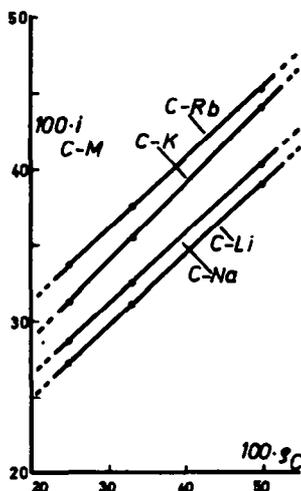


Abb. 1 Abhängigkeit des Ionencharakters ($100 \cdot i$) der C—M-Bindungen vom Hybridisierungsgrad ($100 \cdot \rho$) am Kohlenstoff, für $M = Li, Na, K$ und Rb .

† Nach Tab. 1 wächst die Elektronenaffinität der Valenzorbitale schneller mit dem s-Charakter als das Ionisationspotential. Für die Metallatome alkaliorganischer Verbindungen in einem gedachten inerten Raum werden im folgenden reine s-Orbitale angenommen.

0.33 (tr) und 0.50 (di) liegen innerhalb der Genauigkeit der graphischen Darstellung auf einer Geraden.

Aus dem jeweils ersten und letzten der drei Punkte ergeben sich die folgenden Korrelationen:

$$\begin{aligned} C_\rho - \text{Li(s)} \quad i &= (0.1559 + 0.4684\rho) & (7) \\ n_C^* &= (1.1559 + 0.4684\rho) e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_\rho - \text{Na(s)} \quad i &= (0.1724 + 0.4632\rho) & (8) \\ n_C^* &= (1.1724 + 0.4632\rho) e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_\rho - \text{K(s)} \quad i &= (0.1874 + 0.5072\rho) & (9) \\ n_C^* &= (1.1874 + 0.5072\rho) e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_\rho - \text{Rb(s)} \quad i &= (0.2206 + 0.4668\rho) & (10) \\ n_C^* &= (1.2206 + 0.4668\rho) e \end{aligned}$$

Eine ähnliche Linearität bemerkte Mikhailov¹³ für die Korrelation der nach Hinze et al. berechneten C—H-Bindungspolaritäten. Die Beziehung wurde als $n_C^* = (0.949 + 0.34\rho) e$ angegeben, sie berechnet sich aber genauer als

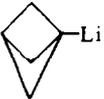
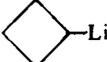
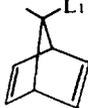
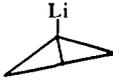
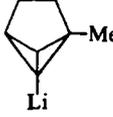
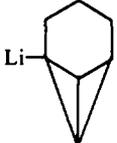
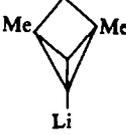
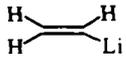
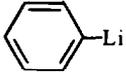
$$\begin{aligned} C_\rho - \text{H} \quad i &= (-0.0578 + 0.3536\rho) & (11) \\ n_C^* &= (0.9422 + 0.3536\rho) e \end{aligned}$$

Lineare i - ρ -Beziehungen sind theoretisch nicht zu verlangen. Ihre Auffindung zeigt nur, dass die zu Grunde liegenden I_v - und E_v -Daten ein in sich konsistentes und exaktes Zahlenmaterial darstellen. Die Geraden lassen sich nicht auf die für reine s-Orbitale am Kohlenstoff gültigen Ionencharaktere extrapolieren. Die für die vier Alkalimetalle mit $\rho = 1.0$ berechneten $100i$ -Werte aus den Korrelationsgeraden sind 62.4; 63.6; 69.5 und 68.7 (Li–Rb), also erheblich niedriger als die in Tabelle 2 aufgeführten.

Da für eine Reihe von Kohlenstoffbindungen in Kohlenwasserstoffmolekeln Hybridisierungsgrade aus den J_{13C-H} -Kopplungskonstanten geschätzt worden sind, ist es von Interesse, diese Ergebnisse mit den i - ρ -Geraden der Kohlenstoff-Metall-Bindungen in Beziehung zu bringen. Wir nehmen dabei an, dass ein an bestimmter Stelle in eine Kohlenwasserstoffmolekel eingeführtes Metallatom den Hybridisierungsgrad des betätigten C-Valenzorbitals unverändert gleich dem der C—H-Bindung lässt. Das ist eine nicht beweisbare und auch nicht streng zulässige Voraussetzung, da der Ersatz von H durch Metall im Sinne einer "Hybridisierung 2. Ordnung"¹⁴ auf das C-Atom zurückwirken kann. Derartige Effekte scheinen aber hier schwach zu sein, denn das diese Vernachlässigung enthaltende Verfahren führt zu sinnvollen Ergebnissen. Die genannte Schwierigkeit ist letztlich mit jedem Versuch verbunden, Eigenschaften des Atoms auf das "Atom im Molekül" zu übertragen. In der 1. Veröffentlichung¹ sind die Molekeln Methyl-lithium–Vinyl-lithium, Phenyl-lithium–Lithium-acetylid als molekulare Repräsentanten für die Bindungen $C_{\text{u}}-\text{Li}-C_{\text{tr}}-\text{Li}-C_{\text{di}}-\text{Li}$ betrachtet worden (ebenso für die anderen Metalle). Es erweist sich jetzt, dass die über die J_{13C-H} -Kopplungskonstanten berechneten Ionencharaktere diese Zuordnungen bestätigen.

Im folgenden sind in der Literatur angegebene J_{13C-H} -Kopplungskonstanten

TABELLE 3. C—Li-BINDUNGSPOLARITÄTEN (100 ρ) AUS J_{13C-H} ^a

Nr.	Molekül	100 · i_{C-Li}	Nr.	Molekül	100 · i_{C-Li}
1		27.1	11		30.7
2	Et—Li	27.4	12		31.0
3		27.6	13		31.5
4		28.1	14		34.3
5		28.2	15		34.5
6		29.1	16		34.9
7		29.3	17		35.5
8		29.8	18		36.3
9		30.3	19	Me—C≡C—Li	38.3
10		30.3			

^a Nr. 1, 3, 4, 5 und 11, Lit.¹⁷Nr. 2, Lit.¹⁸Nr. 6, 8, 9, 10, 12, 13 und 15, Lit.¹⁹Nr. 7 und 14, Lit.²⁰Nr. 16, 17 und 18, Lit.²¹Nr. 19, Lit.²²

über die Beziehung^{15, 16}

$$100\rho = 0.20 J_{13C-H} \quad (12)$$

in Hybridisierungsgrade und diese mit Gl. (7) in prozentuale Ionencharaktere $100 \cdot i$ der entsprechenden C—Li-Verbindungen umgewandelt worden (Tabelle 3).

Die Zusammenstellung Tabelle 3 zeigt einen fast kontinuierlichen Anstieg der C—Li-Bindungspolarität mit der "Spannung" am C-atom, die durch Ringbildung oder Betätigung von Mehrfachbindungen auferlegt wird. Über die Gl. (8)–(10) ist es möglich, Polaritäten auch für die anderen C-Metallbindungen zu ermitteln, für die lineare i - ρ -Korrelationen angegeben wurden. Es sei betont, dass in die Zusammenstellung nur solche Molekeln aufgenommen wurden, deren Bindungssituation ausschliesslich von der Hybridisierung geprägt ist. Der Einschluss von Systemen mit induktiv oder konjugativ Carbanion-stabilisierenden Gruppen würde zu völlig falschen Ergebnissen führen, da sich die Effekte derartiger Gruppen auf die ^{13}C —H-Kopplung nur sehr wenig auswirken, stark dagegen auf die effektive Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber elektropositiven Bindungspartnern. Beispielsweise sind die Kopplungskonstanten in den Methylgruppen von Äthan und Toluol praktisch gleich (126 Hz),¹⁵ obwohl das farbige und ionisierbare²³ Benzyl-lithium ganz andere Eigenschaften besitzt als Äthyl-lithium ($100i = 27.4$, Tabelle 2).

2. Elektronenergie von Austauschreaktionen

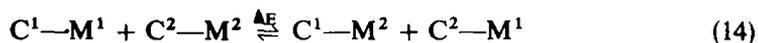
Der Wert einer ausführlichen Betrachtung der Bindungspolaritäten auf der Basis der von Hinze *et al.* entwickelten Konzeption liegt darin, dass es möglich ist, Reaktionseffekte wie die Lage von Ummetallierungs-Gleichgewichten vorauszusagen und damit eine auf atomare Spektraldaten begründete Annäherung an die Aciditätskala der schwachen CH-Säuren zu vollziehen.

Wie in einigen Fällen schon experimentell gezeigt worden ist, kann man mit Hilfe der in Tabelle 3 obenan stehenden Verbindungen die weiter unten (höhere laufende Nr.) stehenden Lithiumderivate aus ihren CH-Verbindungen auf dem Wege der Ummetallierung herstellen. Beispielsweise setzt sich Butyl-lithium (das dem Äthyl-lithium der Tabelle 3 nahe steht) mit Tricyclo[3.1.1.0^{6,7}]-heptan quantitativ zum Li-Derivat der Polarität 34.3 (Nr.14) um, während das weniger polare Derivat (29.3, Nr. 7) nicht entsteht.²⁰ Es ist also die acideste Stelle des Tricyclo-heptans, d.h. diejenige die den carbanionischen Zustand am besten zu stabilisieren vermag und die der Bindung mit Metall die grösste Polarität verleiht, in Reaktion getreten.

Ummetallierungs-Gleichgewichte vom Typus



werden seit Conant und Wheland²⁴ als Masse der Stabilität von Carbanionen benutzt. In neuerer Zeit wurden auch andere Austauschgleichgewichte, z.B. der Metall/Halogen²⁵- und der Metall/Metall^{26, 27}-Austausch der Aufstellung einer Skala der Carbanionstabilitäten dienstbar gemacht (vgl. die Diskussion²⁸). Man ist dabei von der "Philosophie"²⁹ ausgegangen, dass die am stärksten elektronegative Kohlenstoffgruppe im Gleichgewicht die Bindung an das am stärksten elektropositive Element bevorzugt. Es soll nachstehend gezeigt werden, dass sich Reaktionen



mit Hilfe der neuen Theorie berechnen lassen. Allerdings werden nur die Potentiellen Energien der Elektronen in den Valenzorbitalen, ΔE , erfasst, wobei Überlappungsanteile⁶ vernachlässigt werden. Änderungen der Solvation oder des Assoziationszustandes[†] werden gleichfalls nicht berücksichtigt.

Das Wesen der Reaktion (14) besteht darin, dass Elektronendichteänderungen in den Valenzorbitalen eintreten. Ist z.B. M^2 weniger elektropositiv als M^1 , so bedeutet ein Reaktionsablauf von links nach rechts Abfluss von Elektronen aus dem C^1 -Orbital, Einfüllen von Elektronen in das C^2 -Orbital. Entsprechende Änderungen treten an den M-Orbitalen auf. Man kann sich vorstellen, dass die Valenzelektronen (2 aus jeder Bindung) zunächst vollständig entfernt und dann im Sinne der "Angleichung" neu auf die Atome verteilt werden, so dass die ursprünglichen Gleichgewichtsbesetzungszahlen der Bindungen C^1-M^1 , C^2-M^2 in die der Bindungen C^1-M^2 , C^2-M^1 übergehen. Die Energie der Elektronenumordnung kann additiv aus den Beiträgen der einzelnen $E(n)$ -Kurven zusammengesetzt werden, sofern diese bekannt sind. M^1 und M^2 können im Prinzip irgendwelche Atome sein. C^1 und C^2 stellen Kohlenstoffatome unterschiedlichen Hybridisierungsgrades dar, die wie zwei verschiedene Elemente behandelt werden. Unter Verwendung der Symbole l und m sowie r und s für die auf der linken bzw. rechten Gleichungsseite stehenden molekularen Zustände lässt sich die Gesamtenergie der Reaktion in folgende Teilbeiträge zerlegen: ‡

$$1. C_l^1 \rightarrow C_r^1; \quad \Delta E_1 = -(E_{C_l^1} - E_{C_r^1}) \quad (15)$$

$$2. M_l^1 \rightarrow M_s^1; \quad \Delta E_2 = -(E_{M_l^1} - E_{M_s^1}) \quad (16)$$

$$3. C_m^2 \rightarrow C_s^2; \quad \Delta E_3 = -(E_{C_m^2} - E_{C_s^2}) \quad (17)$$

$$4. M_m^2 \rightarrow M_r^2; \quad \Delta E_4 = -(E_{M_m^2} - E_{M_r^2}) \quad (18)$$

$$-\Delta E = (E_{C_l^1} - E_{C_r^1}) + (E_{M_s^1} - E_{M_l^1}) + (E_{C_s^2} - E_{C_m^2}) + (E_{M_r^2} - E_{M_m^2}) \quad (19)$$

Darin ist z.B. $E_{C_l^1}$ die Energie des C^1 -Atoms im Zustand r , das ist aber die Energie, die dem C^1 -Atom nach Gl. (1) bei Besetzung mit der Gleichgewichtselektronenzahl $n_{C_l^1}^*$ im Zustand r zukommt. Es ist also

$$E_{C_l^1} = b_{C^1} n_{C_l^1}^* + c_{C^1} (n_{C_l^1}^*)^2 \quad (20)$$

Mit dem entsprechenden Ausdruck für die Energie des C^1 -Atoms in Zustand l wird

$$-\Delta E_1 = b_{C^1} (n_{C_l^1}^* - n_{C_l^1}^*) + c_{C^1} [(n_{C_l^1}^*)^2 - (n_{C_l^1}^*)^2] \quad (21)$$

Genauso werden ΔE_2 bis ΔE_4 gebildet.

Durch Einführung von

$$[(n_{C_l^1}^*)^2 - (n_{C_l^1}^*)^2] = (n_{C_l^1}^* - n_{C_l^1}^*)(n_{C_l^1}^* + n_{C_l^1}^*)$$

und

$$(n_{C_l^1}^* - n_{C_l^1}^*) \equiv (\Delta n^*)_{r-l}$$

† Lithiumorganische Verbindungen bevorzugen in Lösung folgende Assoziationszahlen: Phenyl-lithium, 2;³⁰ Vinyl-lithium, 3;³¹ t-Butyl-lithium, 4;³² n-Butyl- und Äthyl-lithium, 6.³²

‡ Die (-)-Zeichen rühren daher, dass in der von Hinze *et al.* gewählten Konvention die Bindungsenergien der Elektronen an den Kern positiv gezählt werden.

wird

$$-\Delta E_1 = (\Delta n^*)_{r-l} [b_{C^1} + c_{C^1}(n_{C^1}^* + n_{C^1}^*)] = (\Delta n^*)_{r-l} \left[b_{C^1} + 2c_{C^1} \frac{n_{C^1}^* + n_{C^1}^*}{2} \right] \quad (22)$$

Nun ist $(n_{C^1}^* + n_{C^1}^*)/2$ die mittlere, für den Übergang $l \rightarrow r$ charakteristische Besetzungszahl (\bar{n}^*), und der ganze Ausdruck in der eckigen Klammer bedeutet nach Gl. (2) die Elektronegativität $\chi_{n^* C^1}$ des C^1 -Atoms bei der mittleren Besetzungszahl. Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen χ und n kann dafür auch die mittlere Elektronegativität $\bar{\chi}_{C^1}$ geschrieben werden. Es ist also

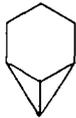
$$-\Delta E_1 = (\Delta n^*)_{r-l} \bar{\chi}_{C^1} \quad (23)$$

Entsprechend lassen sich die übrigen Teilenergiebeträge bilden. Insgesamt ergibt sich

$$\Delta E = - \sum_i \Delta n_i \bar{\chi}_i \quad (24)$$

Die Summe ist über alle vier an der Reaktion beteiligten Atome zu bilden. Δn_i^* ist jeweils durch Subtraktion der Besetzungszahl des Elementorbitals *vor* der Reaktion von der Besetzungszahl *nach* Reaktion zu bilden, ist also positiv, wenn das Orbital bei der Reaktion zusätzliche Elektronendichte aufnimmt, im andern Fall negativ. Graphisch entsprechen die Summanden der Gl. (24) den Flächen der rechtwinkligen Dreiecke, die von den Koordinaten der $\chi(n)$ -Geraden an den Stellen n_i^* und n_i und dieser selbst gebildet werden. Für Reaktionen, an denen *te*-, *tr*- oder *di*-hybridisierte C-Atome beteiligt sind, berechnet man die Energie-“Flächen” am besten mit Hilfe der in Tabelle 1 angegebenen *b*- und *c*-Parameter und Gl. (2). Für Kohlenstoff mit gebrochenen Hybridisierungsgraden (\neq *te*, *tr*, *di*) lassen sich die Parameter aus Gl. (3) mit Hilfe der I_p - und E_p -Werte bilden, die der Abb. 4 von Lit.² zu entnehmen sind. Die Δn_i^* -Werte für zahlreiche Reaktionen ergeben sich aus den Daten der Spalten 3 und 4, Tabelle 2. Einige auf diese Weise berechnete Energien der Elektronenumordnung sind in Tabelle 4 zusammengestellt. So weit Solvations- oder Assoziationsphänomene keine besondere Rolle spielen, sollten die ΔE -Werte den

TABELLE 4. ELEKTRONENENERGIEN EINIGER METALL/WASSERSTOFF- UND METALL/METALL-AUSTAUSCHREAKTIONEN nach Gl. (24), IN KCAL/MOL

Reaktanden*	Produkte*	ΔE	Σi
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Me}-\text{Li}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Li} + \text{CH}_4$	-13.3	0.029
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{Me}-\text{K}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{K} + \text{CH}_4$	-15.5	0.039
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Li} + \text{Me}-\text{K}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{K} + \text{Me}-\text{Li}$	-2.26	0.010
	$+ \text{Me}-\text{Li} \rightarrow$	14	$+ \text{CH}_4$
		-7.26	0.014
7	\rightarrow	14	-5.36

* Die Zahlen beziehen sich auf die laufende Nr. in Tab. 3. Den Rechnungen wurden hier die Hybridisierungsgrade aus den J_{13c-14} -Kopplungskonstanten zu Grunde gelegt, in allen anderen Fällen die Daten aus Tabelle 1.

Reaktionsenthalpien oder auch den Freien Enthalpien nahe kommen und sich zur Abschätzung von Gleichgewichtslagen verwenden lassen.

In Tabelle 4 sind noch die Summen der Ionencharaktere der an der Reaktion beteiligten Bindungen, $\sum i$, aufgenommen worden, wie sie sich aus den Daten der Tabelle 2 und Tabelle 3 ergeben. Die Ionencharaktere der Produkte sind darin positiv, die der Reaktanden negativ bezählt. Es erweist sich, dass in den untersuchten exergonischen Reaktionen stets

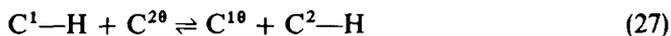
$$\sum i > 0 \quad (25)$$

d.h. die "Polaritätssumme" nimmt bei der Reaktion zu. Näherungsweise ergibt sich bei Reaktionen des betrachteten Typs

$$\Delta E \text{ (kcal/Mol)} = 440 \cdot \sum i \quad (26)$$

Die in derartigen Reaktionen zum Ausdruck kommende Affinität der elektro-negativsten organischen Gruppe zum elektropositivsten Bindungspartner ist auf die hohe "Ionen-Kovalenz-Resonanz"-Energie bei Paarung der Elemente möglichst gegensätzlicher Polarität zurückgeführt worden.²⁹ Wie man sieht, kann das Ergebnis aber mit Hilfe der Elektronegativitäts-Theorie auf rein klassisch-elektrostatischer Basis erklärt werden.

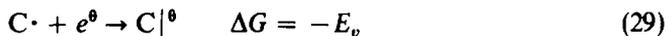
Es ist noch von Interesse, die besonders wichtige Metall/Wasserstoff-Austausch-reaktion (13) in der Grenze eines sehr stark elektropositiven Metalls zu betrachten. Wenn auch noch das Medium für die Ionisation oder Dissoziation der C—M-Bindungen förderlich ist und die Polarität der C—H-Bindungen vernachlässigt werden kann, geht (13) über in



In diesem Falle reduziert sich Gl. (24) zu

$$\Delta E = -\frac{\chi_{C^1}^{(1)} + \chi_{C^1}^{(2)}}{2} + \frac{\chi_{C^2}^{(1)} + \chi_{C^2}^{(2)}}{2} = -(E_{v.C^1} - E_{v.C^2}) \quad (28)$$

d.h. die Exothermizität der Reaktion ist gleich der Differenz der Elektronenaffinitäten von C^1 und C^2 . Auf Solvatationseffekte korrigierte Systeme vom Typ (27) würden sich also zur Messung von Elektronenaffinitäten



als den absoluten Massen der Stabilität von Carbanionen eignen, wo diese nicht direkt messbar sind. Verwendung von Metallen mit endlicher Elektronegativität (Gl. (13)) setzt—bei gleichen organischen Resten C^1 und C^2 —die Reaktionsenergie gegenüber der Grenze (28) herab. Geht man vom Metall/Wasserstoff- zum Metall/Metall-Austausch über, so verschwindet der Reaktionseffekt in dem Augenblick, in dem beide Metalle die gleiche Elektronegativität besitzen (Gl. (24), $\Delta n^* \rightarrow 0$).

Ziel der Theorie muss es bleiben, induktiv und konjugativ Carbanion-stabilisierende Gruppen in die bisherige Betrachtung aufzunehmen.

LITERATUR

¹ Teil I: H. F. Ebel, *Tetrahedron* **21**, 699 (1965).

² J. Hinze und H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 540 (1962).

- ³ J. Hinze, M. A. Whitehead und H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 148 (1963).
- ⁴ J. Hinze und H. H. Jaffé, *Canad. J. Chem.* **41**, 1315 (1963).
- ⁵ J. Hinze und H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **67**, 1501 (1963).
- ⁶ H. O. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1876 (1963).
- ⁷ R. P. Iczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2329 (1964).
- ⁸ L. Pauling, übersetzt von H. Noller: *Die Natur der chemischen Bindung*. 2. Aufl., S. 94. Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- ⁹ J. K. Wilmhurst, *J. Chem. Educat.* **39**, 132 (1962).
- ¹⁰ G. Stucky und R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4825 (1964).
- ¹¹ L. J. Guggenberger und R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5344 (1964).
- ¹² H. A. Staab, *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*. 3. Aufl.; S. 211. Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- ¹³ B. M. Mikhailov, *Tetrahedron* **21**, 1277 (1965).
- ¹⁴ W. E. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.* **202A**, 534 (1950).
- ¹⁵ N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).
- ¹⁶ J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.* **31**, 1427 (1959).
- ¹⁷ C. S. Foote, *Tetrahedron Letters* 579 (1963).
- ¹⁸ N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).
- ¹⁹ K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965).
- ²⁰ G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2022 (1963).
- ²¹ G. L. Closs und R. B. Larrabee, *Tetrahedron Letters* 287 (1965).
- ²² J. N. Shoolery, L. F. Johnson und W. A. Anderson, *J. Molecular Spectroscopy* **5**, 110 (1960).
- ²³ H. F. Ebel und R. Schneider, *Angew. Chem.* **77**, 914 (1965); *Angew. Chem. (Internat. Edit.)* **4**, 878 (1965).
- ²⁴ J. B. Conant und G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1212 (1932).
- ²⁵ D. E. Applequist und D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 743 (1963).
- ²⁶ R. M. Salinger und R. E. Dessy, *Tetrahedron Letters* 729 (1963).
- ²⁷ R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen und T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 460 (1966).
- ²⁸ D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry* Kap. 1. Academic Press, New York (1965).
- ²⁹ R. E. Dessy und W. Kitching in F. G. A. Stone und R. West: *Advances in Organometallic Chemistry* Bd. 4; S. 269. Academic Press, New York (1966).
- ³⁰ G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, *Liebigs Ann.* **571**, 167 (1951).
- ³¹ R. Waack und P. E. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1183 (1965).
- ³² T. L. Brown in F. G. A. Stone und R. West, *Advances in Organometallic Chemistry* Bd. 3; S. 365. Academic Press, New York (1965).