

tion der Integrationsvariablen) die  $T_1$ -Abhängigkeit der in ein Integral umgeschriebenen Summe (6) berechnen:

$$q^h = \gamma L T_1^8 \Delta T \quad (9)$$

( $\gamma$  genähert unabhängig von  $L$ ,  $T_1$  und  $\Delta T$ ).

Der daraus resultierende Zusatzterm zur Wärmeleitfähigkeit (2.5) ist offenbar

$$\lambda^h = -\gamma L^2 T_1^8. \quad (10)$$

Wenn man  $q^h$  geschickt in der Form

$$q^h = \frac{1}{2} \frac{L}{V} \sum_{ts} \hbar \omega_s^t \varepsilon_s^t \dot{N}_s^t \Big|_{\text{Stoß}}^0$$

$$\varepsilon_s^t = \begin{cases} +1 & \text{für } v_s^t > 0, \\ -1 & \text{für } v_s^t < 0 \end{cases} \quad (11)$$

schreibt, kann man sich leicht davon überzeugen, daß  $\gamma$  positiv ist. Die Stöße bewirken also tatsächlich einen Wärmewiderstand.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. HEBER, Jena, für wertvolle kritische Hinweise sowie Herrn Dr. G. HELMIS, Berlin, für eine anregende Diskussion. Herrn Prof. Dr. K. SCHUSTER gilt mein Dank für die Möglichkeit, an seinem Institut die vorliegende Arbeit anfertigen zu können.

## Theoretische Behandlung des Einflusses sterischer Effekte auf die Reaktivität aliphatischer Verbindungen I

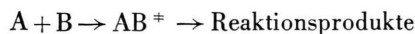
VON FRIEDRICH BECKER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Z. Naturforschg. 14 a, 547—556 [1959]; eingegangen am 30. September 1958)

DAS VON IVANOFF UND MAGAT 1950 entwickelte Verfahren zur theoretischen Behandlung des Einflusses sterischer Entropieeffekte auf die Reaktivität wird durch Einführung der sterischen Verteilungsfunktion nach PITZER verbessert und in seinem Anwendungsbereich erweitert. Es gelingt auf diese Weise, zwei Arten von sterischen Struktureinflüssen näherungsweise quantitativ zu erfassen: 1. Herabsetzungen des Häufigkeitsfaktors der ARRHENIUSschen Gleichung durch Einschränkung der inneren Beweglichkeit infolge des Raumbedarfs des Reaktionspartners und 2. Erhöhungen der Aktivierungsenergie durch Zunahme der intramolekularen Abstoßungskräfte bei der Ausbildung des Übergangszustandes bimolekularer Reaktionen.

Während experimentell in zahlreichen Untersuchungen der Nachweis für die Wirksamkeit sterischer Einflüsse auf die Reaktivität aliphatischer Verbindungen erbracht werden konnte, fehlt es bisher an einer theoretischen Methode von allgemeiner Anwendbarkeit, die es erlaubt, solche Effekte in möglichst einfacher Weise vorauszusagen.

Eine 1950 von IVANOFF und MAGAT<sup>1</sup> veröffentlichte Arbeit geht von dem offenbar allgemeingültigen Gedanken aus, daß die sterischen Effekte bei einer bimolekularen Reaktion



ihren Ursprung im Raumbedarf des Reaktionspartners B haben, der bei der Bildung des Übergangszustandes  $AB^*$  die innere Beweglichkeit des Ausgangsmoleküls A einschränkt. Gewisse Bezirke, in welche die Substituenten von A im Ausgangszustand durch innere Rotation um einfache C—C-Bindungen gelangen können, werden daher im Übergangszustand  $AB^*$  infolge starker Abstoßungskräfte unzugänglich. IVANOFF und MAGAT entwickelten ein

einfaches Verfahren, um diese Rotationseinschränkung quantitativ zu erfassen, indem sie von jedem Freiheitsgrad der inneren Rotation um einfache C—C-Bindungen nur die 3 durch ein Energieminimum ausgezeichneten Stellungen („Konformationen“) berücksichtigten, und abzählten, welcher Bruchteil der Konformationen des Moleküls A bei der Bildung des Übergangszustandes  $AB^*$  nicht mehr eingenommen werden kann. Vergleicht man zwei unter denselben Bedingungen ablaufende Reaktionen miteinander, die sich nur durch eine Veränderung in der Struktur von A unterscheiden, so verhalten sich ihre Geschwindigkeitskonstanten wie die Bruchteile der jeweils „erlaubten“ Konformationen im Übergangszustand.

Da der sterische Effekt des Reaktionspartners bei dieser Betrachtungsweise nur in einer Rotations-einschränkung bestehen kann, dürfen für einen Vergleich mit dem Experiment nur solche Reaktionen

<sup>1</sup> N. IVANOFF u. M. MAGAT, J. Chim. Physique 47, 914 [1950]; E. BAUER u. M. MAGAT, ebenda 47, 922 [1950].



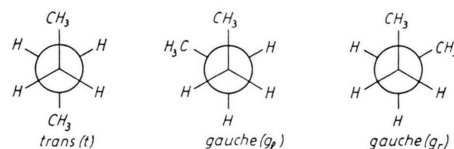
herangezogen werden, bei denen die Strukturänderungen von A lediglich einen Einfluß auf den Häufigkeitsfaktor der ARRHENIUSschen Gleichung (bzw. die Aktivierungsentropie) ausüben, nicht aber auf die Aktivierungsenergie. Die näherungsweise quantitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Theorie von IVANOFF und MAGAT und den experimentellen Befunden bei einer größeren Anzahl der verschiedenartigsten Reaktionen läßt zwar erkennen, daß mit der Vorstellung von der Einschränkung der inneren Rotation bei der Bildung des Übergangszustandes ein charakteristischer und allgemeingültiger Effekt im Rahmen der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität aliphatischer Verbindungen erfaßt wird; die eigentliche „sterische Hinderung“, die mit einer Erhöhung der potentiellen Energie des Übergangszustandes durch intramolekulare Abstoßungskräfte verbunden ist, bleibt jedoch von der Betrachtung ausgeschlossen.

Es gelingt nun, die Methode von IVANOFF und MAGAT in quantitativer Hinsicht zu verbessern und in ihrem Anwendungsbereich erheblich zu erweitern, wenn man sich zur Beschreibung der inneren Beweglichkeit aliphatischer Moleküle mit mehreren Freiheitsgraden der gehemmten inneren Rotation der von PITZER eingeführten „sterischen Verteilungsfunktion“ bedient. Es handelt sich auch hierbei um ein Abzählverfahren, das von jedem Freiheitsgrad der inneren Rotation um einfache C—C-Bindungen nur die 3 durch ein Energieminimum ausgezeichneten „Konformationen“ berücksichtigt, jedoch wird jeder Konformation eine bestimmte „sterische Energie“ zugeschrieben, so daß sich die Wahrscheinlichkeit angeben läßt, mit der sie vom freien Molekül eingenommen wird.

Die sterische Verteilungsfunktion  $Q^{\text{st}}$  hat nach PITZER<sup>2</sup> die Form

$$Q^{\text{st}} = \sum_i e^{-E_i/RT}, \quad (1)$$

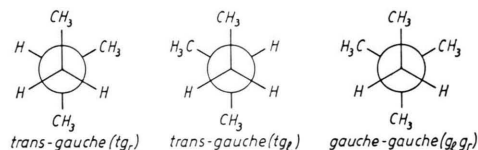
wobei sich die Summation über sämtliche Konformationen des Moleküls erstreckt und  $E_i$  die durch intramolekulare Abstoßungskräfte bedingte sterische Energie der  $i$ -ten Konformation ist. Da endständige Methylgruppen wegen ihrer dreizähligen Symmetrie bei der inneren Rotation keine unterschiedlichen Konformationen ergeben, beträgt die Gesamtzahl der Konformationen eines Normalparaffins mit  $n$  C-Atomen  $3^{n-3}$ . In der Schreibweise von NEWMAN<sup>3</sup> lauten die 3 Konformationen des  $n$ -Butans



Wegen der Abstoßung zwischen den benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen haben die *gauche*-Konformationen eine um den Betrag  $a$  ( $= 0,5$  kcal/Mol nach PERSON und PIMENTEL<sup>4</sup>) höhere Energie; die sterische Verteilungsfunktion für das  $n$ -Butan lautet somit

$$Q^{\text{st}} = 1 + 2 e^{-a/RT}, \quad (2)$$

wenn man für die gestreckte *trans*-Konformation  $E_i = 0$  setzt. Bei verzweigten Paraffinen treten in sämtlichen Konformationen Abstoßungen vom gleichen Typ wie in den *gauche*-Konformationen des  $n$ -Butans auf, so z. B. beim 2-Methylbutan:



Hier lautet die sterische Verteilungsfunktion:

$$Q^{\text{st}} = 2 e^{-a/RT} + e^{-2a/RT}. \quad (3)$$

Ganz allgemein hat die energieärmste Konformation eines verzweigten Paraffins, bezogen auf die energieärmste (gestreckte) Konformation der Normalparaffine, eine von Null verschiedene sterische Energie, die wir mit  $E^{\text{st}}$  bezeichnen. Für den Vergleich der inneren Beweglichkeit solcher Verbindungen ist es zweckmäßig, in der sterischen Verteilungsfunktion  $Q^{\text{st}}$  den Faktor  $\exp(-E^{\text{st}}/RT)$  aus der Summe herauszuziehen:

$$Q^{\text{st}} = e^{-E^{\text{st}}/RT} \sum_i e^{-E_i'/RT} = e^{-E^{\text{st}}/RT} \cdot Q^{\text{st}'}. \quad (4)$$

Die Größen  $E_i'$  in der Restsumme  $Q^{\text{st}'}$  stellen die um den Betrag der energieärmsten Konformation erniedrigten sterischen Energien der Konformationen dar. Auf diese Weise wird der Einfluß der intramolekularen Abstoßungskräfte in zwei Anteile zer-

<sup>2</sup> K. S. PITZER, J. Chem. Physics **8**, 711 [1940]; Chem. Rev. **27**, 59 [1940].

<sup>3</sup> M. S. NEWMAN, in „Steric Effects in Organic Chemistry“, Verlag J. Wiley, New York 1956, S. 5; J. Chem. Educ. **32**, 344 [1955].

<sup>4</sup> W. B. PERSON u. G. C. PIMENTEL, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 532 [1953].

legt: Der Faktor  $\exp(-E^{\text{st}}/RT)$  berücksichtigt die hierdurch bedingte allgemeine Erhöhung der potentiellen Energie des Moleküls, die Summe  $Q^{\text{st}'}$  die unterschiedliche Wahrscheinlichkeit in der Besetzung der verschiedenen Konformationen.

Der Anwendung auf Reaktivitätsprobleme liegt folgender Gedankengang zugrunde: In der Formel für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  einer bimolekularen Reaktion nach der von EYRING und Mitarbb.<sup>5</sup> entwickelten Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_s/RT} \quad (5)$$

wird der Quotient der sterischen Verteilungsfunktionen von Übergangszustand  $AB^\ddagger$  und Ausgangsprodukten A und B aus dem Quotienten der vollständigen Verteilungsfunktionen herausgezogen:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}^{\text{st}} Q_{AB^\ddagger}^{\text{'}}}{Q_A^{\text{st}} Q_B^{\text{st}} Q_A^{\text{'}} Q_B^{\text{'}}} e^{-E_s/RT} \quad (6)$$

Unter der Annahme, daß sich strukturelle Änderungen des Reaktionspartners A hauptsächlich auf  $Q^{\text{st}}$  auswirken und alle übrigen Faktoren in Gl. (6) im wesentlichen unbeeinflusst bleiben, ergibt sich bei Verwendung von Gl. (4) für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_1$  zweier Vergleichsreaktionen, die mit demselben Partner B unter identischen Bedingungen ablaufen:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-[\Delta E^{\text{st}}(2) - \Delta E^{\text{st}}(1)]/RT} \cdot \frac{Q_{AB^\ddagger(2)}^{\text{st}'} Q_A^{\text{st}'}(1)}{Q_{AB^\ddagger(1)}^{\text{st}'} Q_A^{\text{st}'}(2)} \quad (7)$$

mit  $\Delta E^{\text{st}} = E_{AB^\ddagger}^{\text{st}} - E_A^{\text{st}}$  (8)

Damit ist die Behandlung des Einflusses sterischer Effekte auf die Reaktivität auf eine Bestimmung der sterischen Verteilungsfunktionen nach Gl. (4) für den Ausgangszustand A und den Übergangszustand  $AB^\ddagger$  der beiden Reaktionen 2 und 1 zurückgeführt.

Für die Unterschiede der Parameter  $A$  und  $E_a$  der ARRHENIUSschen Gleichung

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

ergeben sich unter denselben Voraussetzungen die Ausdrücke:

$$\ln A(2) - \ln A(1) = \ln Z + T \frac{d}{dT} \ln Z, \quad (10)$$

$$E_a(2) - E_a(1) = \Delta E^{\text{st}}(2) - \Delta E^{\text{st}}(1) + RT^2 \frac{d}{dT} \ln Z, \quad (11)$$

wobei zur Abkürzung

$$Z = \frac{Q_{AB^\ddagger(2)}^{\text{st}'} Q_A^{\text{st}'}(1)}{Q_{AB^\ddagger(1)}^{\text{st}'} Q_A^{\text{st}'}(2)} \quad (12)$$

gesetzt wurde. Die Gln. (7), (10) und (11) lassen erkennen, daß mit Hilfe der sterischen Verteilungsfunktion zweierlei strukturelle Einflüsse auf die Reaktivität berücksichtigt werden können:

1. *Sterische Entropieeffekte*, die von einer Änderung des Quotienten  $Z$  herrühren. Sie machen sich bemerkbar, wenn z. B. bei der Bildung des Übergangszustandes  $AB^\ddagger(2)$  ein größerer Teil der energiearmen Konformationen des Ausgangszustandes durch energiereichere ersetzt wird als bei der Bildung des Übergangszustandes  $AB^\ddagger(1)$ , so daß der Quotient  $Q_{AB^\ddagger(2)}^{\text{st}'} / Q_A^{\text{st}'}(2)$  kleiner wird als der Quotient  $Q_{AB^\ddagger(1)}^{\text{st}'} / Q_A^{\text{st}'}(1)$ .

2. *Sterische Einflüsse auf die Aktivierungsenergie*, die auftreten, wenn die Differenz  $\Delta E^{\text{st}}(2) - \Delta E^{\text{st}}(1)$  einen von Null verschiedenen Wert besitzt. Sie kommen dadurch zustande, daß die intramolekularen sterischen Abstoßungen beim Herannahen des Reaktionspartners B stärker zunehmen, wenn der Übergangszustand  $AB^\ddagger$  mit einer substituierten (Reaktion 2) statt mit einer unsubstituierten (Reaktion 1) Ausgangsverbindung A gebildet wird.

Um die entwickelte Methode auf möglichst viele Reaktionen anwenden zu können, bedarf es *eines systematischen Abzählverfahrens für die Energien der Konformationen*, die nach Gl. (4) zur Errechnung der sterischen Verteilungsfunktionen benötigt werden. Ein solches Verfahren läßt sich durch Erweiterung der von PITZER<sup>2</sup> für Normalparaffine verwendeten Methode gewinnen. Es besteht darin, daß man die Kohlenstoffkette eines beliebigen Moleküls durch Aneinanderreihung von Verlängerungsschritten aufbaut, wobei man jeweils von einer viergliedrigen Kette mit 3 Konformationen ausgeht, deren sterische Energien, ausgedrückt durch den Parameter  $a = 0,5$  kcal/Mol, gleich der Zahl der Nachbarpaare von  $\text{CH}_3$ -Gruppen in der Projektionsformel von NEWMAN<sup>3</sup> gesetzt werden.

Im Falle der Normalparaffine bildet das  $n$ -Butan den Ausgangspunkt, dessen 3 Konformationen (vgl. S. 548) die Energien

$$\begin{array}{ccc} t & g_l & g_r \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \quad (\text{Einheit } a = 0,5 \text{ kcal/Mol})$$

haben. Bei Verlängerung der Kette um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verdreifacht sich jeweils die Zahl der Kon-

<sup>5</sup> S. GLASSSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, „The Theory of Rate Processes“, Verlag McGraw-Hill, New York 1941.

formationen, da es zu jeder Ausgangskonformation eine neue *trans*- und 2 neue *gauche*-Konformationen gibt. „*Trans*“ (*t*) bedeutet eine Kettenverlängerung in der gleichen Richtung wie der vorangegangene Verlängerungsschritt, „*gauche*“ (*g<sub>l</sub>* bzw. *g<sub>r</sub>*) eine Verlängerung in einem Winkel von  $\pm 120^\circ$  hierzu. Für die sich bei diesen Verlängerungsprozessen ergebenden Änderungen der sterischen Energien gelten folgende Regeln:

1. Bei einer *trans*-Verlängerung (*t*) erhöht sich die Energie nicht, gleichgültig, ob diese auf eine *trans*- oder eine *gauche*-Verlängerung folgt.

2. Folgt eine *gauche*-Verlängerung (*g<sub>l</sub>* oder *g<sub>r</sub>*) auf *t*, so wächst die Energie um *a*, weil eine zusätzliche Abstoßung („einfache Abstoßung“) vom gleichen Typ wie in den *gauche*-Konformationen des *n*-Butans hinzukommt.

3. Folgt *g<sub>r</sub>* auf *g<sub>l</sub>* oder *g<sub>l</sub>* auf *g<sub>r</sub>*, so erhöht sich die Energie ebenfalls um *a*. Da die beiden Winkelungen der Kette in entgegengesetzter Richtung ( $+120^\circ$  bzw.  $-120^\circ$ ) aufeinanderfolgen, beeinflussen sie sich gegenseitig nicht.

4. Folgt *g<sub>r</sub>* auf *g<sub>r</sub>* oder *g<sub>l</sub>* auf *g<sub>l</sub>*, so kommt es an den Enden des „eingerollten“ Kettenabschnitts aus 5 C-Atomen zu einer Überschneidung der Wirkungssphären der  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Derartige Konformationen haben eine relativ geringe Wahrscheinlichkeit, so daß PITZER<sup>2</sup> ihre Energie mit  $\infty$  ansetzte. Im Hinblick auf die vorgesehenen Anwendungen ist es jedoch notwendig, auch für diesen Abstoßungstyp („sterische Spannung“) einen Energieparameter einzuführen, dessen Wert  $5a = 2,5$  kcal/Mol beträgt.

Eine Abschätzung des Zahlenwertes für den Parameter der sterischen Spannung läßt sich auf Grund eines Vergleichs der Bildungswärmen unverzweigter Paraffine mit solchen Isomeren durchführen, in denen dieser Abstoßungstyp in sämtlichen Konformationen auftritt. Geeignete Isomerenpaare sind z. B. *n*-Octan und 2,2,4-Trimethylpentan oder *n*-Nonan und 2,2,4,4-Tetramethylpentan. Die Unterschiede der Bildungsenthalpien im Gaszustand bei  $25^\circ$  und 1 Atm. betragen 3,75 bzw. 3,97 kcal/Mol (s. Anm. <sup>6,7</sup>). Wie aus den Daten für die Bildungswärmen längerer Ketten Paraffine <sup>6,8</sup> hervorgeht, hat eine isolierte Methylverzweigung am Kettenende eine Stabilisierung des Moleküls um den nahezu konstanten Betrag von 1,77 kcal/Mol zur Folge, eine doppelte (neo-) Methylverzweigung am Kettenende dagegen um 4,34 kcal/Mol. Nimmt man an, daß die Verzweigungen an den beiden Kettenenden im 2,2,4-Trimethylpentan bzw. im 2,2,4,4-Tetramethylpentan unabhängig zur Stabilisierung der Moleküle beitragen<sup>9</sup>, so sollten die Unterschiede der Bildungsenthalpien gegenüber den unverzweigten Isomeren 6,11

bzw. 8,68 kcal/Mol betragen. Die Abweichungen dieser Werte von den beobachteten um 2,36 bzw. 4,71 kcal/Mol stellen die Energieerhöhungen infolge intramolekularer sterischer Abstoßungen dar. Da — wie das Aufbauverfahren zeigt — die „sterische Spannung“ im 2,2,4-Trimethylpentan einmal, im 2,2,4,4-Tetramethylpentan zweimal auftritt, entfällt auf diese ein Energiebetrag von etwa 2,4 kcal/Mol oder rund 5 a.

Den Inhalt der Regeln 1–4 kann man in Form eines Zuwachsschemas für die Energien der Konformationen zusammenfassen, wie es in Tab. 1 unter Ziffer 1 wiedergegeben ist. Die linke Spalte enthält die Bezeichnungen der Konformationen auf Grund des vorangegangenen Verlängerungsschrittes; die darüberstehende Zeile gibt an, in welcher Richtung die Verlängerung erfolgt. Die Zahlen des Schemas nennen den Betrag, ausgedrückt in Vielfachen des Parameters *a*, um den sich die Energie der Ausgangskonformation bei dem betreffenden Verlängerungsschritt erhöht. (Der Zahlenwert 6 z. B. rührt daher, daß außer der sterischen Spannung (5 a) noch eine einfache Abstoßung (1 a) hinzukommt.)

Während der Verlängerungsschritt beim Aufbau unverzweigter Paraffine im Ersatz eines H-Atoms der endständigen Methylgruppe durch  $\text{CH}_3$  besteht („einfache Methylverlängerung“), ergeben sich die *methylverzweigten Paraffine* durch gleichzeitigen Ersatz von 2 oder 3 H-Atomen der endständigen Methylgruppe durch  $\text{CH}_3$  („doppelte bzw. dreifache Methylverlängerung“). Auch bei diesen Verlängerungsschritten wächst die Zahl der Konformationen nur um den Faktor 3, da Methylgruppen als Seitenzweige infolge ihrer dreizähligen Symmetrie bei der inneren Rotation keine neuen Konformationen ergeben. Die Gesamtzahl der Konformationen beträgt für ein beliebiges verzweigtes Paraffin  $3^{n-3-\text{Vzw.}}$ , wobei *n* die Zahl der C-Atome und Vzw. die Zahl der Verzweigungen ist. Bei der „dreifachen Methylverlängerung“ entsteht eine *t*-Butylgruppe, die ebenso wie die Methylgruppe eine dreizählige Symmetrie besitzt, so daß ihre drei Konformationen identisch werden. Für eine endständige *t*-Butylgruppe gibt es daher nur eine einzige Konformation; verlängert

<sup>6</sup> F. D. ROSSINI, R. L. ARNETT, R. M. BRAUN u. G. C. PIMENTEL, „Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds“, Carnegie Press, Pittsburgh, Pa., 1953.

<sup>7</sup> H. C. BROWN, G. K. BARBARAS, H. L. BERNEIS, W. H. BONNER, R. B. JOHANNESSEN, M. GRAYSON u. K. LE ROI NELSON, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1 [1953].

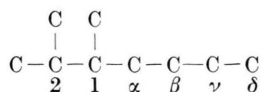
<sup>8</sup> M. KH. KARAPET'YANTS, Khim. i Tekhnol. Topliva **1956**, No. 9, 22–34. (C. A. **51**, 836 d [1957].)

<sup>9</sup> R. SPITZER u. K. S. PITZER, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1261 [1948].

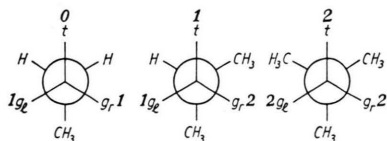


man jedoch die Kette über diese hinaus, so verschwindet die dreizählige Symmetrie wieder und man muß daher von den 3 (identischen) Konformationen der vorangegangenen dreifachen Methylverlängerung ausgehen.

Der Einfluß, den eine vorhandene Methylverzweigung auf die Konformationen der weiteren Kette ausübt, erstreckt sich nur bis zu dem zum Verzweigungspunkt  $\beta$ -ständigen C-Atom:



Für Kettenverlängerungen, die vom  $\alpha$ - oder  $\beta$ -C-Atom ausgehen („ $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Verlängerung“), ergeben sich daher neue Zuwachsschemata (vgl. Tab. 1), während die am  $\gamma$ - oder  $\delta$ -C-Atom zum Verzweigungspunkt erfolgenden Verlängerungsschritte denjenigen an einer unverzweigten Kette entsprechen. Sind zwei aufeinanderfolgende Verzweigungspunkte vorhanden, so beeinflusst der zurückliegende (2) die weitere Kette nur bis zum  $\alpha$ -C-Atom. Daher braucht man beim Aufbau beliebiger methylverzweigter Paraffine insgesamt nur 9 verschiedene Verzweigungstypen der Ausgangskette zu unterscheiden (Tab. 1, linke Spalte). Da jeweils eine einfache, doppelte oder dreifache Methylverlängerung angeschlossen werden kann, ergeben sich 27 verschiedene Zuwachsschemata für die sterischen Energien der Konformationen (Tab. 1, Nr. 1–27). Die eingesetzten Zahlenwerte ergeben sich auf Grund folgender Überlegung: Je nachdem, ob sich eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der Wiedergabe der Konformationen nach NEWMAN<sup>3</sup> zwischen H und H, zwischen H und  $\text{CH}_3$  oder zwischen  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3$  befindet, liefert sie den Betrag 0, 1 oder 2 (Einheit  $a = 0,5 \text{ kcal/Mol}$ ) zur Energie der Konformation. Dementsprechend ergeben sich für eine Methylgruppe in den 3 Konformationen, die bei einer  $\alpha$ -Verlängerung neu hinzukommen, folgende Zuwachszahlen (=Erhöhungen der sterischen Energie):



Verzweigungstyp: unverzweigt einfach verzw. doppelt verzw.  
(Verzweigungspunkt hinten,  $\alpha$ -C-Atom vorn)

Bei doppelter Methylverlängerung nehmen die beiden neuen  $\text{CH}_3$ -Gruppen gleichzeitig zwei der drei

neuen Konformationen ein ( $tg_1$ ,  $tg_r$  oder  $g_1g_r$ ). Die Energie der Ausgangskonformationen erhöht sich dabei um die Summe der Zuwachszahlen in beiden Stellungen:

$$tg_r = t + g_r; \quad tg_1 = t + g_1; \quad g_1g_r = g_1 + g_r.$$

Bei dreifacher Methylverlängerung werden alle neuen Konformationen durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen besetzt ( $tgg = gtg = ggt$ ); die Zuwachszahl ist gleich der Summe aus denjenigen für die Stellungen  $t$ ,  $g_1$  und  $g_r$ . Für alle  $\beta$ -Verlängerungen gelten dieselben Zuwachszahlen wie für die  $\alpha$ -Verlängerungen an unverzweigter Kette.

Bei Auftreten sterischer Spannungen erhöhen sich die Zuwachszahlen um 5  $a$ . Maßgebend hierfür ist die Überschneidung der Wirkungssphären zwischen dem ersten und letzten Glied eines jeden aus 5 C-Atomen bestehenden Kettenabschnitts, in dem zwei gleichartige *gauche*-Verlängerungen aufeinanderfolgen. So findet man in Tab. 1 die sterischen Spannungen überall dort, wo

$g_1$  auf  $g_1$     $g_1$  auf  $tg_1$  oder  $g_rg_1$     $g_1$  auf  $tgg$ ,  $gtg$  oder  $ggt$   
 $g_r$  auf  $g_r$     $g_r$  auf  $tg_r$  oder  $g_rg_1$     $g_r$  auf  $tgg$ ,  $gtg$  oder  $ggt$

folgt.

Eine doppelte sterische Spannung (10  $a$ ) ist bei Aufeinanderfolge von  $g_rg_1$  und  $g_rg_1$  oder  $tgg$ ,  $gtg$ ,  $ggt$  bzw. von  $tgg$ ,  $gtg$ ,  $ggt$  und  $tgg$ ,  $gtg$ ,  $ggt$  zu verzeichnen.

Zur Durchführung weiterer Verlängerungsschritte werden die Zeilen des vorangegangenen Schrittes als Spalten angeschrieben, wobei die hierdurch gegebene Reihenfolge einzuhalten ist. Die einzelnen Verlängerungsschritte werden derart aneinandergefügt, daß die Gesamtkette folgerichtig von einem Ende bis zum anderen Ende aufgebaut wird. Als Anwendungsbeispiel sei die Ermittlung der Konformationen des 2,4,5-Trimethylheptans in der Aufbaufolge 2-Methylbutan – 2,4-Dimethylpentan – 2,4,5-Trimethylhexan – 2,4,5-Trimethylheptan wiedergegeben, wobei die Zuwachsschemata (8), (5) und (16) der Tab. 1 Verwendung finden (Tab. 2):

Während bei den methylverzweigten Paraffinen die Gesamtzahl der Konformationen allein von den Einstellmöglichkeiten der Hauptkette abhängt, müssen bei den *äthyl*-, *isopropyl*- und *t-butyl*verzweigten Paraffinen auch die 3 Orientierungsmöglichkeiten dieser Seitenketten berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem man zunächst die Hauptkette unter Verwendung der Zuwachsschemata der Tab. 1 aufbaut und dann an die letzte  $\alpha$ -Verlängerung bezüglich

Verlängerungs- typ	Methylbutan als 4-gliedrige Ausgangskette	Konforma- tionen der Methylbutane	Ausgangs- Konforma- tionen	Zunahme der sterischen Energie								
				Art der Kettenverlängerung								
				einfach t g <sub>l</sub> g <sub>r</sub>	doppelt tg <sub>r</sub> tg <sub>l</sub> g <sub>r</sub> g <sub>l</sub>			dreifach tgg g <sub>t</sub> g ggt				
$\begin{array}{c} \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\diagdown \\ \alpha \quad \beta \quad \gamma \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0 1 1	t g <sub>l</sub> g <sub>r</sub>	1 0 1 1 0 6 1 0 1 6	2 1 1 2 1 6 7 6 1 7			3 2 2 2 7 7 7 7 7 7				
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ -\text{CH}-\text{C}-\diagdown \\ \alpha \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	1 1 2	tg <sub>r</sub> tg <sub>l</sub> g <sub>r</sub> g <sub>l</sub>	4 1 1 2 1 6 2 1 1 7	5 3 2 3 3 7 8 8 2 8			6 4 4 4 9 9 9 9 9 9				
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\diagdown \\ \alpha \quad \beta \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1 1 2	t g <sub>l</sub> g <sub>r</sub>	7 0 1 6 0 6 1 0 6 6	8 6 1 7 1 6 7 6 6 12			9 7 7 7 7 7 7 12 12 12				
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ -\text{C}-\text{C}-\diagdown \\   \quad \alpha \\ \text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	2 2 2	tgg gtg ggt	10 2 2 2 2 7 2 2 2 7	11 4 4 4 4 9 9 9 4 9			12 6 6 6 11 11 11 11 11 11				
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\diagdown \\   \quad \alpha \quad \beta \\ \text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	2 2 2	t g <sub>l</sub> g <sub>r</sub>	13 0 6 6 0 6 6 0 6 6	14 6 6 12 6 6 12 6 6 12			15 12 12 12 12 12 12 12 12 12				
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\diagdown \\ \alpha \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	3 2 3	tg <sub>r</sub> tg <sub>l</sub> g <sub>l</sub> g <sub>r</sub>	16 1 1 7 1 6 2 1 6 7	17 8 2 8 3 7 8 8 7 13			18 9 9 9 9 9 9 14 14 14				
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\diagdown \\   \quad \alpha \\ \text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	4 4 4	tgg gtg ggt	19 2 2 7 2 7 2 2 7 7	20 9 4 9 4 9 9 9 9 14			21 11 11 11 11 11 11 16 16 16				
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\diagdown \\   \quad \alpha \\ \text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	4 4 4	tg <sub>r</sub> tg <sub>l</sub> g <sub>r</sub> g <sub>l</sub>	22 1 6 7 1 6 7 1 6 7	23 8 7 13 8 7 13 8 7 13			24 14 14 14 14 14 14 14 14 14				
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\diagdown \\   \quad   \quad \alpha \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	6 6 6	tgg gtg ggt	25 2 7 7 2 7 7 2 7 7	26 9 9 14 9 9 14 9 9 14			27 16 16 16 16 16 16 16 16 16				

Tab. 1. Zuwachsschemata für die sterischen Energien der Konformationen bei Verlängerung der Hauptkette (Zahlenangaben in  $a=0,5$  kcal/Mol).

des Verzweigungspunktes eine Seitenkettenverlängerung anschließt. Dabei müssen alle möglichen Orientierungen des 5-gliedrigen Hauptkettenabschnitts

(9 Konformationen) bezüglich der neuen Seitenkette (3 Konformationen) berücksichtigt werden, so daß die erforderlichen Zuwachsschemata 27 Zahlen um-

2-Me- butan	(8)	2,4-Di-Me- pentan	2,4,5-Tri- Me-hexan	(16)	2,4,5-Tri- Me-heptan
$tg_r$ 1 —	$tg_r$ 7	$tg_1$ 2	$g_rg_1$ 8	$tg_r$ 10 —	$t$ 11 $g_1$ 11 $g_r$ 17
$tg_1$ 1 —	$tg_1$ 2	$tg_1$ 7	$g_rg_1$ 8	$tg_1$ 9 —	10 15 11
$g_rg_1$ 2 —	$g_rg_1$ 8	$g_rg_1$ 8	$g_rg_1$ 14	$g_rg_1$ 10 —	11 16 17
2,4-Di-Me- -pentan	(5)	2,4,5-Tri- Me-hexan		$tg_r$ 5 —	6 6 12
				$tg_1$ 9 —	10 15 11
				$g_rg_1$ 10 —	11 16 17
$tg_r$ 7 —	$tg_r$ 10	$tg_1$ 9	$g_rg_1$ 10	$tg_r$ 16 —	17 17 23
$tg_1$ 2 —	$tg_1$ 5	$tg_1$ 9	$g_rg_1$ 10	$tg_1$ 10 —	11 16 12
$g_rg_1$ 8 —	$g_rg_1$ 16	$g_rg_1$ 10	$g_rg_1$ 16	$g_rg_1$ 16 —	17 22 23
$tg_r$ 2 —	5	4	5	$tg_r$ 5 —	6 6 12
$tg_1$ 7 —	10	14	15	$tg_1$ 4 —	5 10 6
$g_rg_1$ 8 —	16	10	16	$g_rg_1$ 5 —	6 11 12
$tg_r$ 8 —	11	10	11	$tg_r$ 10 —	11 11 17
$tg_1$ 8 —	11	15	16	$tg_1$ 14 —	15 20 16
$g_rg$ 14 —	22	16	22	$g_rg_1$ 15 —	16 21 22
				$tg_r$ 16 —	17 17 23
				$tg_1$ 10 —	11 16 12
				$g_rg_1$ 16 —	17 22 23
				$tg_r$ 11 —	12 12 18
				$tg_1$ 10 —	11 16 12
				$g_rg_1$ 11 —	12 17 18
				$tg_r$ 11 —	12 12 18
				$tg_1$ 15 —	16 21 17
				$g_rg_1$ 16 —	17 22 23
				$tg_r$ 22 —	23 23 29
				$tg_1$ 16 —	17 22 18
				$g_rg_1$ 22 —	23 28 29

Tab. 2.

Ermittlung der Konformationen des 2,4,5-Trimethyl-  
heptans nach dem Aufbauverfahren.

Tab. 2.

Ermittlung der Konformationen des 2,4,5-Trimethylheptans nach dem Aufbauverfahren.

fassen. In Tab. 3 sind die 2·9 möglichen Typen der Seitenkettenverlängerung und die 2·27 verschiedenen Zuwachsschemata wiedergegeben.

Für die Weiterverlängerung einer begonnenen Seitenkette gelten wieder die Zuwachsschemata der Tab. 1, da durch den zweiten Verlängerungsschritt in der gleichen Richtung die Seitenkette zur Hauptkette im Sinne des Aufbauverfahrens wird. An jede Hauptkettenverlängerung kann sich wieder eine Seitenkettenverlängerung anschließen, so daß sich auf diese Weise Verbindungen mit mehreren seitlichen Äthyl-, Isopropyl- oder *t*-Butylgruppen aufbauen lassen. Ausgeschlossen sind jedoch Verbindungen mit 2 zweigliedrigen Seitenketten am gleichen C-Atom der Hauptkette (z. B. 3,3-Diäthylpentan) und solche, die dreigliedrige oder noch längere Seitenketten tragen (z. B. 4-*n*-Propylheptan).

Das Auffinden der Zuwachszahlen für die spannungsfreien Konformationen geht nach den gleichen

Regeln wie für die Hauptkettenverlängerung vor sich (vgl. S. 551). Um festzustellen, in welchen der 27 Konformationen sterische Spannungen herrschen, ist eine Betrachtung der gegenseitigen Orientierungen von 3 beweglichen zweigliedrigen Ketten am gleichen C-Atom erforderlich. Wie aus einer Betrachtung des einfachsten Beispiels, des 3-Äthylpentans (Abb. 1), hervorgeht, überschneiden sich die Wir-

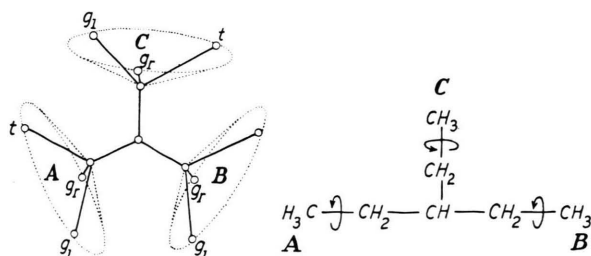


Abb. 1. Orientierungsmöglichkeiten der 3 Äthylgruppen im 3-Äthylpentan.

Verlängerungs- typ (s. Anm. *, S. 555)	Methylpentan als 5-gliedrige Ausgangskette	Konforma- tionen des Methyl- pentans	Ausgangs- Konforma- tionen	Zunahme der sterischen Energie								
				Art der Seitenkettenverlängerung								
				einfach			doppelt			dreifach		
				<i>t</i>	<i>g</i> <sub>1</sub>	<i>g</i> <sub>r</sub>	<i>tg</i> <sub>r</sub>	<i>tg</i> <sub>1</sub>	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	<i>tgg</i>	<i>gtg</i>	<i>ggt</i>
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \diagup \diagdown \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	<i>t</i>	6	6	2	8	12	8	14	14	14
		2	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	2	3	7	8	9	9	9
		3	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		2	<i>t</i>	6	1	2	8	7	3	9	9	9
		7	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	1	2	3	2	3	4	4	4
		3	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	1	7	8	2	8	9	9	9
		3	<i>t</i>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		3	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	1	7	8	2	8	9	9	9
		9	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	1	12	13	2	13	14	14	14
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \diagup \diagdown \\   \\ \text{CH}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		3	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	6	2	8	12	8	14	14	14
		4	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		4	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		8	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	1	2	8	7	3	9	9	9
		9	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	1	7	8	2	8	9	9	9
		10	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	1	12	18	7	13	19	19	19
		4	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		10	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	1	12	13	2	13	14	14	14
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{C} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \diagup \diagdown \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4	<i>t</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		4	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		10	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
		3	<i>t</i>	6	6	2	8	12	8	14	14	14
		8	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	2	3	7	8	9	9	9
		4	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		4	<i>t</i>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		9	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	1	7	8	2	8	9	9	9
		10	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	1	12	13	2	13	14	14	14
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \diagup \diagdown \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5	<i>t</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		10	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		11	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
		5	<i>t</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		10	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		11	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
		5	<i>t</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		10	<i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		11	<i>g</i> <sub>r</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \diagup \diagdown \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5	<i>tgg</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		5	<i>gtg</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		5	<i>ggt</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		10	<i>tgg</i>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		10	<i>gtg</i>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		10	<i>ggt</i>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		11	<i>tgg</i>	6	1	12	18	7	13	19	19	19
		11	<i>gtg</i>	6	1	12	18	7	13	19	19	19
		11	<i>ggt</i>	6	1	12	18	7	13	19	19	19

Tab. 3. Zuwachsschemata für die sterischen Energien der Konformationen bei Verlängerung der Seitenkette (Zahlenangaben in  $a=0,5$  kcal/Mol).



Verlängerungs- typ (s. Anm. *)	Methylpentan als 5-gliedrige Ausgangskette	Konforma- tionen des Methyl- pentans	Ausgangs- Konforma- tionen	Zunahme der sterischen Energie								
				Art der Seitenkettenverlängerung								
				einfach			doppelt			dreifach		
<i>t</i>	<i>g</i> <sub>1</sub>	<i>g</i> <sub>r</sub>	<i>tg</i> <sub>r</sub>	<i>tg</i> <sub>1</sub>	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	<i>tgg</i>	<i>gtg</i>	<i>ggt</i>				
		11	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		5	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		11	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
		5	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		9	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	6	2	8	12	8	14	14	14
		10	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	7	8	7	13	14	14	14
		11	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	1	12	18	7	13	19	19	19
		10	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	1	7	13	7	8	14	14	14
		16	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	1	12	13	2	13	14	14	14
		12	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		11	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		17	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
		12	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		11	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		17	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	12	18	7	18	19	19	19
		12	<i>tg</i> <sub>r</sub>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		11	<i>tg</i> <sub>1</sub>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		17	<i>g</i> <sub>r</sub> <i>g</i> <sub>1</sub>	1	6	12	13	7	18	19	19	19
		12	<i>tgg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		12	<i>gtg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		12	<i>ggt</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		11	<i>tgg</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		11	<i>gtg</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		11	<i>ggt</i>	6	6	7	13	12	13	19	19	19
		17	<i>tgg</i>	6	1	12	18	7	18	19	19	19
		17	<i>gtg</i>	6	1	12	18	7	18	19	19	19
		17	<i>ggt</i>	6	1	12	18	7	18	19	19	19
		18	<i>tgg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>gtg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>ggt</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>tgg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>gtg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>ggt</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>tgg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>gtg</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
		18	<i>ggt</i>	6	6	12	18	12	18	24	24	24
				1	1	0	1	2	1	2	2	2

\* Falls das mittlere C-Atom der links bezeichneten 5-gliedrigen Ketten statt des H-Atoms eine weitere CH<sub>3</sub>-Gruppe trägt, so erhöhen sich sämtliche Zuwachszahlen der betreffenden Spalte um den in der letzten Zeile der Tab. 3 angegebenen Betrag.

Tab. 3 (Fortsetzung).

kungssphären der endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen, wenn sich die rotierenden Gruppen

A und C    A und B    B und C,  
in *g*<sub>r</sub> und *g*<sub>r</sub>    *g*<sub>r</sub> und *g*<sub>r</sub>    *g*<sub>r</sub> und *g*<sub>r</sub>  
oder in *t* und *g*<sub>1</sub>    *g*<sub>1</sub> und *g*<sub>1</sub>    *t* und *t*  
befinden.

Diese Regeln genügen, um auch bei doppelter und dreifacher Seitenkettenverlängerung (Tab. 2) die Lage der gespannten Konformationen zu ermitteln. Von der rotierenden Gruppe C werden dann gleichzeitig 2 oder alle 3 Minimumlagen durch CH<sub>3</sub>-Gruppen besetzt und für jede sind die obigen Re-

geln anzuwenden. Analoge Betrachtungen gelten, wenn man von stärker methylverzweigten Pentanen ausgeht; von den rotierenden Gruppen A oder B werden dann 2 oder 3 Minimumslagen gleichzeitig mit  $\text{CH}_3$ -Gruppen besetzt.

Von einer Wiedergabe der Zuwachsschemata für den Aufbau von Verbindungen mit zwei zweigliedrigen Seitenketten am gleichen C-Atom oder mit dreigliedrigen Seitenketten wurde Abstand genommen, da über derartig stark verzweigte Verbindungen kaum experimentelles Material vorliegt. Die erforderlichen Zuwachsschemata umfassen 81 Zahlen; ihre Aufstellung erfolgt unter ähnlichen Gesichtspunkten wie oben.

Das geschilderte Abzählverfahren für die sterischen Energien der Konformationen hat den Vorteil, daß es streng konsequent ist und deshalb auch bei den kompliziertesten Verbindungen zu einem eindeutigen Resultat führt. Es ist somit geeignet, um bei der Anwendung auf Reaktivitätsprobleme zuverlässige Aussagen darüber zu liefern, welcher Abstoßungstyp bei der Bildung des Übergangszustandes neu hinzukommt und zwischen welchen Gruppen die betreffende Abstoßung stattfindet, wenn man die Reaktion einer substituierten mit derjenigen einer unsubstituierten Verbindung vergleicht. Über Anwendungen des hier entwickelten Verfahrens wird in einer in Kürze erscheinenden weiteren Mitteilung berichtet.

## Über photoelektromotorische Kräfte in Leuchtstoffen

Von PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.  
(Z. Naturforschg. **14 a**, 556–559 [1959]; eingegangen am 23. März 1959)

Viele experimentelle Befunde BUKKES<sup>1</sup> bei Anwendung der BERGMANN-RYWKIN-PUTZEIKOSCHEN lichtelektrischen Kondensatormethode auf ZnS-Phosphore können wir bestätigen. Auf Grund weiterer experimenteller Befunde — insbesondere Messungen an ausgeheizten Leuchtstoffen und bei variierter Schichtdicke des Präparates sowie variiertem Einbettungsmittel — halten wir jedoch Schlüsse aus der Richtung des Verschiebungsstromes auf das Vorzeichen der lichtelektrisch ausgelösten Träger nach der einfachen Diffusionsstrom-Vorstellung in Gebieten schwacher Absorption des Lichtes für sehr unsicher. — Spektrale Untersuchung der Photo-EMK im Ausläufer zeigt, daß die langwellige Grenze des Photoeffektes im Ausläufer von der Lage des Aktivatortermes, nicht des Hafttermes abhängig ist.

### 1. Einleitung und Fragestellung

BUKKE<sup>1</sup> hat die Methode von RYWKIN<sup>2</sup> und Mitarb. bzw. PUTZEIKO<sup>3</sup> und Mitarb. zur Bestimmung des Vorzeichens lichtelektrisch in Halbleitern befreiter Ladungsträger angewendet auf entsprechende Probleme in Leuchtstoffen, insbesondere solchen der ZnS-Gruppe. Ähnliche Untersuchungen sind von uns in den Jahren 1953–1956 in der Osram-Studien-gesellschaft, zuletzt Augsburg, durchgeführt worden.

Die Methode beruht auf folgendem: Man läßt Licht durch eine Schicht des Leuchtstoffes absorbieren. In der Schicht nimmt die Intensität in Richtung des Lichtes infolge Absorption und Streuung ab; entsprechend nimmt die Konzentration der eventuell ausgelösten Ladungsträger ab. Diese werden in

Richtung des Konzentrationsgefälles, also in Lichtrichtung diffundieren (Kristallphotoeffekt von DEMBER<sup>4</sup>). Der Diffusionsstrom, dessen Vorzeichen vom Vorzeichen der Ladungsträger abhängt, läßt sich als Verschiebungsstrom eines Kondensators mit wenigstens einer lichtdurchlässigen Elektrode — der Leuchtstoff ist das Dielektrikum — messen, z. B. durch Zerhacken des Lichtstroms und Beobachten des Spannungsverlaufs an den Belegungen des Kondensators mittels einer Braunschen Röhre. Zusätzlich kann noch ein Gleichfeld an die Kondensatorbelegungen gelegt werden (PUTZEIKO<sup>3</sup>).

Da die gewöhnliche Deutung einiger unserer Ergebnisse im Widerspruch zu dem gut fundierten Modell von SCHÖN und KLASENS<sup>5</sup> (wenn auch nicht zu dem von LAMBE und KLICK<sup>6</sup>) zu stehen schien,

<sup>1</sup> E. E. BUKKE, Opt. Spektrophys. **3**, 334 [1957].

<sup>2</sup> S. M. RYWKIN, J. techn. Phys. **18**, 1521 [1948].

<sup>3</sup> E. K. PUTZEIKO, Dokl. Akad. Nauk USSR **67**, 1009 [1949].

<sup>4</sup> H. DEMBER, Phys. Z. **32**, 554, 856 [1931].

<sup>5</sup> M. SCHÖN, Z. Phys. **119**, 463 [1942]. H. A. KLASENS, Nature, Lond. **158**, 306 [1946].

<sup>6</sup> J. LAMBE u. CL. C. KLICK, Phys. Rev. **98**, 909 [1953].