

Zur Theorie der Additions- und Substitutionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe

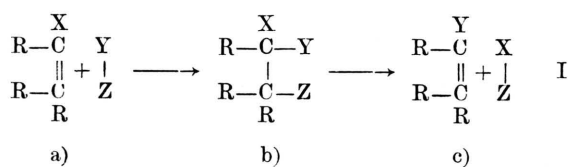
Von FRITZ SEEL

Aus der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **3a**, 35–46 [1948]; eingegangen am 30. August 1947)

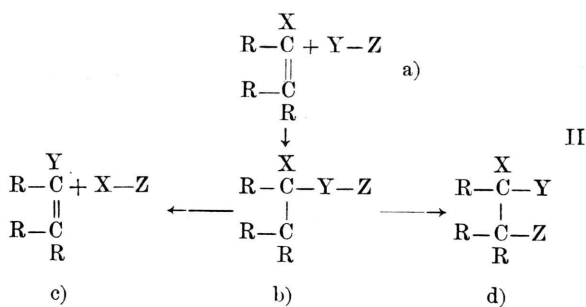
Nimmt man an, daß Additionen und Substitutionen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen über eine *gemeinsame Vorstufe* verlaufen, bei der eine Addition an nur *ein* Kohlenstoffatom eingetreten ist, so lassen sich weitgehende *Voraussagen* über den *Verlauf* derartiger Reaktionen machen, wenn man gleichzeitig die Änderung der energetischen Lage der Ausgangsverbindung sowie der Zwischen- und Endstufe durch den *Mesomerie-Effekt* berücksichtigt. Diese Änderungen werden mittels der Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie berechnet und die Ergebnisse der Rechnung können auch auf anschauliche Weise qualitativ interpretiert werden. Man gelangt hierdurch zu wertvollen Erkenntnissen über Zusammenhänge zwischen *Konstitution* und *Reaktivität* ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere wird die Ursache ihrer Zweiteilung in *Olefine* und *aromatische* Verbindungen erklärt. Es ergibt sich die einfach zu handhabende Regel, daß der Mesomerie-Effekt Reaktionen von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen über Stufen mit größtmöglicher Anzahl von Valenzformeln lenkt. Nach den durchgeführten theoretischen Betrachtungen hat dieses Prinzip an die Stelle desjenigen zu treten, welches in der einzelnen Valenzformel eine „Reaktionsformel“ erblickt.

Nach einer Anschauung von Wieland¹, welche auch von Thiele und Hollemann vertreten worden ist, beruhen die typischen *Substitutionsreaktionen* bei aromatischen Kohlenwasserstoffen auf einer primären Addition an eine Doppelbindung. Der Unterschied gegenüber den Olefinen soll nur darin bestehen, daß das Additionsprodukt alsbald unter Wiederherstellung der ursprünglichen Doppelbindung in das Substitutionsprodukt übergeht:



Einen anderen Reaktionsverlauf nehmen Pfeiffer und Wizinger² an: Die Verallgemeinerung ihrer Vorstellung besagt, daß nicht das fertige Anlagerungsprodukt das Durchgangsstadium (Aktivierungskonfiguration) der Substitution ist. Vielmehr soll die Analogie zwischen den Anlagerungen der Olefine und den Substitutionen der Benzol-

reihe darin bestehen, daß beide aus der gleichen Vorstufe hervorgehen, nämlich derjenigen Konfiguration, bei welcher die Addition nur an *einem* Kohlenstoffatom einer Doppelbindung eingetreten ist:

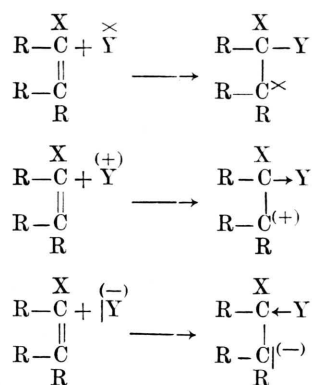


Je nachdem der an die Doppelbindung herantretende Addend zu seiner Bindung 1 oder 2 Valenzelektronen benötigt oder selbst 2 solche liefert, d. h. die Reaktion nach einem unpolaren oder polaren Mechanismus verläuft, stellt die Zwischenstufe IIb ein *Kohlenstoffradikal*, *Carbenium-* oder *Carbeniat-Ion* dar:

¹ H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 201 [1920].

² A. Pfeiffer u. R. Wizinger, Liebigs Ann. Chem. **461**, 132 [1928].





In Verbindung mit den Anschauungen der neuen physikalisch begründeten Theorie über den Bindungszustand von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen gestattet die zuletzt beschriebene Hypothese — nicht ebenso die erstere — auch eine befriedigende Deutung des Verlaufs vieler Additions- und Substitutionsreaktionen dieser Verbindungen, insbesondere der bekannten Tatsache, daß die Reaktionen nicht nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen an beliebigen Doppelbindungen eintreten, sondern nach strengen Auswahlregeln an ganz bestimmten Kohlenstoffatomen erfolgen.

Die Beschreibung von Verbindungen der hier zu betrachtenden Art — es handelt sich durchweg um solche mit konjugierten Doppelbindungen — steht in engem Zusammenhange mit dem Begriffe der *Mesomerie*, d. h. der Vorstellung, daß derartige Systeme nicht durch eine einzige Anordnung von Doppelbindungen zu charakterisieren sind, sondern durch die möglichen *Überlagerungsformen* einer Gesamtheit von solchen. Die für unsere Betrachtungen bedeutungsvollste Auswirkung hiervon ist, daß die Bildungsenergie des energetisch tiefsten Überlagerungszustandes (Grundzustandes) nicht mehr gleich der einer Anordnung mit lokalisierten Doppelbindungen, sondern um einen gewissen Betrag — welchen wir als „Mesomerie-Energie“ bezeichnen wollen — größer ist. Ganz dasselbe gilt auch dann, wenn eine ungesättigte Verbindung eine Umsetzung eingeht. Es kann auch beim Reaktionsprodukt Mesomerie vorliegen (wenn dieses noch 2 oder mehr konjugierte Doppelbindungen enthält) und insbesondere auch bei dem nach IIb formulierten Zwi-

schlenstadium (der Zustand der anormalen Valenzbetätigung erstreckt sich dann nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen auf mehrere Kohlenstoffatome); lediglich ist zu berücksichtigen, daß ein „vierbindig“ gewordenes Kohlenstoffatom nicht mehr an den mesomeren Valenzformeln beteiligt sein kann und hierdurch zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen voneinander getrennt werden. Die unmittelbare Folge hiervon ist die, daß in einer solchen Anordnung nicht mehr die einzelne Doppelbindung für sich allein, sondern das *ganze System* als *Reaktionseinheit*³ betrachtet werden muß, denn außer den Änderungen, welche eine bestimmte Additions- oder Substitutionsreaktion in bezug auf eine gedachte isolierte Doppelbindung verursacht, kommen im allgemeinen auch die Änderungen der Mesomerie-Energie in den einzelnen Reaktionsstufen zur Wirkung. Wie sich diese Verhältnisse unter Verwendung des Reaktionsschemas II darstellen, ist auf Tafel I an einigen Beispielen — Additionen und Substitutionen des Benzols, Hexatriens und Naphthalins — zu ersehen.

Jede der am mesomeren Überlagerungszustand beteiligten Konfigurationen mit lokalisierten Bindungen kann durch eine entsprechende „Valenzformel“ symbolisiert werden. Vom Standpunkt der vollständigen Theorie aus sind hierbei auch solche zu berücksichtigen, welche weniger Doppelbindungen enthalten, als maximal möglich sind (sog. „angeregte“ Valenzzustände, im Gegensatz zu letzteren, den „unangeregten“ Valenzzuständen), weil die Valenzelektronen, welche den zweiten Teil einer Doppelbindung bewirken, auch eine Bindung zwischen nicht benachbarten Atomen verursachen können. Da bei feststehender Konstitution der betrachteten Verbindungen wohl kaum Verwechslungen mit *normalen* Einfachbindungen eintreten können, ist auch dieser — schwache — Bindungsanteil, wie in der physikalischen Theorie üblich, durch einen Valenzstrich symbolisiert worden.

Die *Mesomerie-Energie* ungesättigter Kohlenwasserstoffe läßt sich als Vielfaches von charakteristischen Größen α und β mittels der beiden Rechenverfahren der quantenmechanischen Valenztheorie nach Slater und Pauling⁴ bzw. E. Hückel⁵ bestimmen; ebenso ist dies bei den angenommenen Reaktionszwischenstufen möglich. Es läßt sich abschätzen, daß die Mesomerie-Energie der diesen entsprechenden Radikal-, Carbenium- oder Carbeniat-Konfigurationen nicht allzu

³ Systeme von ungesättigten Doppelbindungen bilden — aus naheliegenden Gründen — auch bei der Wechselwirkung mit dem Licht Absorptions- bzw. Fluoreszenzeinheiten.

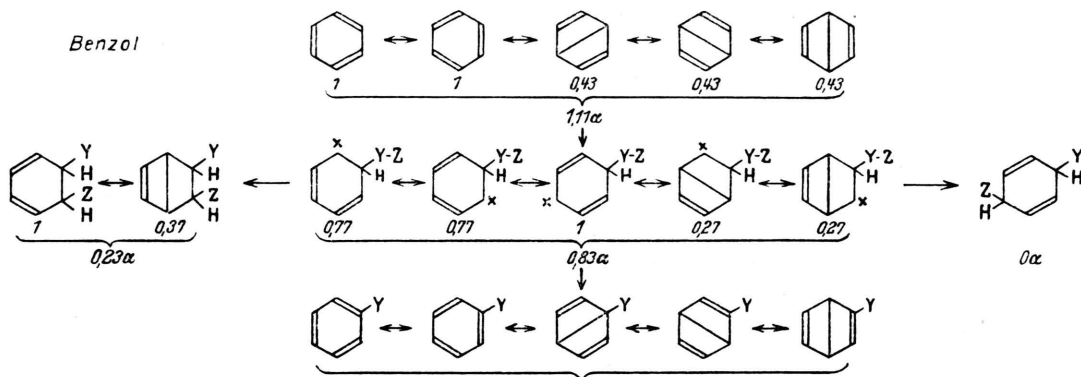
⁴ Vgl. z. B. L. Pauling u. G. W. Wheland, J. chem. Physics **1**, 362 [1933].

⁵ Vgl. E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 [1931].

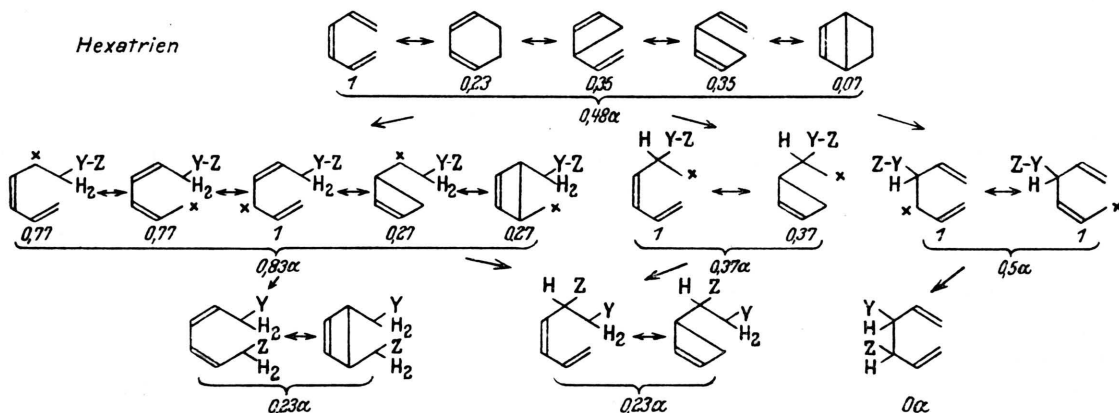
Tafel I. Valenzformeln zum Verlauf von Substitutions- und Additionsreaktionen an Benzol, Hexatrien und Naphthalin.

Die Zahlen unter den einzelnen Formeln geben die Beteiligung der entsprechenden „Valenzfunktion“ an der Eigenfunktion des Überlagerungszustandes an, diejenigen unter den Klammern die diesen entsprechenden Mesomerie-Energien als Vielfache des Energieparameters α Kreuze (X) kennzeichnen Kohlenstoffatome mit anomaler Valenzbetätigung. Die angegebenen „angeregten“ Valenzzustände sind nur bei unpolarem Reaktionsverlauf vollständig.

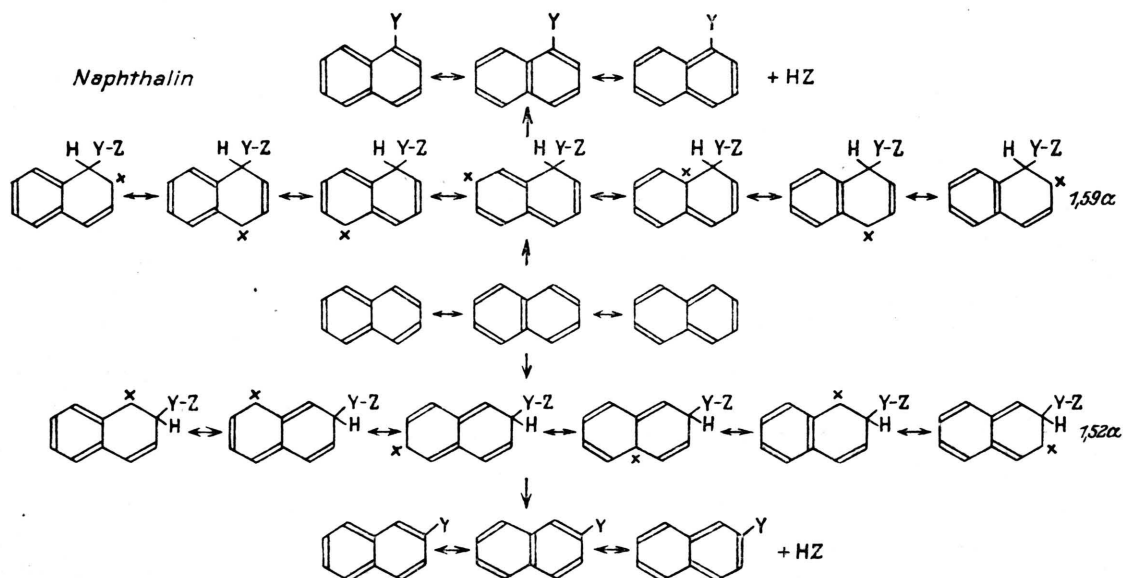
Benzol



Hexatrien



Naphthalin



verschieden ist, wenn nur die Ladung eine andere ist⁶ und die Zahl der Doppelbindungen zwischen den Atomen die gleiche bleibt. Die für Radikale ohne Abänderung der Rechenverfahren leicht zu gewinnenden Ergebnisse können damit auf die Carbenium- und Carbeniat-Formen übertragen werden, und gleichzeitig wird auch die Diskussion des unpolaren bzw. polaren Ablaufs der Reaktionen für unsere Betrachtungen überflüssig. Aus der somit der theoretischen Bestimmung zugänglichen Mesomerie-Energie der einzelnen Reaktionsstufen lassen sich dann die Änderungen derselben bei den Umsetzungen leicht gewinnen. Die Ergebnisse solcher Berechnungen für die in Tafel II verzeichneten ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind in den Tafeln III a und III b anschaulich dargestellt und im Anhang in Tab. 2 numerisch gegeben.

Eine Betrachtung der numerischen Werte ergibt zunächst, daß die beiden Verfahren, was den Gang der errechneten Größen betrifft, zu qualitativ im allgemeinen übereinstimmenden Ergebnissen führen, während die quantitative Übereinstimmung in manchen Fällen (z. B. beim Fulven und Cyclooktatetraen⁷) weniger gut ist (es zeigt sich dies in der Inkonstanz des Quotienten α/β). Letzteres liegt weniger an der mangelnden Güte der beiden Verfahren, als daran, daß sich die maßgebenden Werte — insbesondere die Änderungen der Mesomerie-Energien — als kleine Differenzen großer Zahlen ergeben. Die qualitative Äquivalenz der beiden Methoden ermöglicht es, die an den komplizierteren Molekülen mit erträglichem Rechenaufwand nur mittels des Hückelschen Verfahrens zu erhaltenden Werte durch die Slater-Paulingsche Theorie anschaulich zu interpretieren. Auf diese Weise können wertvolle Erkenntnisse von Zusammenhängen zwischen der Konstitution eines Kohlenwasserstoffs und seiner Reaktivität gewonnen werden.

Aus den Tafeln III ist ersichtlich, daß infolge des Mesomerie-Effektes Anlagerungsreaktionen bei Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen im allgemeinen *schwerer* verlaufen müssen als beim Äthylen oder an einer isolierten Doppelbindung. Die anschauliche Ursache hiervon ist, daß bei der Addition an eine Doppelbindung die Zahl der mesomeren Valenzformeln verringert und damit ein Aufwand an Mesomerie-

Energie benötigt wird. Nach der Größe dieses Energieaufwandes können zwei Gruppen von Kohlenwasserstoffen unterschieden werden: bei der ersten beträgt derselbe etwa 0,5 β , bei der zweiten 1 β und darüber. Es ist verständlich, daß bei der zweiten Gruppe Additionen weniger häufig stattfinden werden als bei der ersten, und tatsächlich sind auch innerhalb der Verbindungsklasse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe diese beiden Gruppen von Verbindungen, welche der Mesomerie-Effekt erwarten läßt, bekannt: einerseits die Olefine, welche vorwiegend Additionsreaktionen

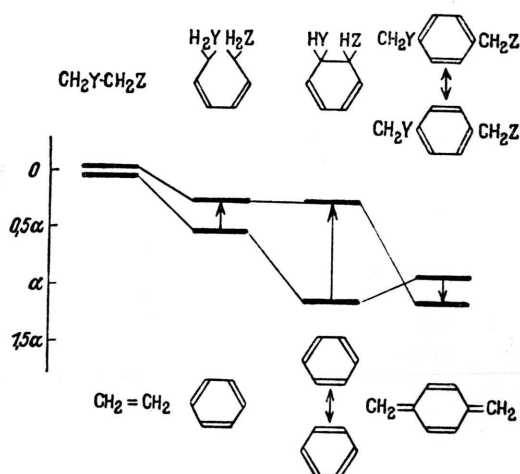


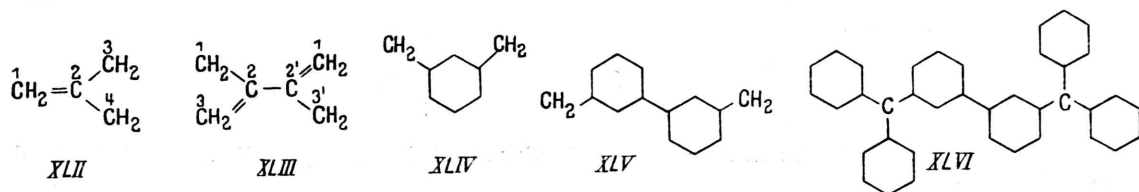
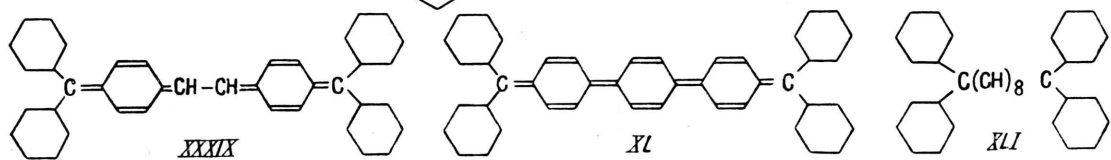
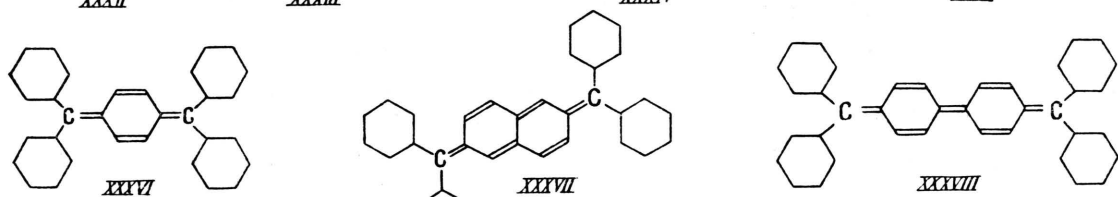
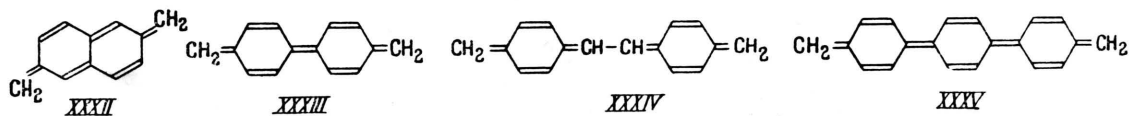
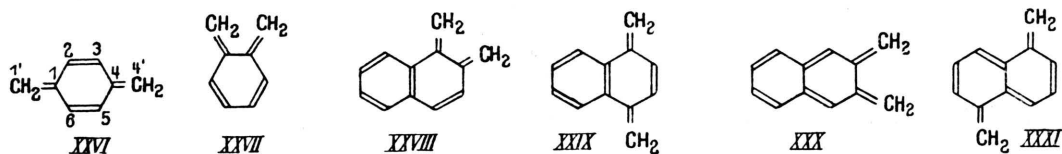
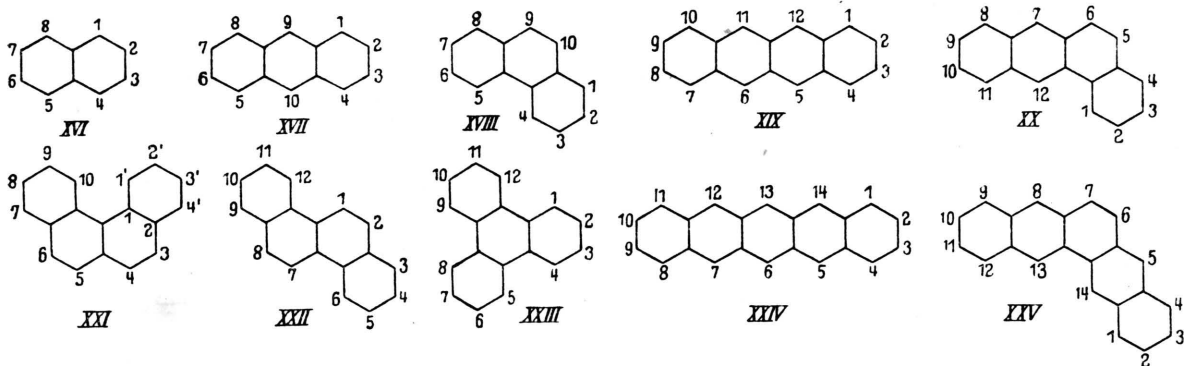
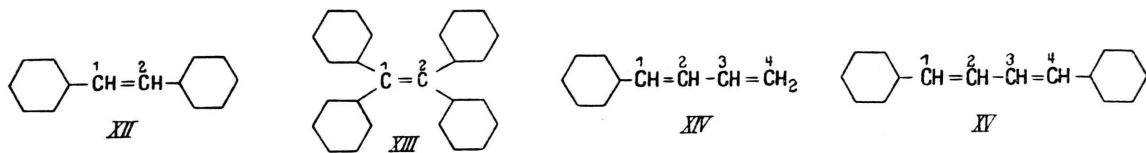
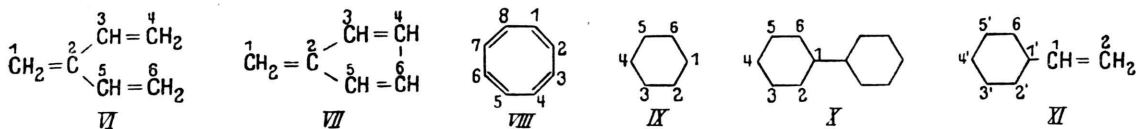
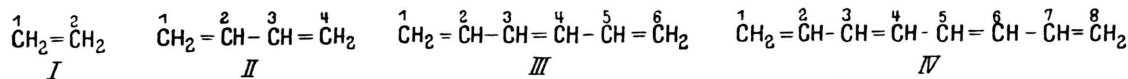
Abb. 1. Mesomerie-Energie von Äthylen, Hexatrien, Benzol und *p*-Xylylen und deren Änderung bei Additionsreaktionen.

eingehen, und andererseits die aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei welchen die Rückbildungstendenz des ungesättigten Systems zu den typischen Substitutionen führt. Bei einer dritten Gruppe von Verbindungen, nämlich den Chinondimethiden (XXVI bis XXXV) erfolgt die Addition wesentlich leichter als bei der isolierten Doppelbindung, was darin seinen Ausdruck findet, daß diese Stoffe als Monomere nicht mehr beständig sind, sondern beim Versuch ihrer Darstellung sich selbst addieren, d. h. polymerisieren. Ebenso wird auch die Nichtexistenz einer Reihe von Verbindungen — XLII bis XLV — erklärlich, welche sich bereits klassisch nicht mehr mit abgesättigten Valenzen formulieren lassen. Betrachtet man schließlich nicht nur die errechneten Differenzen, sondern die Mesomerie-Energien der Grundterme der Verbindungen vor und nach der Reaktion selbst, wie sie in Abb. 1 aufgezeichnet sind, so ge-

⁶ Vgl. G. W. Wheland, J. chem. Physics 2, 479 [1934]. Hierauf deutet auch der Befund, daß die langwelligste Absorptionsbande des Triphenylmethyls, Triphenylcarbeniumperchlorats und Triphenylmethyl-natriums in demselben Bereich liegt.

⁷ Vgl. hierzu E. Hückel, Z. Elektrochem. 43, 752 [1937].

Tafel II. Zusammenstellung der Formeln der behandelten ungesättigten Kohlenwasserstoffe.



Tafel III a. Änderung der Mesomerie-Energie bei Additions- und Substitutionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe als Vielfaches des Energieparameters β^* .

Verbindung		Vorstadium der Addition und Substitution			Addition				
			$-\beta$	0	$+\beta$		0	$+\beta$	$+2\beta$
I	Äthylen	1		•		1, 2	•		
II	Butadien	1		—		1, 2		—	
		2				1, 4		—	
III	Hexatrien	1		—		1, 2		—	
		2			—	1, 4		—	
		3			—	1, 6		—	
IV	Oktatetraen	1		—		1, 2		—	
V	$C_nH_{n+2} \quad n \rightarrow \infty$	1		—		1, 2		—	
VI	<i>asymm.</i> Divinyläthylen . . .	1		—		1, 2		—	
						1, 4		—	
VII	Fulven	1		—		1, 2		—	
		2			—	3, 4		—	
		3			—			—	
		4			—			—	
VIII	Cyclo-oktatetraen	1		—		1, 2		—	
IX	Benzol	1		—		1, 2		—	
						1, 4		—	
X	Diphenyl	1		—				—	
		2			—			—	
		3			—			—	
		4			—			—	
XI	Phenyläthylen (Styrol) . . .	1		—		1, 2		—	
		2			—			—	
		1'			—			—	
		2'			—			—	
		3'			—			—	
		4'			—			—	
XII	1.2-Diphenyläthylen . . . (Stilben)	1		—		1, 2		—	
XIII	Tetraphenyläthylen	1		—		1, 2		—	
XIV	1-Phenylbutadien	4		—		3, 4		—	
						1, 4		—	
XV	1.4-Diphenylbutadien	1		—		1, 2		—	
						1, 4		—	
XVI	Naphthalin	1		—		1, 2		—	
		2			—	1, 4		—	
		9			—	1, 5		—	
					—	1, 7		—	
					—	1, 9		—	
					—	2, 3		—	
					—	2, 6		—	
					—	9, 10		—	
XVII	Anthracen	1		—		1, 2		—	
		2			—	1, 4		—	
		9			—	2, 3		—	
					—	9, 10		—	

* Die Extremalwerte, welche den Reaktionsverlauf bestimmen, sind ausgezogen. Die Ziffern bedeuten den Ort der Addition.

Tafel IIIb. Änderung der Mesomerie-Energie bei Additions- und Substitutionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe als Vielfaches des Energieparameters β^* .

Verbindung		Vorstadium der Addition und Substitution			Addition					
			$-\beta$	0	$+\beta$		$-\beta$	0	$+\beta$	$+2\beta$
XVIII	Phenanthren	1 2 3 4 9				1, 2 2, 3 3, 4 9, 10				
XIX	Tetracen	5 15				5, 12 15, 16				
XX	Tetraphen	7 12				5, 6 7, 12				
XXI	1.2-Benzphenanthren .					3, 4				
XXII	Chrysen					1, 2				
XXIII	Triphenylen					1, 2				
XXIV	Pentacen	6				1, 4 5, 14 6, 13				
XXV	Pentaphen	5				5, 14 6, 7				
XXVI	Chinondimethide**: <i>p</i> -Xylylen	1'				1', 4' 1', 1 2, 3				
XXVII	<i>o</i> -Xylylen									
XXVIII	1.2-Naphthochinon- .									
XXIX	1.4-Naphthochinon- .									
XXX	2.3-Naphthochinon- .									
XXXI	1.5-Naphthochinon- .									
XXXII	2.6-Naphthochinon- .									
XXXIII	4.4'-Diphenochinon- .									
XXXIV	4.4'-Stilbenchinon- .									
XXXV	4.4''-Terphenochinon- dimethid									
	Chinontetraphenyl- dimethide:									
XXXVI	<i>p</i> -Xylylen									
XXXVII	2.6-Naphthochinon- .									
XXXVIII	4.4'-Diphenochinon- .									
XXXIX	4.4'-Stilbenchinon- .									
XL	4.4''-Terphenochinon- tetraphenyldimethid									
XLI	Tetraphenyldekapentaen	1				1, 10				
XLII	Isobutendiyl	1				1, 2				
XLIII	2.2'-Diallyldiyl . . .	1				1, 1'				
XLIV	<i>m</i> -Xylylen	1'				1', 3'				
XLV	3.3'-Dimethenyldiphenyl									
XLVI	3.3'-Bis-(diphenyl- methenyl-)diphenyl .									

** Bei den Chinondimethiden beziehen sich die Werte, sofern nicht anders vermerkt ist, auf eine Addition an den Methylenkohlenstoffatomen.

langt man zu einer anschaulichen Begründung der Rechenergebnisse. Bei der ersten Gruppe von Kohlenwasserstoffen, den Olefinen, bleibt die Zahl der Valenzformeln mit maximaler Anzahl von Doppelbindungen nach Additionen gleich (nämlich 1) und die Änderung der Mesomerie-Energie ist klein, weil sie nur durch die am Grundzustand weniger stark beteiligten und energetisch weniger ins Gewicht fallenden „angeregten“ Zustände verursacht wird. Bei den aromatischen Verbindungen wird die Zahl der „unangeregten“ Valenzzustände um mindestens 1 erniedrigt, was sich energetisch stärker bemerkbar macht. Bei der dritten Verbindungsklasse wird die Zahl der unangeregten Valenzzustände bei geeigneter Addition sogar größer, was einen Gewinn an Mesomerie-Energie beim Additionsprodukt verursacht.

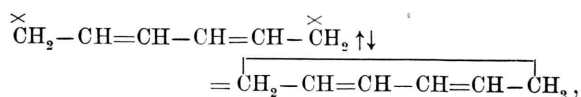
Eine durchaus entsprechende Gruppeneinteilung läßt auch die den Additions- und Substitutionsreaktionen gemeinsame *Vorstufe* erkennen; sie ist in derselben Weise durch die energetische Lage der Grundterme der betrachteten Verbindungen zu erklären. Aus dem gegenüber der isolierten Doppelbindung *erschwererten Reaktionseinsatz* ergibt sich die Begründung für die *Reaktionsträgheit* gewisser *aromatischer* Verbindungen, welche beim *Benzol* ihren Maximalwert erreicht. Andererseits finden sich bei den aromatischen Verbindungen aber auch Fälle, bei welchen der Reaktionseinsatz leichter erfolgt als bei der isolierten Doppelbindung (XIX, XXIV) und diese sind tatsächlich als äußerst reaktionsfähig bekannt geworden.

Über diese orientierenden Betrachtungen hinausgehend, ermöglichen die theoretischen Ergebnisse die Deutung mannigfaltigster experimenteller Einzelheiten. Deren Beschreibung soll sich jedoch an dieser Stelle auf das wesentlichste beschränken.

* E. Hückel, Z. Elektrochem. **43**, 827 [1937]. In einer kritischen Stellungnahme zur Theorie der Substitutionsreaktionen an Benzolderivaten (Z. physik. Chem., Abt. B, **35**, 163 [1937]) betrachtet E. Hückel jedoch einen entsprechenden Reaktionsverlauf beim *Benzol* als theoretisch unwahrscheinlich, weil die Ausbildung der Vorstufe hier einen extrem hohen Aufwand an Mesomerie-Energie benötigt. Dieser Einwand läßt sich vielleicht dadurch entkräften, daß für die energetische Lage der einzelnen Reaktionsstufen ja nicht die Änderungen der Mesomerie-Energie allein maßgebend sind. Hückel schritt deshalb auch nicht zu der an sich vom Standpunkt der Slater-Paulingschen Theorie naheliegenden Diskussion dieses Reaktionsverlaufes bei substituierten Benzolen, sondern behandelte diese auf andere Weise.

Die Ergebnisse an den *unsubstituierten Polyenen* wurden — so wie sie sich vom Standpunkt des von ihm bevorzugten Verfahrens darstellen — bereits von E. Hückel⁸ eingehend diskutiert, so daß eine Wiederholung unnötig erscheint. Die Behandlung nach der Slater-Paulingschen Theorie führt zu völlig entsprechenden Resultaten, erschien aber deshalb interessant, weil sie in engerer Beziehung zu der auch von chemischer Seite entwickelten Mesomerievorstellung steht.

In diesem Zusammenhang ergibt sich als besonders bemerkenswert, daß die „Reaktionsformel“, welche einer bestimmten Addition fiktiv zugrundegelegt werden kann, z. B.



für die Addition an den endständigen Kohlenstoffatomen des *Hexans*, nicht mit demjenigen „angeregten“ Valenzzustand identisch ist, welcher am stärksten am Grundzustand des Moleküls beteiligt ist. Die Deutung einer einzelnen mesomeren Valenzformel als Reaktionsformel erscheint damit ziemlich wertlos.

Die *endständig phenylsubstituierten Polyene* nehmen eine Stellung zwischen den Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ein. Der Einsatz der Reaktion erfolgt an der *Athylenbindung* am leichtesten (vgl. XI), er wird mit zunehmender Zahl der Substituenten in steigendem Maße erschwert (XI, XII, XIII; XIV, XV) und die Behinderung der Addition findet in der „Maskierung“ der zentralen Doppelbindung im *Tetra-phenyläthylen* (XIII) ihren Höhepunkt. Die Addition in 1.2-Stellung ergibt nach der Rechnung die stabilsten Additionsprodukte, was vom Experiment bestätigt wird⁹.

Bei den *polycyclischen* aromatischen Kohlenwasserstoffen führt die Addition jedoch erfahrungsgemäß nicht immer zu den stabilsten Anordnungen, welche die Theorie erwarten läßt: Tetraphen (XX) und Pentaphen (XXV) addieren nicht als Phenanthrene (Phene) in 5.6- bzw. 6.7-Stellung, sondern als Anthracene (Acene) in 7.12- bzw. 5.14-Stellung. Obwohl die 1.2- und 9.10-Addition als energetisch ziemlich gleichwertig erscheinen, bildet Anthracen (XVII) praktisch nur 9.10-Additionsprodukte. Phenanthren (XVIII) verhält sich additionsträger als Anthra-

⁹ F. Straus, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2866 [1909].

cen, während nach Schema I das Umgekehrte der Fall sein sollte, wie in diesem Fall auch durch die thermochemisch bestimmten Mesomerie-Energien¹⁰ der Kohlenwasserstoffe und der ungesättigten Systeme ihrer Dihydroprodukte zu belegen ist:

Anthracen	104 kcal/Mol	} $\Delta = 30$ kcal/Mol
9.10-Dihydro-anthracen ¹¹	74 kcal/Mol	
Phenanthren	110 kcal/Mol	} $\Delta = 23$ kcal/Mol
9.10-Dihydro-phenanthren ¹¹	87 kcal/Mol	

Ebenso verläuft auch die Substitution bei Anthracen leichter als bei Phenanthren. Es ist daraus zu schließen, daß das Reaktionsschema I hier sowohl für Additionen als auch für Substitutionen nicht zutreffen kann. Die theoretische Deutung erweist sich jedoch dann als mit der Erfahrung übereinstimmend, wenn man das *Schema II* zugrundelegt und berücksichtigt, daß der Verlauf von Reaktionen durch die energetische Lage der in Frage kommenden Zwischenstufen bestimmt wird. Das in Abb. 2 dargestellte *Termschema* zum Verlauf von Additionsreaktionen am Tetraphen soll die vorliegenden Verhältnisse veranschaulichen.

Mit dieser Vervollständigung der Theorie wird auch richtig wiedergegeben, daß die *Geschwindigkeit* der *Additionsreaktionen* (z. B. Peroxydbildung und Anlagerung von Maleinsäureanhydrid) in der Reihe Anthracen, Tetracen, Pentacen (XVII, XIX, XXIV) zunimmt und die Kohlenwasserstoffe mit gewinkelter Ringanordnung (XVIII, XX, XXI, XXII, XXIII) sich reaktionsträger verhalten als die linearen. Im besonderen ermöglichen die formulierten Reaktionszwischenstufen, in Verbindung mit einer Betrachtung des Mesomerie-Effektes, die *Vorhersage* des Verlaufs von *Substitutionsreaktionen*, und zwar sowohl was die Geschwindigkeit derselben wie auch den Ort betrifft, an welchem dieselben eintreten. Nach den in den Tafeln IIIa und IIIb dargestellten Rechengenergebnissen ist zu erwarten, daß mit zunehmender Leichtigkeit gegenüber Benzol substituieren: Diphenyl in 2.4-, Naphthalin in 1-, Chrysen in 2-, Anthracen in 9-, Tetracen in 5- und Pentacen in 6-Stellung. Beim Phenanthren erscheint die Substitution am mittleren Ring wie auch in den äußeren Ringen als gleich wahrscheinlich (während für die Addition die 9.10-Stellung eindeutig bevorzugt erscheint). Diese Aussagen lassen sich,

¹⁰ Den Angaben von E. Hückel, Z. Elektrochem. **43**, 752 [1937] entnommen.

¹¹ Als Mesomerie-Energien sind die von 2 Benzol-Mol. bzw. 1 Diphenyl-Mol. eingesetzt.

was den primären Eintritt von Substitutionen betrifft, durch Nachlesen in der Fachliteratur¹² uns schwer quantitativ bestätigen.

Besonders erfolgreich kann man sich auch hier wieder der Möglichkeit der anschaulichen Interpretierung bedienen, welche die Slater-Paulingsche Theorie zuläßt. Da die Mesomerie-Energie allgemein mit der Zahl der möglichen Valenzformeln anwächst, kann die energetisch günstigste Vorstufe der Additions- und Substitutionsreaktionen einfach durch Aufzeichnen und Abzählen der möglichen Valenzformeln ermittelt werden, wobei es genügt, die „unangeregten“ Valenzzustände zu betrachten (vgl. auch Tafel III). Man kann auf

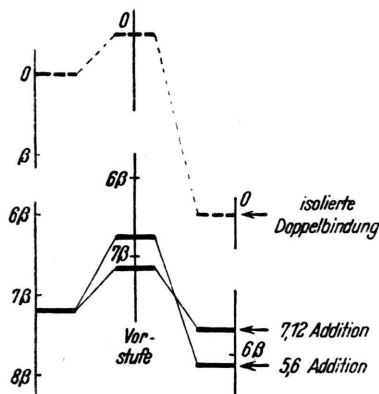


Abb. 2. Termschema zum Verlauf von Additionsreaktionen am Tetraphen.

diese Weise mit Hilfe der Tab. 1 leicht die angeführten Substitutionsregeln bestätigen.

Es ergibt sich damit ein besonders *einfaches Prinzip*, welches gestattet, den Einfluß des mesomeren Effektes auf den Verlauf von Reaktionen zu beurteilen: Der *Mesomerie-Effekt* lenkt den Verlauf von Umsetzungen an Systemen mit konjugierten Doppelbindungen über *Reaktionsstufen* mit *größtmöglicher* Anzahl von *Valenzformeln*. Dieses Prinzip hat an die Stelle desjenigen zu treten, welches in der einzelnen Valenzformel eine „Reaktionsformel“ erblickt.

Schließlich läßt sich deuten, daß durch *Phenylsubstitution* an den Methylenkohlenstoffatomen die Chinondimethide (XXVI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV) und diejenigen Verbindungen, welche klassisch nur als Biradikale formulierbar sind (XLV), *stabilisiert*¹³ werden, wenn auch trotzdem noch äußerst reaktionsfähige Verbin-

¹² Vgl. insbes. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941.

¹³ Vgl. F. Seel, Naturwiss. **33**, 60 [1946].

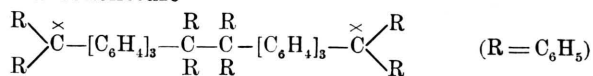
Ausgangsverbindung		z	Ort der Addition	z
XI	Diphenyl	4	1	6
			2	9
			3	6
			4	9
XVI	Naphthalin	3	1	7
			2	6
			9	5
XVII	Anthracen	4	1	12
			2	10
			9	16
XVIII	Phenanthren	4	1	13
			2	11
			3	12
			4	12
XIX	Tetracen	5	9	13
			1	18
			2	15
			5	27
XX	Tetraphen	7	5	24
			6	21
			7	24
			12	27
XXI	1.2-Benz-phenanthren	8	3	24
			4	22
XXII	Chrysen	8	1	21
			2	26
XXIII	Triphenylen	9	1	23
			2	22
XXIV	Pentacen	6	1	25
			2	21
			5	32
			6	45
XXV	Pentaphen	10	6	33
			5	44

Tab. 1. Anzahl der unangeregten Valenzformeln (z) bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren radikalischen Monoadditionsprodukten.

dungen entstehen müssen. Daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie beim Anthracen und seinen linearen Homologen (XIX, XXIV), ist aus Tafel III b unschwer zu erkennen. Alle diese Verbindungen gliedern sich durch die Betrachtung des Mesomerie-Effektes auf natürliche Weise in das gesamte System der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein; es ist nicht notwendig, ihr großes Reaktionsvermögen durch das Vorhandensein „freier Valenzen“ zu erklären¹⁴. Im einzelnen bestätigt die Theorie wiederum quantitativ, daß die Reaktivität der *Chinontetraphenyl-*

¹⁴ Verbindungen, welche wie das *Pentacen* (XXIV) oder der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff (XXXVIII) ein biradikalartiges Reaktionsvermögen aufweisen, ohne in Wirklichkeit freie Valenzen zu besitzen, sollen nach einem Vorschlag des Verfassers als „*Biradikaloide*“ bezeichnet werden.

dimethide in der Reihenfolge XXXVI, XXXVII, XXXVIII, XXXIX, XL zunimmt, was in der Steigerung der Geschwindigkeit der Peroxydbildung von XXXVI nach XXXIX¹⁵ und in der bei XL und seinem Quaterphenylhomologen¹⁶ einsetzenden Polymerisation zum Ausdruck kommt. Es ergibt sich auch, daß *Tetraphenylpolyene* bis zum Tetraphenyldekapentaen ein geringeres Reaktionsvermögen zeigen müssen als die Chinondimethide, was sich durch Abb. 1 wiederum anschaulich deuten läßt. Bei der Polymerisation von XL ist bemerkenswerterweise auch die (bi-) radikalische Zwischenstufe



beobachtbar, welche zum Paramagnetismus¹⁶ dieser Verbindung führt. Die Stabilisierung der Zwischenstufe erklärt sich hier dadurch, daß auch die radikalische „Hälfte“ derselben, das Terphenyl-diphenylmethyl, sicher ein (im reversiblen Gleichgewicht mit dem Äthan) stabiles Radikal ist. —

Selbstverständlich kann die hier entwickelte Theorie der Additions- und Substitutionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch keineswegs einen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, da von den mannigfaltigen Ursachen, welche den Verlauf solcher Reaktionen beeinflussen können, *allein* der Mesomerie-Effekt berücksichtigt wird. Dennoch ist außerordentlich bemerkenswert, ein wie großes Tatsachenmaterial von dem eingenommenen Standpunkt mit wenigen Hypothesen geordnet und verständlich gemacht werden kann. Es lassen sich auch noch allgemeinere Anwendungsmöglichkeiten der Theorie voraussehen, wie orientierende Untersuchungen an substituierten Benzolen und Heterocyclen bereits ergeben haben.

Ursache für die starke, häufig ausschlaggebende Einwirkung des mesomeren Effektes auf den Verlauf von Reaktionen ungesättigter Verbindungen dürften die damit verbundenen großen Änderungen der Bindungsenergien sein. Thermochemisch kommt dies in dem hohen Wärmeäquivalent der beiden Parameter α und β — etwa 37 bis 44 kcal/Mol^{7,17} bzw. 20 kcal/Mol^{7,18} — zum Aus-

¹⁵ G. Wittig u. A. Klein, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2087 [1939].

¹⁶ E. Müller u. H. Pfanz, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1051, 1075 [1941].

¹⁷ A. L. Sklar, J. chem. Physics **5**, 669 [1937].

¹⁸ Diese empirischen Daten schließen die gesamte Änderung der Bindungsenergien (von Doppel- und Einfachbindungen) durch den Mesomerie-Effekt ein.

Tab. 2. Mesomerie-Energie der in den Tafeln I und II angeführten ungesättigten Kohlenwasserstoffe und ihrer Mono- und Di-Additionsprodukte.

II	0,47 ^H (0,23 ^P)	1	0,83 ^H (0,50)	1, 2	0 (0)	XVII	5,31 ^H (3,09)	1	5,06	1, 2	4,08 (2,10 ^P)
		2	0 (0)	1, 4	0 (0)			2	4,91	1, 4	3,68 (2,04 ^P)
III	0,99 (0,48 ^P)	1	1,46 (0,82)	1, 2	0,47 ^H (0,23 ^P)			9	5,30	2, 3 9, 10	3,56 4,00 2,22
		2	0,47 (0,23)	1, 4	0 (0)	XVIII	5,45 ^P (3,15)	1	5,15	1, 2	4,13
		3	0,83 ^H (0,50)	1, 6	0,47 ^H (0,23 ^P)			2	4,95	2, 3	3,80
IV	1,52 (0,73 ^P)		2,05 ^H		0,99 (0,48 ^P)			3	5,04	3, 4	4,08
V	n · 0,27	1	(n-1) 0,27 + 1	1, 2	(n-2) 0,27			4	5,06	9, 10	4,38 (2,37 ^P)
						XIX	6,93	9	5,15		
VI	1,22 (0,44 ^P)	1	1,46 0,82	1, 2	0 (0)	XX	7,14	5	7,00	5, 12	5,68
				1, 4	0,47 ^H (0,23 ^P)			15	5,23	15, 16	3,91
						XXI	7,19	7	7,10	5, 6	6,08
VII	1,47 (0,5)	1	1,85 (0,73)	1, 2	0,47 (0,23)	XXII	7,13	12	7,00	7, 12	5,68
		2	0,47 (0,23)	3, 4		XXXIII	7,27			3, 4	6,12
		3	1,46 (0,82)			XXIV	8,54	6	8,70	1, 2	5,92
		4	0,04 (0,55)							1, 4	6,93
VIII	1,66 ^H (1,30 ^P)	1	2,05 ^H	1, 2	0,99 ^H (0,48 ^P)	XXV	8,86	5	8,76	5, 14	7,31
IX	2,00 ^H (1,11 ^P)	1	1,46 (0,82)	1, 2	0,47 ^H (0,23 ^P)	XXVI	1,93 (0,90)		2,72 ^H (1,41)	1, 4	2,00 (1,11)
				1, 4	0 (0)					1, 1 2, 3	1,22 0,99
X	4,38 ^H	1	2,82			XXVII	1,95		2,72 ^H		2,00 ^H
		2	4,00			XXVIII	3,80		4,49 ^P		3,68 ^H
		3	3,83			XXIX	3,81		4,49 ^P		3,68 ^H
		4	3,94			XXX	3,56		4,43 ^P		3,68 ^H
XI	2,42	1	2,00 ^H			XXXI	3,57		4,49 ^P		3,68 ^H
		2	2,72 ^H			XXXII	3,48		4,43 ^P		3,68 ^H
		1	1,46			XXXIII	4,12		5,14 ^P		4,38 ^H
		2	2,05			XXXIV	4,65		5,66		4,88
		3	1,88			XXXV	6,42		7,53		6,77
		4	2,00			XXXVI	11,88		11,79		10,00
XII	4,88 ^H	1	4,72	1, 2	0,88	XXXVII	13,49		13,48		11,68
XIII	9,72 ^H	1	9,30	1, 2	8,00	XXXVIII	14,17		14,20		12,38
XIV	2,94	4	3,38	3, 4	2,42	XXXIX	14,68		14,71		12,88
				1, 2	2,00				16,60		14,77
XV	5,40 ^H	1	5,38	1, 2	4,42	XL	16,55		16,60		14,77
				1, 4	4,00	XLI	11,90	1	11,57	1, 10	10,06
XVI	3,68 ^H (2,04 ^P)	1	3,38	1, 2	2,42 (1,31 ^P)	XLII	- 0,54 (0)	1	0,83	1, 2	0 (0)
		2	3,20	1, 4	2,00 ^H (1,11 ^P)				0,5		
				1, 5	1,52 (0,73 ^P)	XLIII	0 (- 0,28)	1	0,04 (0,55)	1, 1'	0,47 (0,23)
		9	2,61					1'	2,72	1', 3'	2,00 ^H
				1, 7	1,44	XLIV	1,43		5,10		4,38 ^H
				1, 9	1,52	XLV	3,82		14,18		12,38
				2, 3	1,96	XLVI	13,98				
				2, 6	1,45						
				9, 10	0,94 (0,46 ^P)						

Die kursiv gedruckten Werte stellen das Vielfache des Parameters α dar, die übrigen des Energieparameters β

druck. Die beobachteten Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei berechneten Änderungen der Differenzen der Mesomerie-Energien um 0,1 Einheiten sind damit in Einklang zu bringen.

Anhang

In Tab. 2 sind die Werte der Mesomerie-Energien der behandelten ungesättigten Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Die mit H und P bezeichneten Werte sind aus Arbeiten von E. Hückel¹⁷ bzw. L. Pauling und J. Sherman¹⁹ entnommen, die übrigen wurden vom Verf. neu berechnet. Die neuerdings von J. Syrkin und M. Diatkina²⁰ veröffentlichten Werte der Mesomerie-Energien von 70 mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen waren dem Verf. nicht zugänglich.

Das angeführte umfangreiche Zahlenmaterial ermöglicht eine Prüfung des vor kurzem von H. Hartmann²¹ angegebenen weitgehend vereinfachten Näherungsverfahrens auf breiterer Grundlage. Während die an den kondensierten 6-Ring-Systemen (XVI bis XXV) und den Polyphenylenen (5.6- bzw. 6.7-Additionsprodukte von XX bzw. XXV) nach der ausführlichen, wie auch der vereinfachten Rechenmethode zu erhaltenden Werte genügend gut übereinstimmen, ist dies bei den einfachen linearen Polyenkettten und den aryl-

substituierten Polyenen weit weniger der Fall. Die nach dem vereinfachten Verfahren ermittelten Werte für die letztgenannten ungesättigten Systeme (welche gerade bei den Additionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe vielfach berechnet werden müssen) liegen durchweg zu hoch, und zwar derartig, daß der charakteristische Unterschied zwischen Olefinen und aromatischen Verbindungen verschwindet. Bei den Kohlenwasserstoffen XXVI und XLIV, XXXIII und XLV, XXXVIII und XLVI erhält man nach dem verkürzten Verfahren den gleichen Betrag an Mesomerie-Energie für jedes Stoffpaar, während das ungekürzte recht erhebliche Unterschiede ergibt. Nur das letzte Ergebnis stimmt mit der Erfahrung überein (vgl. z. B. die Unterschiede zwischen dem „Tschitschibabinschen“, XXXVIII, und dem „Schlenkschen Kohlenwasserstoff“, XLVI). Wenn sich auch in einzelnen Fällen die beobachteten Additionsreaktionen mittels des Hartmannschen Verfahrens begründen lassen, so werden andererseits die Beziehungen zwischen den einzelnen Stoffen nicht richtig erfaßt, wie z. B. die zunehmende Additionsfähigkeit in den Reihen XVII, XIX, XXIV (Acene) und XXXVI bis XL (Chinontetraphenyldimethide). (Gerade dieses Verhalten ist aber für die genannten Verbindungen charakteristisch und der Erklärung bedürftig.) Da kleine Änderungen der berechneten Zahlenwerte von Bedeutung sind, geschieht die von Hartmann durchgeführte Vereinfachung der quantentheoretischen Rechenverfahren — obwohl sie größenordnungsmäßig richtige Werte liefert — zwangsläufig auf Kosten einer nicht unerheblichen Minderung ihrer Leistungsfähigkeit.

¹⁹ L. Pauling u. J. Sherman, J. chem. Physics 1, 606 [1933].

²⁰ J. Syrkin u. M. Diatkina, Acta physico-chimica URSS 21, 641 [1946].

²¹ H. Hartmann, Z. Naturforschg. 2a, 259 [1947].

Theoretischer Beitrag zur Arbeit von R. Hilsch über das „Wirbelrohr“

VON GERD BURKHARDT

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. 3a, 46–51 [1948]; eingegangen am 10. Mai 1947)

Es wird gezeigt, daß sich die Vorgänge in einem Wirbelrohr nach R. Hilsch unter geeigneten Vereinfachungen rechnerisch befriedigend genau erfassen lassen. Dies gelingt durch Einführung eines „Trennfaktors“ α , der die Trennung des Gases durch den quantitativ wohl kaum erfaßbaren Strömungsmechanismus bei der Entspannung der rotierenden Gasmasse beschreiben soll. Seine Größe und Veränderlichkeit bei Variation der Versuchsbedingungen werden durch eine plausible Näherungsbetrachtung erhalten. Auf diese Weise werden die Temperaturänderung des ausströmenden Gases, die erzielbaren Kälte- bzw. Wärmemengen und der Nutzeffekt berechnet und der Einfluß der verschiedenen Konstruktionsdaten auf diese Werte diskutiert.

Von R. Hilsch¹ wurde eine einfache und sehr sinnreiche Konstruktion angegeben, um durch adiabatische Expansion eines Gases einen Kaltluftstrom zu erzeugen, wobei die bei der Expansion freiwerdende Energie in Form eines Warmluftstromes getrennt abgeführt werden kann. Es kön-

¹ R. Hilsch, Z. Naturforschg. 1, 208 [1946].

nen auf diese Weise beachtliche Kältemengen erzeugt werden, ohne jeglichen, bei sonstigen Kältemaschinen erforderlichen technischen Aufwand. In ein Rohr vom Radius r wird durch eine Düse (Radius d) an der Rohrwand tangential zur Rohrwand und senkrecht zur Achse ein Luftstrom von hohem Druck p_0 eingepulst. In der Rohrhälfte rechts der