

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang · Nr. 4 · Seite 97–120 · 21. Februar 1953

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Hyperkonjugation

Von Dr. FRIEDRICH BECKER, Frankfurt a. M.

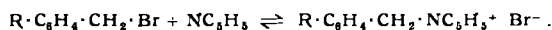
Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Der Begriff der Hyperkonjugation, der 1939 von R. S. Mulliken<sup>1)</sup> zur Deutung des Einflusses der Alkyl-Gruppen auf ungesättigte und aromatische Systeme eingeführt wurde, spielt seitdem in der angelsächsischen Literatur eine ständig wachsende Rolle. Im folgenden werden ein Überblick über die Entwicklung des Begriffes und die theoretische Deutung der Hyperkonjugation sowie Beispiele für ihre Auswirkungen auf das physikalische und chemische Verhalten der Verbindungen gegeben.

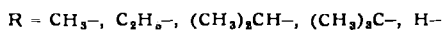
Es ist lange bekannt, daß der Ersatz von Wasserstoffatomen in ungesättigten und aromatischen Verbindungen durch Alkyl-Gruppen, insbes. durch die Methyl-Gruppe, einen charakteristischen Einfluß auf eine Anzahl physikalischer Eigenschaften sowie auf das chemische Reaktionsvermögen der Verbindungen ausübt. Um zu einem theoretischen Verständnis dieser, oft nicht sehr erheblichen Effekte zu gelangen, führte Mulliken<sup>1)</sup> 1939 den Begriff der „Hyperkonjugation“ ein. Da damit auch die Sonderstellung erklärt werden kann, welche die CH<sub>3</sub>-Gruppe unter den Alkylsubstituenten vielfach einnimmt, hat sich die Hyperkonjugation in der angelsächsischen und französischen Literatur rasch eingebürgert<sup>2-4)</sup>.

### I. Die Entwicklung des Begriffes der Hyperkonjugation

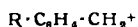
J. W. Baker und W. S. Nathan<sup>5)</sup> begannen 1935 systematische Untersuchungen über den Einfluß der Alkyl-Gruppen auf das reaktive Verhalten des Benzolring-Systems. Eine der von ihnen untersuchten Reaktionen war die Bildung quarternärer Pyridiniumsalze aus p-Alkyl-substituierten Benzylbromiden



Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion (1. Ordnung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines großen Pyridin-Überschusses) nehmen in der Reihenfolge der Substituenten



ab, d. h. die Methyl-Gruppe hat den stärksten beschleunigenden Einfluß. Setzt man voraus, daß dieser Einfluß in einer Erniedrigung der Energie des am Übergangszustand der Reaktion beteiligten Ions



besteht (vgl. III/g), so könnte man versuchen, hierfür den Induktionseffekt verantwortlich zu machen. Die Größe des durch die Ladung des Ions im Substituenten R induzierten Momentes und damit auch die Wechselwirkungsenergie zwischen Ladung und induziertem Dipol nimmt jedoch mit wachsender Polarisierbarkeit des Restes R zu.

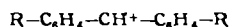
Bei alleiniger Wirkung des Induktionseffektes wäre also zu erwarten, daß die t-Butyl-Gruppe mit der größten Polarisierbarkeit den stärksten beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion ausübt. Tatsächlich hat aber die Methyl-Gruppe mit der kleinsten Polarisierbarkeit die größte Wirkung. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurde diese, als „Methylgruppen-Effekt“ bezeichnete Erscheinung wiederholt aufgefunden. E. D. Hughes, C. K. Ingold und N. A. Taher<sup>6)</sup> untersuchten die Geschwindigkeit der Hydrolyse p-Alkyl-substituierter Benzhydrylchloride in 80proz. wäßrigem Aceton und bestimmten die zugehörigen

R =	H-	CH <sub>3</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	
k · 10 <sup>4</sup>	2,82	83,5	62,6	46,95	35,9	
E <sub>akt</sub>	21,0	18,9	19,4	19,8	20,05	kcal/Mol

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für die Reaktion  $(R \cdot C_6H_4)_2CH \cdot Cl + H_2O \rightarrow (R \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH + HCl$

Aktivierungsenergien (vgl. Tab. 1). Die beobachtete Herabsetzung der Aktivierungsenergie hat auch hier sehr wahrscheinlich in einer Wechselwirkung zwischen dem Substituenten R und der übrigen Molekel in dem am Übergangszustand beteiligten Ion



ihre Ursache. Da die Wechselwirkungsenergie im Falle R = CH<sub>3</sub> am größten ist, kann wiederum eine Erklärung mit Hilfe des Induktionseffektes nicht gegeben werden.

Auch bei dem von J. W. Baker und M. L. Hemming<sup>7)</sup> gemessenen Einfluß p-ständiger Alkyl-Substituenten auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Benzaldehyden und ihren Cyanhydrinen (in 96proz. Alkohol) tritt der „Methylgruppen-Effekt“ deutlich hervor (vgl. Tab. 2). Der stabilisierende Einfluß, den offenbar die Alkyl-Gruppen auf den freien Aldehyd ausüben, ist wieder bei CH<sub>3</sub> am

R =	K <sub>20</sub> · 10 <sup>3</sup>	K <sub>35</sub> · 10 <sup>3</sup>	R =	K <sub>20</sub> · 10 <sup>3</sup>	K <sub>35</sub> · 10 <sup>3</sup>
H-	4,47	8,80	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	8,04	16,50
CH <sub>3</sub> -	8,98	20,32	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	7,49	15,04
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	8,18	17,39			

Tabelle 2

Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion  $R-C_6H_4-CHO + HCN \rightleftharpoons R-C_6H_4-CHOH-CN$

<sup>1)</sup> J. chem. Physics 7, 339 [1939].

<sup>2)</sup> C. L. Deasy, Chem. Rev. 36, 145 [1945].

<sup>3)</sup> V. A. Crawford, Quart. Rev. 3, 226 [1949].

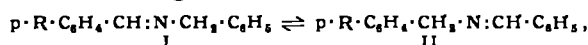
<sup>4)</sup> G. Berthier u. A. Pullman, Bull. Soc. chim. France, Documentat. 16, 457 [1949].

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1935, 1844.

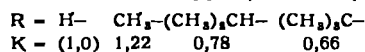
<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 1940, 949.

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1942, 191.

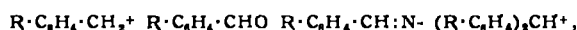
größten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen den isomeren Azomethinen:



für welche die Gleichgewichtskonstanten nach J. W. Baker, W. S. Nathan und C. W. Shoppee<sup>9)</sup> lauten ( $K = c_I/c_{II}$ ):



Eine Deutung dieser Effekte wäre möglich, wenn man annimmt, daß die Methyl-Gruppe in gewissem Umfang befähigt ist, mit dem aromatischen System in „Resonanz“ zu treten, und diese Fähigkeit schrittweise verlorengeht, wenn die Wasserstoffatome der  $CH_3$ -Gruppe durch weitere Alkyl-Gruppen ersetzt werden. Maßgebend für den Einfluß auf das reaktive Verhalten der Verbindungen wäre dann die Resonanzenergie der Systeme



welche immer dann am größten ist, wenn  $R = CH_3$  ist. Einen Hinweis dafür, daß eine solche „Resonanz“ zwischen Methyl-Gruppen und benachbarten Kohlenstoff-Mehrfachbindungen wirklich besteht, erbrachten 1939 Messungen der Atomabstände durch Elektroneninterferenzen von L. Pauling, H. D. Springall und K. J. Palmer<sup>9)</sup>. Bereits 1935 konnten L. Pauling, L. O. Brockway und J. Y. Beach<sup>10)</sup> zeigen, daß die normale Konjugation zwischen Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen die Länge der dazwischenliegenden einfachen C—C-Bindung erheblich beeinflusst. (s. Tab. 3). Während die Länge der C—C-Bindung in den gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Äthan	$H_2C-CH_3$	Butadien	$H_2C=CH-CH=CH_2$
	1,54		1,35 1,47 1,35
Äthylen	$H_2C=CH_2$	Vinylacetylen	$H_2C=CH-C \equiv CH$
	1,34		1,35 1,42 1,20
Acetylen	$HC \equiv CH$	Diacetylen	$HC \equiv C-C \equiv CH$
	1,20		1,19 1,36 1,19

Tabelle 3

Einfluß der Konjugation zwischen C—C- und C=C-Bindungen auf die Länge der dazwischenliegenden C—C-Bindung. Zahlen in Å nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl., 1/2, 1952

durchschnittlich den Wert 1,54 Å aufweist, ist sie im Butadien auf 1,47 Å verkürzt, im Diacetylen sogar auf 1,36 Å. Auf Grund des experimentell gefundenen Zusammenhanges zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung<sup>10)</sup> kann man diese Tatsache auch so ausdrücken, daß die C—C-Bindung im Butadien bzw. Diacetylen in gewissem Umfang „Doppelbindungscharakter“ angenommen habe.

Durch eine Mehrfachbindung wird aber auch der Abstand zu benachbarten Methyl-Gruppen verringert, ohne daß eine Möglichkeit zur Konjugation vorhanden ist (Tab. 4). Während z. B. im Acetaldehyd die C—C-Bindung auf 1,50 Å verkürzt ist, hat sie im trimeren Paraldehyd, der nur noch einfache C—O-Bindungen enthält, wieder die normale Länge von 1,54 Å.

Methylacetylen	$H_3C-C \equiv CH$	Dimethylacetylen	$H_3C-C \equiv C-CH_3$
	1,46 1,20		1,47 1,20 1,47
Dimethyldiacetylen	$H_3C-C \equiv C-C \equiv CH_3$		
	1,47 1,20 1,38 1,20 1,47		
Methylvinyl-acetylen	$H_3C-C \equiv C-CH=CH_2$		
	1,47 1,20 1,42 1,35		
Acetaldehyd	$H_3C-CH=O$	Acetonitril	$H_3C-C \equiv N$
	1,50 1,22		1,49 1,16

Tabelle 4

Verkürzung einfacher C—C-Bindungen neben C=C- und C=C-, C=O- und C=N-Bindungen durch Hyperkonjugation. Zahlen in Å nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl., 1/2, 1952

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1935, 1847; 1939, 1150.

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 927 [1939].

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 2705 [1935].

Es liegt nahe, die Verkürzung der C—C-Bindung in Nachbarschaft von Mehrfachbindungen in Analogie zu dem gleichen, durch Konjugation bedingten Effekt auf ähnliche Ursachen zurückzuführen.

## II. Qualitative Theorie der Hyperkonjugation

Mulliken<sup>1)</sup> hat 1939 gezeigt, wie man vom Standpunkt der quantenmechanischen Valenztheorie aus zu einem Verständnis des Effektes der Hyperkonjugation gelangen kann. Am Zustandekommen einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen sind  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen beteiligt. Erstere besitzen eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung; die durch sie vermittelte „ $\sigma$ -Bindung“ ist rotationssymmetrisch in bezug auf die Kernverbindungsline AB (Bild 1). Die den  $\pi$ -Elektronen entsprechende Ladungsverteilung besitzt dagegen eine Knotenebene, welche

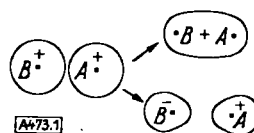


Bild 1

$\sigma$ -Eigenfunktionen und  $\sigma$ -Bindungen<sup>11)</sup>

durch die Kernverbindungsline AB geht, und hat zu beiden Seiten dieser Ebene entgegengesetztes Vorzeichen. Das gleiche gilt für die durch sie vermittelte „ $\pi$ -Bindung“ (Bild 2). Die sog. „Resonanz“ in konjugierten Systemen,

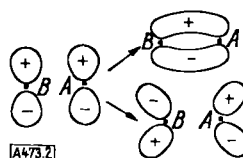


Bild 2

$\pi$ -Eigenfunktionen und  $\pi$ -Bindungen<sup>11)</sup>

wie z. B. im Butadien, kommt dadurch zustande, daß jedes der 4 C-Atome ein  $\pi$ -Elektron besitzt und alle 4  $\pi$ -Elektronen infolge der gleichartigen Symmetrieverhältnisse miteinander in Wechselwirkung treten können. Sie bilden dann ein gemeinsames Elektronensystem mit erniedrigtem Grundzustand (Bild 3).

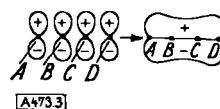
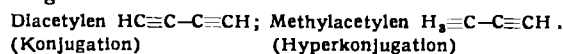


Bild 3

$\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung beim Butadien<sup>11)</sup>

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Diacetylen,  $HC \equiv C-C \equiv CH$ ; hier besitzt jedes C-Atom zwei  $\pi$ -Elektronen ( $\pi_x$  und  $\pi_y$ ), deren Knotenebenen senkrecht aufeinander stehen. Es treten jeweils die 4  $\pi_x$ - und die 4  $\pi_y$ -Elektronen untereinander in Wechselwirkung, so daß der hierdurch bedingte Resonanzeffekt doppelt so groß ist wie im Butadien. Ein Vergleich zwischen dem Diacetylen, bei welchem zwischen beiden Dreifachbindungen Konjugation besteht, und dem Methylacetylen, in welchem auf Grund der Bindungsverkürzung Hyperkonjugation nachgewiesen wurde, ist möglich, wenn man — zunächst rein formal — die Methyl-Gruppe als  $C \equiv H_3$  mit einer „Quasi-Dreifachbindung“ schreibt:



Mit dieser Schreibweise faßt man gewissermaßen die drei H-Atome zu einem einzigen „Pseudo- $H_3$ -Atom“ zusammen und die drei tatsächlich vorhandenen  $\sigma$ -Bindungen

<sup>11)</sup> C. A. Coulson, Quart. Rev. 1, 144 [1947].

zu einer „Quasi-Dreifachbindung“. Das Pseudo- $H_3$ -Atom besitzt drei Valenzelektronen, deren Eigenfunktionen mit a, b und c bezeichnet werden sollen, und die — in dem Umfang, in welchem die Vorstellung zutreffend ist — miteinander entartet sind. Man kann deshalb aus a, b und c Linearkombinationen bilden, die so ausgewählt werden, daß sie in ihren Symmetrieeigenschaften denjenigen der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Eigenfunktionen der Valenzelektronen des benachbarten C-Atoms möglichst nahekommen. Linearkombinationen, welche diese Forderungen erfüllen, sind

$$[\sigma] = \frac{1}{\sqrt{3}}(a + b + c); [\pi_x] = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{a - \frac{1}{2}(b + c)\right\}; [\pi_y] = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{b - \frac{1}{2}(c + a)\right\}.$$

Die Ladungsverteilungen, welche diesen Linearkombinationen entsprechen, sind in Bild 4 wiedergegeben. Die mit

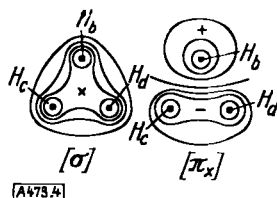


Bild 4

Quasi- $\sigma$ - und quasi- $\pi$ -Eigenfunktionen des „Pseudo- $H_3$ -Atoms“<sup>(11)</sup>

$[\sigma]$  bezeichnete hat die Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks und kommt somit derjenigen der  $\sigma$ -Elektronen des C-Atoms nahe; man bezeichnet sie deshalb als „quasi- $\sigma$ -Eigenfunktion“. Die beiden anderen,  $[\pi_x]$  und  $[\pi_y]$ , besitzen senkrecht aufeinanderstehende Knotenflächen, hinsichtlich derer sie antisymmetrisch sind. Infolge dieser Ähnlichkeit mit den „echten“  $\pi$ -Eigenfunktionen des Kohlenstoffatoms ( $\pi_x$  bzw.  $\pi_y$ ) erhalten sie die Bezeichnung „quasi- $\pi_x$ “ bzw. „quasi- $\pi_y$ -Eigenfunktion“.

Ebenso, wie die echten  $\pi$ -Elektronen an benachbarten C-Atomen untereinander in Wechselwirkung treten können, ist durch die gleichartigen Symmetrieverhältnisse eine Wechselwirkung zwischen echten und quasi- $\pi$ -Elektronen möglich. Die Wechselwirkung von mehr als zwei echten  $\pi$ -Elektronen untereinander bezeichnet man als „Resonanz“ oder „Konjugation“, die zwischen echten und quasi- $\pi$ -Elektronen als „Hyperkonjugation“ oder auch „Resonanz 2. Ordnung“. Infolge der erheblich festeren Bindung der quasi- $\pi$ -Elektronen (die ja in Wirklichkeit  $\sigma$ -Elektronen sind) an die Atomkerne ist der Hyperkonjugationseffekt rund 10mal kleiner als der durch die Konjugation bedingte. Auch zwischen echten und quasi- $\sigma$ -Elektronen ist eine Wechselwirkung möglich. Jedoch kann diese „ $\sigma$ -Hyperkonjugation“ wegen der sehr viel festeren Bindung der  $\sigma$ - und quasi- $\sigma$ -Elektronen an die Atomkerne vernachlässigt werden.

Beim Methylacetylen ist die Möglichkeit zur Hyperkonjugation sowohl zwischen dem echten und dem quasi- $\pi_x$ - als auch zwischen dem echten und dem quasi- $\pi_y$ -Elektron gegeben. Im Propylen,  $H_3C-CH=CH_2$ , kann dagegen nur eine Hyperkonjugation zwischen dem echten und dem quasi- $\pi_x$ -Elektron eintreten, da die  $C=C$ -Doppelbindung über keine  $\pi_y$ -Elektronen verfügt. Es ist daher zu erwarten, daß der Hyperkonjugationseffekt beim Methylacetylen doppelt so groß ist wie beim Propylen.

Die hier entwickelte Vorstellung vom Dreifachbindungscharakter der  $C\equiv H_3$ -Bindung läßt sich auch auf solche Fälle ausdehnen, wo überhaupt keine zur Konjugation fähige Kohlenstoff-Mehrfachbindung in der Molekel vorhanden ist. Schreibt man z. B. das Äthan in der Form  $H_3C-C\equiv H_3$ , so erkennt man, daß hier noch eine Wechselwirkung der quasi- $\pi_x$ - und der quasi- $\pi_y$ -Elektronen der beiden  $C\equiv H_3$ -Bindungen untereinander möglich ist. Man bezeichnet diesen Effekt als „Hyperkonjugation 2. Ord-

nung“ oder „Resonanz 3. Ordnung“, der noch erheblich kleiner als derjenige der Hyperkonjugation 1. Ordnung ist. Andererseits sollte er aber bei den aliphatischen Verbindungen eine so allgemeine Rolle spielen, daß er möglicherweise doch zur Deutung gewisser experimenteller Befunde mit herangezogen werden muß. Tab. 5 stellt eine Übersicht über die verschiedenen Formen der Konjugation dar.

1) Diacetylen	$HC\equiv C-C\equiv CH$	Resonanz 1. Ordnung oder Konjugation
2) Methylacetylen	$H_3C-C\equiv CH$	Resonanz 2. Ordnung oder Hyperkonjugation 1. Ordn.
3) Äthan	$H_3C-C\equiv H_3$	Resonanz 3. Ordnung oder Hyperkonjugation 2. Ordn.

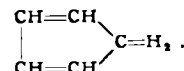
Tabelle 5

Übersicht über die verschiedenen Formen der Konjugation und der Hyperkonjugation

Auch eine  $CH_2$ -Gruppe ist noch zur Hyperkonjugation fähig. Faßt man sie zu einem „Pseudo- $H_3$ -Atom“ zusammen, entsprechend der Schreibweise  $C=H_3$ , so besitzt dieses zwei Valenzelektronen, deren Eigenfunktionen mit a und b bezeichnet werden sollen. Da diese wieder in Näherung entartet sind, lassen sich daraus je eine symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination bilden

$$[\sigma] = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b); [\pi_x] = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b).$$

Erstere ist wieder eine „quasi- $\sigma$ -Eigenfunktion“; letztere besitzt eine Knotenebene in der Ebene der  $\sigma$ -Bindungen des C-Atoms und hat daher die Eigenschaften einer „quasi- $\pi_x$ -Eigenfunktion“. Als Beispiel für eine Verbindung, in welcher mit einer Hyperkonjugation über eine  $CH_2$ -Gruppe gerechnet werden muß, ist das Cyclopentadien zu nennen



Die Hyperkonjugation zwischen den quasi- $\pi$ -Elektronen der beiden  $C=H_2$ -Gruppen im Äthylen,  $H_2C=C=H_2$ , entspricht einer Resonanz 3. Ordnung. Während die  $C\equiv H_3$ -Gruppe je ein quasi- $\pi_x$ - und ein quasi- $\pi_y$ -Elektron besitzt, verfügt die  $C=H_2$ -Gruppe nur noch über ein quasi- $\pi_x$ -Elektron. Sie ist daher nur noch in halbem Umfang zur Hyperkonjugation fähig. Die  $C-H$ -Gruppe schließlich kann nicht mehr an einer Hyperkonjugation teilnehmen, da keine antisymmetrische Linearkombination mehr gebildet werden kann.

### III. Experimenteller Nachweis der Hyperkonjugation

Im folgenden soll an experimentellem Zahlenmaterial der Einfluß der Hyperkonjugation auf eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Verbindungen und auf das chemische Reaktionsvermögen nachgewiesen werden. Der Resonanzeffekt als „Effekt 1. Ordnung“ tritt in seinen Auswirkungen auch dann noch deutlich in Erscheinung, wenn er durch Effekte 2. Ordnung gestört wird, dagegen kann die Hyperkonjugation hierdurch bereits verdeckt werden. Auch wird es sich bei einem experimentellen Befund nie um einen reinen Hyperkonjugationseffekt handeln, vielmehr werden andere, generell vorhandene „Effekte 2. Ordnung“, wie z. B. der Induktionseffekt, immer mit am Zustandekommen des Beobachtungsergebnisses beteiligt sein. Man muß sich deshalb überlegen, ob man für einen beobachteten Effekt vorwiegend die Hyperkonjugation, die etwa 1 bis 4 kcal/Mol betragen kann, verantwortlich machen darf oder ob nicht auch andere Deutungsmöglichkeiten eine befriedigende Erklärung liefern können.

Vor allem darf man sich dadurch, daß man für das Zustandekommen der Hyperkonjugation eine theoretische Vorstellung besitzt, nicht dazu verleiten lassen, dieser nun im Vergleich zu anderen, weniger gut untersuchten „Effekten 2. Ordnung“ ein zu großes Gewicht beizumessen.

#### a) Hydrierungswärmen

Der Vergleich der Hydrierungswärmen verschiedenartig substituierter Äthylene liefert direkt ein Maß für die Unterschiede in den zur Lösung der  $\pi$ -Bindungen benötigten Energien. Die Methyl-Substitutionen am Äthylen setzen durchschnittlich die Hydrierungswärme um 2,0 bis 2,5 kcal/Mol herab (vgl. Tab. 6). Hieraus geht hervor, daß

Verbindung	Hydrierungswärme [kcal]	Differenz gg. Äthylen	Differenz pro $\text{CH}_3$ -Gr.
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,8	0,0	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,1	-2,7	-2,7
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ cis	28,6	-4,2	-2,1
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ trans	27,6	-5,2	-2,6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	28,4	-4,4	-2,2
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	26,9	-5,9	-2,0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26,6	-6,2	-1,6
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,3	-2,5	-2,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,3	-2,5	-2,5
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,3	-2,5	-2,5
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	29,5	-3,3	-3,3
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	28,5	-4,3	-2,1
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	27,2	-5,6	-2,8
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	28,4	-4,4	-1,5
Cyclopenten	26,9	-5,9	-2,9
Cyclohexen	28,6	-4,2	-2,1
Cyclohepten	26,5	-6,3	-3,1

Tabelle 6. Hydrierungswärmen substituierter Äthylene in kcal/Mol nach G. B. Kistiakowsky u. Mitarbb.<sup>12)</sup>

durch die Einführung von Methyl-Gruppen die Bindungsenergie der  $\pi$ -Elektronen vergrößert wird. Dieser Effekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit z. Tl. auf ein Mitwirken der quasi- $\pi$ -Elektronen der Methyl-Gruppen, d. h. also auf Hyperkonjugation zurückzuführen. Daß daneben aber auch der Induktionseffekt eine merkliche Rolle spielen muß, geht aus den Zahlen der mittleren Gruppe in Tab. 6 hervor. Beim Übergang vom Äthyl- zum Isopropyl- und t-Butyl-Äthylen ändert sich die Hydrierungswärme nicht, während man auf Grund der Abnahme der Hyperkonjugation einen Anstieg erwarten sollte. Möglicherweise wird die Abnahme der Hyperkonjugationsenergie durch den wachsenden Energiegewinn aus dem Induktionseffekt kompensiert.

Der Einfluß der Alkyl-Substituenten macht sich auch bei den aus den Hydrierungswärmen errechneten empirischen Resonanzenergien bemerkbar. Bei den Dienen wurde in Tab. 7 als Resonanzenergie der Unterschied zwischen

Verbindung	Hydrierungswärme		Resonanzenergie	Differenz
	exp.	ber.		
Butadien	57,1	60,6	3,5	
1-Methylbutadien	54,1	60,6	6,5	+ 3,0
2,3-Dimethylbutadien	53,9	60,6	6,7	+ 3,2
Cyclopentadien	50,9	60,6	9,7	+ 6,2
Cyclohexadien-1,3	55,4	60,6	5,2	+ 1,7
Cycloheptadien-1,3	51,3	60,6	9,3	+ 5,8
Benzol	49,8	85,8	36,0	0,0
Äthylbenzol	48,9	85,8	36,9	+ 0,9
o-Xylol	47,3	85,8	38,5	+ 2,5
Mesitylen	47,6	85,8	38,2	+ 2,2
Hydrinden	45,8	85,8	40,0	+ 4,0

Tabelle 7

Einfluß der Alkylsubstitution auf die aus den Hydrierungswärmen berechneten Resonanzenergien<sup>13)</sup> in kcal/Mol

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 65, 876 [1935]; 58, 137, 146 [1936]; 59, 831 [1937]; 60, 446, 2764 [1938]; 61, 1868 [1939].

<sup>13)</sup> G. W. Wheland, The Theory of Resonance, Wiley, New York [1944].

der doppelten Hydrierungswärme des 1-Butens (30,3 kcal/Mol) und dem gemessenen Wert eingesetzt, bei den substituierten Benzolen der Unterschied zwischen dem dreifachen Wert des Cyclohexens (28,6 kcal/Mol) und dem gefundenen Ergebnis. Man ersieht aus Tab. 7, daß auch hier durch jede Methyl-Gruppe die Resonanzenergie um einen Betrag von 1 bis 2 kcal/Mol vergrößert wird.

#### b) Verbrennungswärmen

Ähnlich wie bei den Hydrierungswärmen äußert sich der Einfluß der Hyperkonjugation auch in einer Erniedrigung der Verbrennungswärmen. Das umfangreiche und sehr zuverlässige Zahlenmaterial des *National Bureau of Standards* (Washington)<sup>14)</sup> bietet Möglichkeiten zur Nachprüfung der Gültigkeit der Hyperkonjugationstheorie.

Wenn bei unverzweigten Olefinen die Doppelbindung von der 1-Stellung in die 2-Stellung vorrückt, so erniedrigt dies regelmäßig die Verbrennungswärme um 1,6 kcal/Mol für die cis-, um 2,6 kcal/Mol für die trans-Form (vgl. Tab. 8). Das weitere Vorrücken in die 3-Stellung ändert an der Verbrennungswärme nichts mehr. Die Verschiebung der Dreifachbindung von der 1- in die 2-Stellung setzt die Verbrennungswärme um rund 4,0 kcal/Mol herab. Durch das Hereinrücken der Mehrfachbindung entsteht jedesmal eine neue Methyl-Gruppe, und damit werden die Möglichkeiten zur Hyperkonjugation vermehrt. Da diese bei einer Dreifachbindung doppelt so groß sind wie bei einer Doppelbindung, stehen die experimentellen Ergebnisse in gutem Einklang mit den Forderungen der Hyperkonjugationstheorie.

Tab. 9 gibt die Verbrennungswärmen von Äthylenen und Acetylenen wieder, bei denen ein H-Atom der Reihe nach durch  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - und  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - ersetzt worden ist.

Verbindung	R=H-	$\text{CH}_3$ -	$\text{C}_2\text{H}_5$ -	$\text{C}_3\text{H}_7$ -	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$	649,757	806,85	964,26	1121,69	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	648,115	805,34	962,66	1120,09	cis
	(-1,642)	(-1,51)	(-1,60)	(-1,60)	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$	647,072	804,26	961,66	1119,09	trans
	(-2,685)	(-2,59)	(-2,60)	(-2,60)	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$	—	—	962,66	1120,09	cis
			(-1,60)	(-1,60)	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$	—	—	961,66	1119,09	trans
			(-2,60)	(-2,60)	
$\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}$	—	620,86	778,03	—	
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{R}$	—	616,533	774,33	—	
		(-4,33)	(-3,70)	—	

Tabelle 8

Verbrennungswärmen von n-Alkenen und n-Alkinen in kcal/Mol bei 25 ° und 1 atm. konst. Druck für die gasförmigen Verbindungen<sup>14)</sup>. Einfluß des Vorrückens der Doppelbindung vom Rand in die Mitte der Molekel

R =	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	ber.	Diff.	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	ber.	Diff.
R=H	337,23	337,23	0,00	310,62	310,62	0,00
R= $\text{CH}_3$	491,99	494,68	+ 2,69	463,11	468,06	+ 4,95
R= $\text{C}_2\text{H}_5$	649,76	652,12	+ 2,36	620,86	625,50	+ 4,64
R= $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	804,93	807,69	+ 2,76	776,13	781,08	+ 4,95
R= $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	959,97	962,81	+ 2,84	—	—	—

Tabelle 9

Verbrennungswärmen von alkylsubstituierten Äthylenen und Acetylenen in kcal/Mol bei 25 ° für die gasförmigen Verbindungen<sup>14)</sup>. Die berechneten Werte (ber.) sind mit Hilfe folgender Bindungsbeiträge erhalten worden: C-H 53,839; C-C 49,765; C=C 119,125; C $\equiv$ C 198,003;  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  470,46;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  625,58 [kcal/Mol].

Zum Vergleich sind den Meßergebnissen Werte gegenübergestellt, bei denen für die genannten Gruppen Beiträge eingesetzt wurden, wie sie sich aus den Messungen

an gesättigten, gleichartigen Kohlenwasserstoffen errechnen lassen<sup>14)</sup>. Die Methyl-Gruppe an einer C=C-Bindung erhöht wiederum die Stabilität der Molekel um rund 2,5 kcal/Mol, um etwa 5,0 kcal/Mol an einer C≡C-Bindung. Allerdings beobachtet man keine Abnahme der Differenz beim Übergang von der Methyl- zur t-Butyl-Gruppe, wie es bei einem reinen Hyperkonjugationseffekt zu erwarten wäre. Andererseits hat aber der Effekt bereits bei der Methyl-Gruppe seinen vollen Umfang erreicht und nimmt nicht mit wachsender Größe des Substituenten zu, wie dies bei reiner Induktionswirkung zu erwarten wäre.

Ähnlich wie bei den Hydrierungswärmen verursachen Alkyl-Substituenten am Benzolring eine Vergrößerung der aus den Verbrennungswärmen ermittelten empirischen Resonanzenergien (Differenzen zwischen den aus Bindungsbeiträgen additiv errechneten und den experimentell gefundenen Verbrennungswärmen). Aus Tab. 10 geht der Einfluß von Methyl- und Äthyl-Gruppen auf die Resonanzenergie des Benzolring-Systems hervor. Wenn auch für die Unterschiede sicher nicht allein die Hyperkonjugation verantwortlich gemacht werden darf, so ist es doch

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -R	Exp.	Ber.	Res.-Eneig.	Diff.	pro CH <sub>3</sub> -Gruppe
H-	789,08	829,70	40,62	0,00	
CH <sub>3</sub> -	943,58	987,15	43,57	+2,95	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	1101,13	1144,59	43,46	+2,84	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	1258,24	1302,03	43,77	+3,17	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	1415,44	1459,47	44,03	+3,41	
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	1572,88	1616,92	44,04	+3,41	
(1)CH <sub>3</sub> -, (2)CH <sub>3</sub> -	1098,54	1144,59	46,05	+5,43	+2,71
(1)CH <sub>3</sub> -, (3)CH <sub>3</sub> -	1098,12	1144,59	46,47	+5,85	+2,92
(1)CH <sub>3</sub> -, (4)CH <sub>3</sub> -	1098,29	1144,59	46,30	+5,68	+2,84
(1)CH <sub>3</sub> -, (2)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	1256,66	1302,03	46,37	+4,75	+2,37
(1)CH <sub>3</sub> -, (3)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	1255,92	1302,03	46,11	+5,49	+2,74
(1)CH <sub>3</sub> -, (4)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	1255,59	1302,03	46,44	+5,82	+2,91
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1,2,3)	1254,08	1302,03	47,95	+7,33	+2,44
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1,2,4)	1253,04	1302,03	48,99	+8,34	+2,78
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1,3,5)	1252,53	1302,03	49,50	+8,88	+2,96

Tabelle 10  
Einfluß der Alkyl-Substitution auf die Resonanzenergie des Benzolring-Systems. Verbrennungswärmen in kcal/Mol bei 25° und 1 atm. für die gasförmigen Substanzen<sup>14)</sup>

auffällig, daß pro Substituent wieder eine Stabilisierung um rund 2,5 kcal/Mol resultiert. Der Einfluß der sterischen Hinderung zweier ortho-ständiger Substituenten (o-Xylol, Hemellitil) ist daneben zwar erkennbar, jedoch wesentlich kleiner (0,2 bis 0,4 kcal/Mol).

Aus den geringen Abweichungen der Verbrennungswärmen der Normalparaffine vom additiven Verhalten, insbes. bei den ersten Gliedern, zog man Rückschlüsse auf den Einfluß der Hyperkonjugation 2. Ordnung. G. W. Wheland<sup>15)</sup> hat jedoch gezeigt, daß bei der Berechnung der Hyperkonjugationsenergie 2. Ordnung nach der Methode von R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown<sup>16)</sup> (s. IV) diese einen streng linearen Anstieg mit der Kettenlänge zeigen muß. Die Additivitätsregel, nach welcher sich die Verbrennungswärmen der Normalparaffine aus den Beiträgen für die C-C- und die C-H-Bindung errechnen lassen, wird also durch die Hyperkonjugation 2. Ordnung nicht beeinflusst.

### c) Dipolmomente<sup>24-29)</sup>

#### 1) Beeinflussung des elektrischen Momentes polarer Gruppen durch Alkylsubstituenten

Obwohl die C-H-Bindung ein elektrisches Moment von etwa 0,4 D besitzt<sup>17)</sup>, sind alle gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (innerhalb der Meßfehler) unpolar. Ersetzt man in dem aus Symmetriegründen unpolaren Methan eines oder mehrere der H-Atome durch CH<sub>3</sub>-Gruppen, so erhält die Molekel hierdurch kein Dipolmoment. Die CH<sub>3</sub>-

Gruppe ist nämlich, wie C. P. Smyth und W. N. Stoops<sup>18)</sup> zeigen, bei streng tetraedrischem Bau der C-H-Bindung vektoriell äquivalent. Da das Moment der C-C-Bindung zu Null angenommen werden kann, ändert sich das Dipolmoment einer Verbindung deshalb nicht, wenn man eine oder mehrere C-H-Bindungen durch C-CH<sub>3</sub> ersetzt. Diese Regel verliert jedoch ihre Gültigkeit, wenn es sich um Substitutionen in Nachbarschaft von Mehrfachbindungen oder an aromatischen Systemen handelt.

In Tab. 11 sind die Dipolmomente einiger Aldehyde und Ketone wiedergegeben<sup>19-22)</sup>. Der Ersatz eines H-Atoms im

Substanz	μ[D] in Benzol	μ[D] Gaszustand
H-CHO		2,27
CH <sub>3</sub> -CHO	2,49	2,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHO	2,54	2,73
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CHO	2,58	2,72
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CHO	2,57	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO	2,77	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO	2,58	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CHO	2,60	
CH <sub>3</sub> -CH-CHO	3,04	2,88
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO	3,54	3,67
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CHO	2,72	2,68
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	2,76	2,88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,72	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	2,90	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,95	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,74	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,76	
CH <sub>3</sub> -CO-CH-CH <sub>3</sub>	2,98	
CH <sub>3</sub> -CO-CH-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,80	

Tabelle 11  
Dipolmomente einiger Aldehyde und Ketone. Einfluß der Alkyl-Substitution auf das Moment der Carbonyl-Gruppe. Zahlenangaben in Debye nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl., I/3, 1952

Formaldehyd durch CH<sub>3</sub>- vergrößert das Moment um 0,44 D, der Ersatz beider H-Atome durch CH<sub>3</sub> um 0,51 D. Noch stärker momentvergrößernd wirken ungesättigte und aromatische Reste, wie z. B. -CH=CH<sub>2</sub> oder -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Es finden also Ladungsverschiebungen der Valenzelektronen statt, die wie folgt erklärt werden können:

- durch den Induktionseffekt; d. h. durch das permanente Moment der C=O-Bindung wird im Substituenten ein gleichgerichtetes Dipolmoment induziert, dessen Größe durch Abstand und Polarisierbarkeit des Substituenten bestimmt wird.
- durch den mesomeren Effekt; d. h. die Valenzelektronen des Substituenten nehmen infolge Resonanz oder Hyperkonjugation in gewissem Umfang am π-Elektronensystem der C=O-Gruppe teil.

Beide Effekte wirken bei Aldehyden und Ketonen im gleichen Sinn, d. h. momentvergrößernd. Sichere Angaben über den relativen Anteil der beiden Effekte können vorläufig nicht gemacht werden. Immerhin spricht die Tatsache, daß im Acetaldehyd mit einer Methyl-Gruppe bereits die maximale Momentvergrößerung erreicht ist, für eine wesentliche Beteiligung des mesomeren Effektes, d. h. der Hyperkonjugation.

Die Vergrößerung des Dipolmomentes der Carbonylverbindungen durch Resonanz bzw. Hyperkonjugation kann man sich dadurch veranschaulichen, daß man die hierdurch zusätzlich (im Sinne der Slater-Paulingschen „valence-bond“-Theorie) möglichen polaren Strukturen aufschreibt<sup>19-22)</sup>. Während beim Formaldehyd nur polare Strukturen von der Art



<sup>18)</sup> J. Amer. chem. Soc. 50, 1883 [1928].

<sup>19)</sup> E. C. Hurd u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 65, 89 [1943].

<sup>20)</sup> N. B. Hannay u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 68, 1357 [1946].

<sup>21)</sup> D. I. Coomber u. J. R. Partington, J. chem. Soc. 1938, 1444.

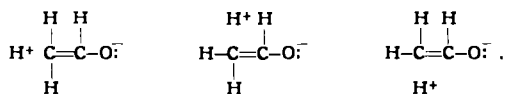
<sup>22)</sup> N. B. Hannay u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 65, 1931 [1943].

<sup>14)</sup> J. chem. Physics 12, 69 [1944].

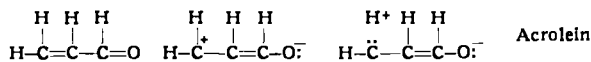
<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. 63, 41, 1770 [1941].

<sup>17)</sup> W. L. G. Gent, Quart. Rev. 2, 383 [1948].

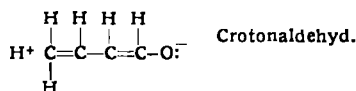
möglich sind, kommen beim Acetaldehyd 3 weitere, infolge des größeren Abstandes der Ladungen stärker polare Strukturen hinzu.



Die Schreibweise der C-C-Bindung als Doppelbindung bedeutet, daß man von ihrem „Doppelbindungscharakter“ Gebrauch gemacht hat, den sie auf Grund des Hyperkonjugationseffektes in gewissem Umfang besitzt. Die weitere Zunahme des Dipolmomentes beim Acrolein wird verständlich, wenn man die Beteiligung folgender Strukturen am Grundzustand der Molekel in Betracht zieht:



Infolge Hyperkonjugation kommen beim Crotonaldehyd drei (da jedes der 3 gleichwertigen H-Atome der Methylgruppe zum Träger der Ladung werden kann) stärker polare Strukturen hinzu



Diese vergrößern das Moment um 0,79 D (s. Tab. 11). Über den tatsächlichen Anteil derartiger Strukturen am Grundzustand können erst dann zuverlässige Angaben gemacht werden, wenn man den Einfluß des Induktionseffektes richtig abschätzen kann.

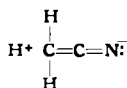
Ganz ähnlich wie bei den Aldehyden verhalten sich die Dipolmomente bei den Nitrilen (Tab. 12). Das um 1,0 D

Substanz	$\mu$ [D] in Benzol	$\mu$ [D] im Gaszust.	Substanz	$\mu$ [D] in Benzol	$\mu$ [D] im Gaszust.
H-CN	2,59	2,93	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CN	3,61	
CH <sub>3</sub> -CN	3,51	3,94	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-CN	3,65	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CN	3,56	4,03	CH <sub>2</sub> =CH-CN	3,51	3,88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CN	3,46	4,05	CH <sub>2</sub> =CH-CH-CN		4,50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CN	3,57	4,09	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CN		3,69

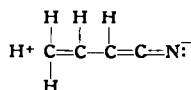
Tabelle 12

Dipolmomente einiger Nitrile. Einfluß der Alkylsubstitution auf das Moment der Nitril-Gruppe. Zahlenangaben in Debye nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl., 1/3, 1951

größere Moment des Acetonitrils im Vergleich zum Cyanwasserstoff kann durch die drei hyperkonjugierten polaren Strukturen



erklärt werden. Entsprechend verursachen Strukturen, wie



das um 0,62 D größere Moment des Crotonitrils gegenüber dem Acrylnitril. Die allmähliche Zunahme der Dipolmomente der gesättigten aliphatischen Nitrile R-CN mit größer werdendem Rest R kann dagegen als Folge des Induktionseffektes angesehen werden.

2) Dipolmomente alkylsubstituierter ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe

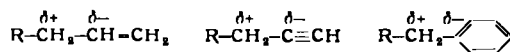
Nach den gleichen Gesichtspunkten können auch die experimentell gefundenen, meist kleinen Dipolmomente unsymmetrisch alkylsubstituierter Äthylene, Acetylene und Benzole gedeutet werden (vgl. Tab. 13).

Substanz	$\mu$ [D] im Gaszust.	Substanz	$\mu$ [D] im Gaszust.
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	0,00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65
CH <sub>3</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	0,34	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,70
CH <sub>3</sub> =CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,30	CH≡CH	0,00
CH <sub>2</sub> =CH-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	0,51	CH≡C-CH <sub>3</sub>	0,77
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,54	CH≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,80
CH <sub>3</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,47	CH≡C-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	0,85
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,00	CH≡C-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	0,87
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	0,37	CH≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,83
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,58	CH≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	1,01

Tabelle 13

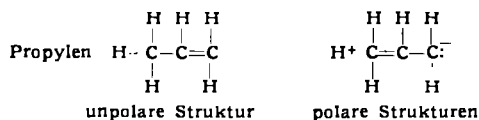
Dipolmomente alkylsubstituierter Äthylene, Acetylene und Benzole. Zahlenangaben in Debye nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl., 1/3, 1952, u. 22-25

Die ziemlich regelmäßige Zunahme der Dipolmomente bei alkylsubstituierten Äthylenen, Acetylenen und Benzolen mit der Größe des Restes R spricht für ein Überwiegen des Induktionseffektes. Sein Zustandekommen erklärt sich daraus, daß das Kohlenstoffatom in seinen verschiedenen Hybridisierungszuständen (man versteht hierunter „gemischte“ s-p-Valenzen, sp<sup>3</sup> bei einfach, sp<sup>2</sup> bei doppelt und sp bei dreifach gebundenen C-Atomen) unterschiedliche Elektronegativität besitzt<sup>23</sup>). Eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, die sich in verschiedenen Hybridisierungszuständen befinden, besitzt daher eine Polarität, und zwar ist immer dasjenige C-Atom stärker elektronegativer, welches den größeren s-Anteil zur Bindung beiträgt. In entsprechender Weise hängt auch das Moment der C-H-Bindung vom Hybridisierungszustand des C-Atoms ab. In alkylsubstituierten Äthylenen und Benzolen wird deshalb infolge der Polarität der C-C-Bindung

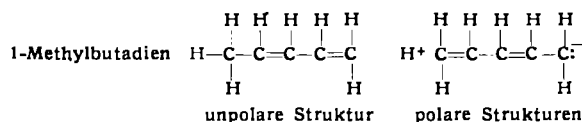


im Substituenten R ein Dipolmoment induziert, welches dessen Polarisierbarkeit proportional ist.

Andererseits kann auch die Hyperkonjugation zur Deutung der beobachteten Dipolmomente herangezogen werden. So sind z. B. im Propylen 3 hyperkonjugierte, polare Strukturen der Form



möglich, wobei das hierdurch verursachte Moment die gleiche Richtung besitzt wie das durch den Induktionseffekt hervorgerufene. Beim 1-Methylbutadien ist der Abstand der Ladungen in den polaren Strukturen größer,



C. P. Smyth<sup>27</sup>) folgerte aus der Tatsache, daß das Verhältnis der Dipolmomente von Propylen und 1-Methylbutadien und das Verhältnis der Abstände der Ladungen in den polaren Strukturen übereinstimmend 1 : 1,8 beträgt, die Gültigkeit der Hyperkonjugationstheorie.

<sup>23</sup>) J. Syrkín u. E. Shott-Lvova, Acta Physicochim. URSS 19, 379 [1944].

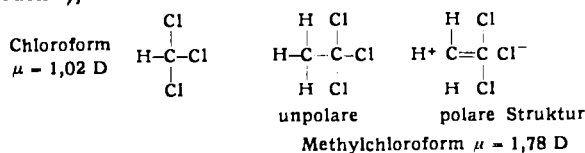
<sup>24</sup>) Vgl. hierzu auch: C. P. Smyth, Dipole Moment and Resonance, in Frontiers in Chemistry V [1948], Interscience, New York.

<sup>25</sup>) A. u. B. Pullman, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Masson, Paris [1952], p. 410 ff.

<sup>26</sup>) A. D. Walsh, Faraday Soc. Disc. No. 2, 18 [1947]; J. chem. Soc. [London] 1948, 400; Trans. Faraday Soc. 43, 68 [1947].

<sup>27</sup>) E. C. Hurdís u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 64, 2829 [1942].

Schließlich kann auch die Momentvergrößerung in Fällen, wie z. B. beim Übergang von Chloroform zum Methylchloroform als eine Folge der Hyperkonjugation angesehen werden<sup>27)</sup>,



#### d) Ionisierungspotentiale

In Tab. 14 sind die Ionisierungspotentiale von methylsubstituierten Äthylenen wiedergegeben. Die schrittweise Abnahme des Ionisierungspotentials mit der Anzahl der Methyl-Gruppen erinnert an die Beobachtung bei den Hydrierungswärmen (vgl. Tab. 6), für welche die Hyperkonjugation verantwortlich gemacht wurde. Da aber das Ionisierungspotential die Energiedifferenz zwischen den

Substanz	eV	Substanz	eV
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10,62	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3(\text{tr.})$	9,27
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	9,84	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	8,85
$\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	9,35	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	8,30

Tabelle 14  
Ionisierungspotentiale methylsubstituierter Äthylene in eV nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl. 1/3, 1951

Grundzuständen der ungeladenen und der geladenen Molekel darstellt, ist sein Betrag vom Einfluß des Substituenten auf beide Zustände abhängig. Die relativ großen Energieunterschiede (0,78 eV = 18 kcal Mol zwischen Äthylen und Propylen) sprechen dafür, daß es sich hier sicherlich nicht um einen reinen Hyperkonjugationseffekt handeln kann.

Tatsächlich läßt sich, wie H. Hartmann und M. Svendsen<sup>28)</sup> gezeigt haben, an einem einfachen elektrostatischen Modell berechnen, daß der Induktionseffekt ausreicht, um die experimentell gefundene Abnahme der Ionisierungspotentiale zu mehr als 90 % zu erklären. Hierbei wird angenommen, daß die in der Mitte der C=C-Bindung lokalisiert gedachte Ladung im Substituenten ein Dipolmoment induziert. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Ladung und induziertem Dipol wird unter Einsetzen der optischen Polarisierbarkeiten und der bekannten Atomabstände berechnet. Die kleine verbleibende Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment wäre dann dem vornehmlich auf den Grundzustand der nicht-ionisierten Molekel wirkenden Hyperkonjugationseffekt zuzuschreiben.

In Tab. 15 sind die Ionisierungspotentiale monoalkylsubstituierter Äthylene aufgeführt. Diese nehmen mit wachsender Größe des Substituenten regelmäßig ab, wie es bei vorherrschendem Induktionseffekt zu erwarten ist.

Substanz	eV	Substanz	eV
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10,62	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$	9,59
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	9,84	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	9,54
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	9,76	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_{13}$	9,52
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	9,66	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}_8\text{H}_{17}$	9,51

Tabelle 15  
Ionisierungspotentiale monoalkylsubstituierter Äthylene in eV nach Landolt-Börnstein, 6. Aufl. 1/3, 1951

Ähnlich läßt sich auch die experimentell gefundene Erniedrigung der Ionisierungspotentiale methylsubstituierter Benzole elektrostatisch erklären (man denkt sich hierbei die Ladung auf einem metallisch leitenden Ring vom Durchmesser des Benzolrings lokalisiert). Der Beitrag der Hyperkonjugation ist demgegenüber sehr gering, so daß der Einfluß der Alkyl-Gruppen auf die Ionisierungspotentiale nicht als Beweis für die Hyperkonjugationstheorie angesehen werden kann<sup>29, 30)</sup>.

<sup>28)</sup> Unveröffentlicht; s. Dissert. M. Svendsen, Frankfurt 1952.

<sup>29)</sup> R. S. Mulliken, Rev. mod. Physics 14, 265 [1942].

<sup>30)</sup> W. C. Price, Chem. Rev. 41, 257 [1947].

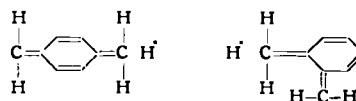
#### e) Trennungsenergie der C-H-Bindung

M. Swarc und Mitarbb.<sup>31)</sup> bestimmten durch Pyrolyse die Trennungsenergie der C-H-Bindung in Paraffinen und substituierten Benzolen (vgl. Tab. 16). Der Einfluß der Hyperkonjugation besteht wahrscheinlich darin, daß das

Bindung	Trennungsenergie	Bindung	Trennungsenergie
$\text{H}_2\text{C}\dots\text{H}$	101	$m-\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\dots\text{H}$	77,5
$\text{H}_3\text{C}\dots\text{H}$	96	$o-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\dots\text{H}$	75
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}\dots\text{H}$	94	$p-\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\dots\text{H}$	74
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\dots\text{H}$	89	$m-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\dots\text{H}$	78
$\text{C}_6\text{H}_5\dots\text{H}$	102	$o-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\dots\text{H}$	78
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\dots\text{H}$	77,5	$p-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\dots\text{H}$	78

Tabelle 16  
Trennungsenergien der C-H-Bindung nach M. Swarc u. Mitarbb.<sup>31)</sup> in kcal/Mol

nach der Abspaltung eines H-Atoms entstehende Radikal hierdurch eine Stabilisierung erfährt. So kann z. B. die um 2,5 bzw. 3,5 kcal/Mol geringere Trennungsenergie der C-H-Bindung im p- bzw. o-Xylol gegenüber dem Toluol durch hyperkonjugierte Strukturen des Xylylradikals von der Form



gedeutet werden. Im m-Xylol sind solche Strukturen nicht möglich, ohne daß die Zahl der Doppelbindungen vermindert wird; deshalb weist die Trennungsenergie hier auch den gegenüber dem Toluol unveränderten Wert von 77,5 kcal/Mol auf. Entsprechende Messungen an den 3 Fluortoluolen, die sämtlich fast denselben Wert ergeben haben wie beim Toluol, können als Stütze dafür angesehen werden, daß es sich bei den Xylenen wirklich um einen Hyperkonjugationseffekt handelt.

#### f) Absorptionsspektren

Bei Polyenen<sup>32)</sup> verschieben sich mit wachsender Zahl an konjugierten Doppelbindungen systematisch die Absorptionsbanden nach längeren Wellen. Die Anregungsenergie, charakterisiert durch die Lage der langwelligsten Bande, wird durch Resonanz einer wachsenden Anzahl von  $\pi$ -Elektronen schrittweise herabgesetzt. Im Sinne der Theorie der molekularen Elektronenzustände<sup>33)</sup> kommt dieser Effekt dadurch zustande, daß der oberste besetzte Zustand gehoben wird, der unterste nicht besetzte (zwischen diesen beiden Zuständen erfolgt der betreffende Elektronenübergang) dagegen absinkt. Einen ganz ähnlichen Effekt beobachtet man beim schrittweisen Ersatz der H-Atome im Äthylen bzw. im Benzol durch Methylgruppen<sup>34)</sup> (Tab. 17). Diesen bathochromen Effekt der

Verbindung	Grundzustand [eV]	1. angeregter Zustand [eV]	Anregungsenergie [eV]
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-10,45	-3,04	7,41
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-9,60	-2,66	6,94
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-9,20	-2,38	6,82
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-8,75	-2,04	6,71
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-8,30	-1,72	6,58

Tabelle 17  
Termwerte für die methylsubstituierten Äthylene in eV nach R. S. Mulliken<sup>34)</sup>

<sup>31)</sup> M. Swarc, J. chem. Physics 16, 128 [1948]; M. Swarc u. J. S. Roberts, J. chem. Physics 16, 609 [1948]; C. H. Leigh u. M. Swarc, J. chem. Physics 20, 344 [1952].

<sup>32)</sup> K. W. Hauser, Z. techn. Physik 15, 10 [1934]; K. W. Hauser, R. Kuhn u. a., Z. physik. Chem. Abt. B 29, 363, 371, 378, 384, 391, 417 [1935].

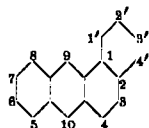
<sup>33)</sup> E. Hückel, Z. Physik. 60, 423 [1930]; 70, 204 [1931]; 72, 310 [1931]; 76, 628 [1932].

<sup>34)</sup> E. P. Carr u. M. K. Walker, J. chem. Physics 4, 751 [1936]; E. P. Carr u. H. Stücklen, J. chem. Physics 4, 760 [1936]; 7, 631 [1939]; E. P. Carr, L. W. Pickett u. H. Stücklen, J. chem. Physics 14, 260 [1942].

Methyl-Gruppen kann man deshalb in Analogie zum gleichen, durch Resonanz bedingten Vorgang bei den Polyenen, auf Hyperkonjugation zurückführen<sup>29)</sup>.

Als weitere Stütze für diese Auffassung können die Beobachtungen von F. A. Matsen, W. W. Robertson und R. L. Chuoke<sup>35)</sup> an alkylsubstituierten Benzolen angeführt werden. Hiernach haben die Banden, welche in den Alkylbenzolen auf Grund der erniedrigten Symmetrie erlaubten Übergängen entsprechen, im Vergleich zum Benzol größere Intensität und sind nach längeren Wellen verschoben. Jedoch ist diese Verschiebung beim Toluol am größten und nimmt in der Reihenfolge Äthylbenzol, Isopropylbenzol, t-Butylbenzol ab, wie es infolge der Abnahme der Hyperkonjugationsenergie zu erwarten ist. Allerdings handelt es sich hier vermutlich auch nur um eine Mitbeteiligung des Hyperkonjugationseffektes. Der Induktionseffekt beeinflusst nämlich ebenfalls die Anregungsenergien der Molekeln, wenn auch in einem etwas anderen Sinn. Während durch die Hyperkonjugation, wie erwähnt, der oberste besetzte Zustand gehoben, der unterste unbesetzte erniedrigt wird, verursacht der Induktionseffekt eine Erhöhung beider Terme<sup>36)</sup>, wobei jedoch der Einfluß auf den ersteren Zustand der größere ist. Infolgedessen haben sowohl der Induktions- wie auch der Hyperkonjugationseffekt eine bathochrome Wirkung, doch ist es vorläufig nicht möglich, sichere Angaben über den relativen Anteil der beiden Einflüsse zu machen.

Es ist auch versucht worden, die Abhängigkeit des bathochromen Einflusses der Methyl-Gruppen an mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen von ihrer Position am Ringsystem vom Standpunkt der Hyperkonjugationstheorie aus verständlich zu machen<sup>37)</sup>. In Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>38)</sup> führen die Rechnungen zu dem Ergebnis, daß z. B. im Falle des 1.2-Benzanthracens,



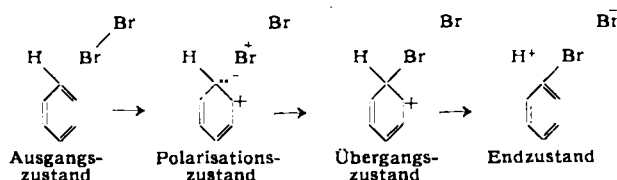
die Rotverschiebung der langwelligsten Bande gegenüber derjenigen des unsubstituierten Kohlenwasserstoffes am geringfügigsten ist, wenn die Methylgruppe in 1'-Stellung steht, in der Reihenfolge der Positionen 7, 4, 5, 6, 8 und 9 zunimmt und in 10-Stellung ihren maximalen Wert erreicht.

## g) Chemisches Reaktionsvermögen

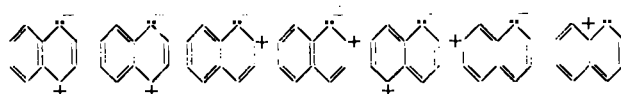
### 1) Einfluß der Hyperkonjugation auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Im ersten Abschnitt waren Beispiele aufgeführt worden, aus welchen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gleichartiger chemischer Reaktionen von dem Substituenten hervorging. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten läßt sich der Einfluß der Alkyl-Gruppen auf die Aktivierungsenergie der untersuchten Reaktionen errechnen. Eine Deutung dieses Einflusses ist erst dann möglich, wenn man ein Modell für den Übergangszustand (transition state) besitzt, welches eine theoretische Begründung für die beobachtete Herabsetzung der Aktivierungsenergie erlaubt. Da die theoretische Behandlung des Übergangszustandes bei komplizierten Reaktionen große Schwierigkeiten bereitet, ist vorgeschlagen worden<sup>39, 40)</sup>, aus dem Polarisationszustand des einen Reaktionspartners, welcher dem Übergangszustand

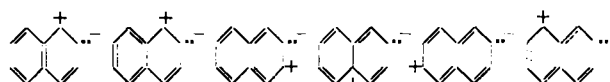
vorausgeht, Rückschlüsse auf die relative Größe der Aktivierungsenergie bei gleichartigem Reaktionsmechanismus zu ziehen. So kann man z. B. annehmen, daß dieser Polarisationszustand bei elektrophilen Substitutionen am Benzolkern in einer Lokalisierung zweier  $\pi$ -Elektronen am Ort des Reaktionseintritts besteht, z. B. für die Bromierung des Benzols



Ein qualitatives Maß für die Polarisationsenergie (d. h. die Energie, die zur Überführung der Molekel aus dem Grundzustand in den Polarisationszustand notwendig ist) erhält man aus der Anzahl der „Kekulé-Strukturen“ (Strukturen mit maximaler Doppelbindungsanzahl), die sich für den betreffenden Polarisationszustand anschreiben lassen. Je größer die Zahl dieser Strukturen ist, umso geringer wird im allgemeinen die Polarisationsenergie und damit die Aktivierungsenergie der Reaktion sein<sup>40)</sup>. So existieren z. B. für eine elektrophile Substitution am Naphthalin in 1-Stellung 7 derartige Strukturen



für eine Substitution in 2-Stellung sind jedoch nur 6 solcher Strukturen möglich

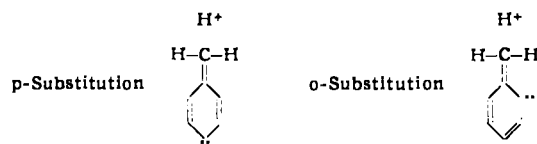


Schon aus dieser qualitativen Betrachtung geht hervor, daß die 1-Stellung im Naphthalin für elektrophile Substitutionen (z. B. unkatalysierte Halogenierung, Sulfurierung) bevorzugt ist, sofern keine sterische Hinderung besteht.

Den Einfluß der Hyperkonjugation kann man sich nun so verständlich machen, daß der Polarisationszustand durch eine Anzahl zusätzlicher, hyperkonjugierter Strukturen stabilisiert und damit die Polarisationsenergie erniedrigt wird. Während z. B. bei der Bromierung des Benzols für den Polarisationszustand nur die 3 Strukturen



in Betracht kommen, treten beim Toluol für die o- und p-Substitution, nicht jedoch für die m-Substitution, drei weitere Strukturen hinzu



(jeweils 3 gleichartige Strukturen, da alle 3 H-Atome der Methyl-Gruppe zum Träger der Ladung werden können). Wenn auch der Anteil dieser Strukturen infolge des geringeren Doppelbindungscharakters der  $C_{arom}-C_{aliph}$ -Bindung am Polarisationszustand nicht sehr groß sein wird, äußert er sich jedenfalls im Sinne einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Reaktion.

<sup>29)</sup> Chem. Rev. 41, 273 [1947].

<sup>35)</sup> A. D. Walsh, Ann. Rep. Progr. Chem. 44, 22 [1947]; Quart. Rev. 2, 73 [1948].

<sup>37)</sup> A. u. B. Pullman u. G. Berthier, Acta Intern. du Cancer 7, 140 [1950].

<sup>38)</sup> R. N. Jones, Chem. Rev. 32, 1 [1943].

<sup>39)</sup> G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 64, 900 [1942].

<sup>40)</sup> F. Seel, diese Ztschr. 60, 300 [1948]; 61, 89 [1949].



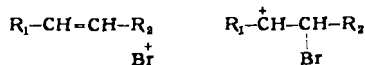
Von E. Berliner und Mitarbb.<sup>41)</sup> wurde die Bromierungs-Geschwindigkeit alkylsubstituierter Benzole bei 25 °C in Eisessig untersucht (Tab. 18). Die Reaktion wurde mit zehnfachem Überschuß an Kohlenwasserstoff durchgeführt und die Zeit gemessen, nach welcher 10% des zugegebenen Broms verbraucht waren (200–1000 min). Der Mechanismus ist unter diesen Bedingungen unabhängig vom Substituenten; das Reaktionsprodukt besteht durchschnittlich aus  $\frac{2}{3}$  der p- und  $\frac{1}{3}$  der o-Brom-Verbindung.

Verbindung	R = CH <sub>3</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -R	100	70	40	18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -R	100	80	53	30
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -R	100	106	101	112
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -R	100	89	84	81
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -R	100	93	—	—

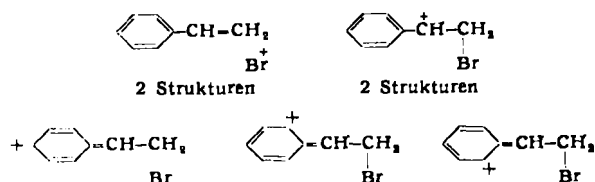
Tabelle 18  
Relative Bromierungs-Geschwindigkeiten monoalkylsubstituierter Benzole nach E. Berliner u. Mitarbb.<sup>41)</sup>, wobei diejenige der Methyl-Verbindung gleich 100 gesetzt wurde

Aus Tab. 18 geht hervor, daß die Methylverbindung die Reaktionsgeschwindigkeit am stärksten erhöht, und diese in der Reihenfolge Äthyl-, Isopropyl-, t-Butyl-Gruppe regelmäßig abnimmt. Merkwürdigerweise macht sich der Effekt auch dann noch bemerkbar, wenn zwischen Phenylrest und Methylgruppe noch eine oder mehrere -CH<sub>2</sub>-Gruppen eingeschaltet sind.

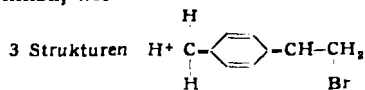
Bei der Halogenaddition an Olefine ist der erste Schritt der Reaktion wahrscheinlich die Bildung eines aktivierten Komplexes zwischen dem ungesättigten System und dem Ion Br<sup>+</sup>, während der zweite in der Fixierung des Ions Br<sup>-</sup> besteht. Den Übergangszustand kann man deshalb durch Strukturen, wie



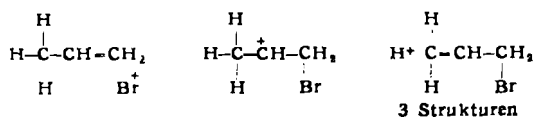
wiedergeben. Handelt es sich bei den Resten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> um resonanzfähige Systeme, wie z. B. das Benzolring-System, so vergrößert sich die Zahl dieser Strukturen beträchtlich:



Bei Vorhandensein hyperkonjugationsfähiger Methyl-Gruppen, z. B. in o- oder p-Stellung im Benzol, treten weitere Strukturen hinzu, wie



Methyl-Substituenten am Äthylensystem haben ebenfalls einen stabilisierenden Einfluß auf den Übergangszustand:



Die Deutung, die hier für den Methylgruppeneinfluß auf den Übergangszustand bei einer elektrophilen Substitution (deren erster Schritt mit demjenigen bei der Addition identisch ist) gegeben wurde, läßt sich in derselben Weise auch für radikalische Reaktionen durchführen. Das C-Atom, welches in den obigen Formeln eine positive Ladung trägt, wird dann zum Träger eines ungepaarten Elektrons.

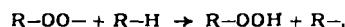
<sup>41)</sup> E. Berliner u. F. J. Bondhus, J. Amer. chem. Soc. 68, 2355 [1946]; 70, 854 [1948]; E. u. F. Berliner, J. Amer. chem. Soc. 71, 1195 [1949]; 72, 222, 3417 [1950].

Mit diesen Vorstellungen lassen sich die Befunde von P. W. Robertson und Mitarbb.<sup>42, 43)</sup> erklären, welche die Chlorierungsgeschwindigkeit von Acrylsäuren, Zimtsäuren und Derivaten untersuchten (Tab. 19).

Verbindung	relative Geschw.
CH <sub>2</sub> =CH-COOH	0,018
trans-CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH	0,62
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-COOH	51
trans-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-COOH	4,9
trans-p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-COOH	103
trans-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61
trans-p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	800
trans-p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	23

Tabelle 19  
Relative Reaktionsgeschwindigkeiten für die Chloraddition (unkatalysierte Reaktion 2. Ordnung in Eisessig bei 20 °C) an Acrylsäuren, Zimtsäuren und Derivaten nach P. W. Robertson u. Mitarbb.<sup>42, 43)</sup>

Einen ähnlichen beschleunigenden Einfluß haben die Methyl-Gruppen auf die Autoxydation von Olefinen<sup>44)</sup>. Die in Tab. 20 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k und Aktivierungsenergien ΔE<sub>a</sub> dieser, nach einem komplizierten Radikalkettenmechanismus ablaufenden Reaktionen, gelten für den Schritt:

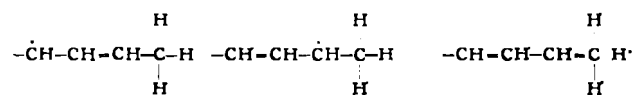


d. h. für die Wasserstoff-Austauschreaktion zwischen dem Peroxyradikal R-OO- und dem Olefin R-H, welche zur Bildung des zweiten Kettenträgers, des Radikals R-, führt.

Olefin (R-H)	k	ΔE <sub>a</sub>
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	5,0	9,7
CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-	150	5,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	3,6	10,2
H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -	1,35	11,6
H <sub>2</sub> C=CH-CH-CH <sub>2</sub> -	4,2	10,0
(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -	20	7,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH	7,3	9,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub>	37	6,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )	126	5,3
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -	12,6	8,5
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -	5,0	9,7
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -	1,72	11,2

Tabelle 20  
Geschwindigkeitskonstanten k und Aktivierungsenergien ΔE<sub>a</sub> für die Autoxydation von Olefinen nach J. L. Bolland<sup>44)</sup>

Maßgebend für die Größe der Aktivierungsenergie ΔE<sub>a</sub> ist dabei die Energie des Radikals R- (In der Tab. 20 sind die Radikalstellen, an denen die Ablösung des H-Atoms erfolgt, durch einen Stern gekennzeichnet), dessen Stabilisierung infolge Hyperkonjugation man durch Strukturen



2 „gewöhnliche“ Strukturen 3 hyperkonjugierte Strukturen darstellen kann.

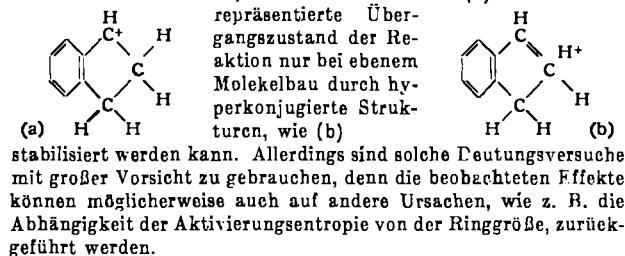
In den letzten Jahren sind einige Arbeiten veröffentlicht worden, in denen versucht wird, die Möglichkeit einer sterischen Hinderung der Hyperkonjugation nachzuweisen. Bekanntlich ist eine maximale π-Elektronen-Wechselwirkung davon abhängig, daß alle übrigen (σ-)Bindungen sämtlicher am konjugierten System beteiligten C-Atome in einer Ebene liegen. Man kennt zahlreiche Beispiele dafür, daß bei einer durch sterische Hinderung erzwungenen, nicht-ebenen Molekülstruktur die Resonanzeffekte vermindert bzw. aufgehoben werden. Auf eine ganz ähnliche Ursache

<sup>42)</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 335; 1939, 1509, 1515; 1945, 129, 888, 891; 1947, 628, 630; 1948, 980.

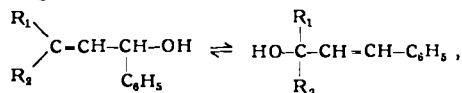
<sup>43)</sup> P. B. D. de la Mare, Quart. Rev. 3, 126 [1949].

<sup>44)</sup> J. L. Bolland, Quart. Rev. 3, 1 [1949]; E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 38, 341, 348, 356 [1942].

führen R. T. Arnold und W. L. Truett<sup>45</sup>) sowie G. Baddeley und M. Gordon<sup>46</sup>) die Beobachtung zurück, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von substituierten Benzhydrylchloriden (bei denen der Hyperkonjugations-Einfluß p-ständiger Alkyl-Gruppen schon früher nachgewiesen worden war; vgl. Tab. 1) der Formel: mit wachsendem n abnimmt. Tatsächlich geht ja die ebene Anordnung des mit dem Benzolkern verknüpften hydrierten Ringsystems mit wachsender Gliederzahl verloren. Auch die Solvolysengeschwindigkeit von Chloriden der Formel: verringert sich, wie G. Baddeley und J. Chadwick<sup>47</sup>) gezeigt haben, mit wachsendem n. Eine Erklärung hierfür könnte man mittels der Annahme versuchen, daß der durch das Ion (a)



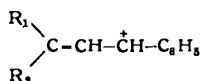
Als Beispiel sei noch die Allyl-Umlagerung genannt, deren Geschwindigkeit in einer Reihe von Fällen von E. A. Braude und Mitarbb.<sup>48</sup>) gemessen wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten k für die (bei 30 °C in 60proz., wäßrigem Aceton in Gegenwart von HCl ablaufende) Reaktion 1. Ordnung



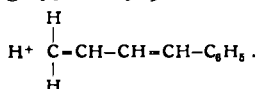
dividiert durch die HCl-Konzentration (der sie proportional sind), betragen für

$R_1 = R_2 = H$	0,0043 min <sup>-1</sup>
$R_1 = CH_3; R_2 = H$	2,21 min <sup>-1</sup>
$R_1 = R_2 = CH_3$	79 min <sup>-1</sup>

Die Methyl-Gruppe setzt hier die Energie des Ions herab



infolge Beteiligung hyperkonjugierter Strukturen, wie z. B.



Ganz ähnlich ist auch der Methylgruppen-Einfluß auf die beiden, im ersten Abschnitt erwähnten Reaktionen zu deuten (Bildungsgeschwindigkeit von Benzylpyridiniumbromiden und Hydrolyse von Benzhydrylchloriden, vgl. S. 97).

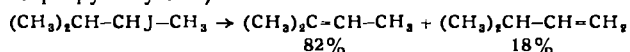
## 2. Einfluß der Hyperkonjugation auf die Lage chemischer Gleichgewichte

Die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion steht auf Grund der Beziehung  $\Delta G = -RT \ln K$  in direktem Zusammenhang mit der freien Enthalpie  $\Delta G$ . Aus der Temperaturabhängigkeit von K läßt sich mit der Gleichung  $d \ln K / dT = \Delta H / RT^2$  die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  berechnen. Der bei konstanter Temperatur beobachtete Substituenten-Einfluß auf die Gleichgewichtslage ist daher die Folge einer Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  der Reaktion und kann nicht unmittelbar mit der Enthalpie- oder Energieänderung eines der Reaktionspartner in Zusammenhang gebracht werden. Nur in Fällen, in denen die Reaktionsentropie  $\Delta S$  weitgehend substituentenunabhängig ist, darf man näherungs-

weise direkt von der Änderung der Gleichgewichtskonstanten auf die Änderung der Energie des betreffenden Reaktionspartners schließen.

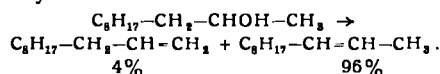
Unter dieser Voraussetzung kann die im 1. Abschnitt (S. 97) aufgeführte Substituenten-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Cyanhydrin-Bildung (Tab. 2) als Folge des Alkyl-Gruppen-Einflusses auf die Energie des einen Ausgangsproduktes, nämlich des freien Aldehyds, erklärt werden. Entsprechendes gilt auch für das Gleichgewicht zwischen den isomeren Azomethinen (S. 98).

Als weiteres Beispiel für den Einfluß der Hyperkonjugation auf die Lage chemischer Gleichgewichte kann die schon lange bekannte Regel von Saytzeff über die Richtung der Halogenwasserstoff-Abspaltung in Alkylhalogeniden bzw. der Wasserabspaltung in Alkoholen gelten. Die Regel besagt, daß die Abspaltung überwiegend nach demjenigen C-Atom hin erfolgt, welches die geringste Zahl von H-Atomen trägt. So bildet sich z. B. bei der Behandlung von 2-Methyl-3-jod-butan mit alkoholischer Kalilauge vorwiegend Trimethyl-äthylen und nur in geringem Umfang Isopropyl-äthylen<sup>49</sup>)

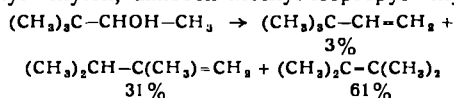


Maßgebend für die Lage der Doppelbindung im Hauptprodukt der Reaktion ist die Fähigkeit der Substituenten, mit der entstehenden Doppelbindung in Konjugation bzw. in Hyperkonjugation zu treten. Im genannten Beispiel ist eine Möglichkeit zur Hyperkonjugation nur beim Trimethyl-äthylen gegeben.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von H. Thoms und C. Mannich<sup>50</sup>) untersuchten Wasserabspaltung aus Methyl-nonyl-carbinol mittels Schwefelsäure



Untersuchungen von K. C. Laughlin, C. W. Nash und F. C. Whitmore<sup>51</sup>) über die Wasserabspaltung beim Pinakolinalkohol bei 300 °C an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-beladenem Silicagel haben ergeben, daß das normale Reaktionsprodukt, t-Butyl-äthylen, nur in einer Menge von 3% entsteht. Als Hauptprodukt erhält man das durch Umlagerung gebildete Tetramethyl-äthylen, daneben Methyl-isopropyl-äthylen



Da jedes der 3 Endprodukte zum gleichen Isomerenmisch führt, wenn man es derselben Behandlung unterwirft, handelt es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Hexenen. Darin überwiegt das Tetramethyl-äthylen, in welchem die größte Anzahl von Methyl-Gruppen mit der C=C-Bindung in Hyperkonjugation stehen.

Von A. G. Catchpole, E. D. Hughes und C. K. Ingold<sup>52</sup>) wurde die Hyperkonjugations-Theorie zur Erklärung der Lage der Gleichgewichte zwischen den Isomeren bei der Allyl-Umlagerung herangezogen. P. B. de la Mare, E. D. Hughes und C. K. Ingold<sup>53</sup>) untersuchten den Einfluß der Hyperkonjugation auf das Gleichgewicht zwischen isomeren  $\alpha$ - $\beta$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren.

## IV. Quantitative Theorie der Hyperkonjugation<sup>19</sup>)

Wie aus der im II. Abschnitt wiedergegebenen qualitativen Theorie der Hyperkonjugation hervorgeht, besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen der echten Konjugation oder „Resonanz 1. Ordnung“ einerseits und der Hyperkonjugation oder „Resonanz 2. Ordnung“ andererseits. Während man im ersteren

<sup>45</sup>) J. Amer. chem. Soc. 73, 5508 [1951].

<sup>46</sup>) J. chem. Soc. [London] 1952, 2190; vgl. auch G. Baddeley, J. Chadwick u. Rawlinson, Nature [London] 164, 833 [1949].

<sup>47</sup>) J. chem. Soc. [London] 1951, 368.

<sup>48</sup>) Quart. Rev. 4, 404 [1950].

<sup>49</sup>) E. D. Hughes, C. K. Ingold u. A. M. M. Mandour, J. chem. Soc. 1948, 2090; M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. M. M. Mandour, G. A. Maw u. L. I. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1948, 2093.

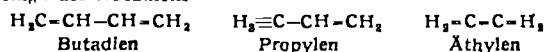
<sup>50</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2544 [1903].

<sup>51</sup>) J. Amer. chem. Soc. 56, 1395 [1934].

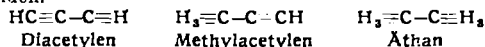
<sup>52</sup>) J. chem. Soc. [London] 1948, 8.

<sup>53</sup>) J. chem. Soc. [London] 1948, 17.

Fall bei der quantitativen Behandlung die Terme des gesamten  $\pi$ -Elektronensystems berechnet, unter Beteiligung aller Atome, welche untereinander verbunden und Träger von  $\pi$ -Elektronen sind, werden im letzteren Fall auch die quasi- $\pi$ -Elektronen der „Pseudo- $H_2(H_2)$ -Atome“ mit in die Rechnung einbezogen. Die Ermittlung der Elektronenzustände des Propylens (Hyperkonjugation 1. Ordnung) oder des Äthylens (Hyperkonjugation 2. Ordnung) stellt demnach ebenso ein 4-Elektronenproblem dar, wie diejenige des Butadiens



Das gleiche gilt für die Behandlung des Diacetyls, Methylacetyls und Äthans, wobei jeweils die  $4\pi_x$ - bzw. quasi- $\pi_x$ -Elektronen und die  $4\pi_y$ - bzw. quasi- $\pi_y$ -Elektronen ein System für sich bilden.



Während jedoch bei der Durchführung der Berechnung nach der Methode der molekularen Elektronenzustände („molecular orbital method“)<sup>3a)</sup> im Falle des Butadiens (Diacetyls) jedem C-Atom das gleiche „Coulomb-Integral“  $\sigma_C$  und jeder  $\pi$ -Bindung das gleiche „Austauschintegral“  $\beta_{C-C}$  zugeordnet wird, muß beim Propylen bzw. Äthylen für jede quasi- $\pi$ -Bindung ein besonderer Parameter  $\beta_{C-H_2}$  eingesetzt werden. Zwischen den beiden Austauschintegralen  $\beta_{C-C}$  und  $\beta_{C-H_2}$  kann man einen Zusammenhang von der Form  $\beta_{C-H_2} = \eta \cdot \beta_{C-C}$  postulieren, wobei der Faktor  $\eta$  ( $> 1$ ) der Tatsache Rechnung trägt, daß die quasi- $\pi$ -Elektronen wesentlich fester gebunden sind als die echten  $\pi$ -Elektronen. Der Wert dieses Faktors  $\eta$  kann empirisch aus dem Verhältnis der Bindungsenergien einer der Dreifachbindungen im Acetylen und der C-H-Bindung abgeschätzt werden. Er beträgt

nach R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown<sup>1a)</sup> rund 4, wenn das Überdeckungsintegral  $S = 0$  gesetzt wird; rund 2, wenn man  $S = 0,25$  wählt. Die Säkulargleichung für das Propylen hat demnach folgendes Aussehen:

$$\begin{vmatrix} x & \eta & 0 & 0 \\ \eta & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \quad \text{für den Fall } S = 0, \text{ und}$$

$$x = \frac{\alpha_C - E}{\beta_{C-C} - SE}$$

für den Fall  $S = 0,25$

Die Rechnung kann noch dadurch verbessert werden, daß man bei Kenntnis der Atomabstände  $r$  im Molekül die  $r$ -Abhängigkeit des Parameters  $\beta_{C-C}$  in Form eines Zusammenhangs  $\beta_{C-C}(r) = \rho(r) \beta_{C-C}^0$  berücksichtigt.  $\beta_{C-C}^0$  ist der „Normalwert“ des Austauschintegrals im Äthylen bei einem Abstand  $r = 1,33 \text{ \AA}$ . Zahlenwerte für die Funktion  $\rho(r)$  findet man bei Mulliken, Rieke und Brown<sup>1a)</sup>.

Wenn auch den Resultaten derartiger Rechnungen infolge ihres weitgehenden Näherungscharakters und der nicht ganz willkürfreien Festsetzung des Parameters  $\beta_{C-C}$  keine allzugroße Bedeutung beigemessen werden darf, so ermöglichen sie doch immerhin vergleichende Aussagen über den Einfluß von Methyl-Gruppen, hinsichtlich der Abhängigkeit von ihrer Stellung an aromatischen z. B. und heterocyclischen Systemen.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danke ich für Anregungen und Diskussionen über den behandelten Gegenstand.

Eingeg. am 22. September 1952 [A 473]

## Neues Reagenz zur gewichts- und maßanalytischen Bestimmung des Nitrations

Von Prof. Dr.-Ing. HELMUT HARTMANN und Dipl.-Chem. G. BÄTHGE

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der TH. Braunschweig

Das Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ionen erlaubt die quantitative Bestimmung von Nitrat-Ionen, und zwar sowohl gravimetrisch als auch durch volumetrische Bestimmung des Flockungspunktes. Beleganalysen, Einzelheiten und Abwandlungen der Verfahren werden mitgeteilt.

Die geringe Löslichkeit einiger Di-organo-thallium-(III)-nitrate<sup>1)</sup> legte uns den Gedanken nahe, diese für eine Bestimmung des Nitrat-Ions auszuwerten. Unter einer großen Anzahl von uns untersuchter Verbindungen dieser Reihe erwies sich bisher das Di-cyclohexyl-thallium-(III)-Ionen als das am besten geeignete. Mit den analytisch gebräuchlichen Anionen Sulfat, Perchlorat und Acetat bildet es noch hinreichend gut lösliche Salze, um brauchbare Fällungslösungen herzustellen, andererseits aber ist das ausgefällte Nitrat so schwer löslich, daß sich der Niederschlag ohne wesentlichen Verlust gut auswaschen läßt. Die Filtration ist im Gegensatz zur Nitron-Fällung sehr gut. Der Umrechnungsfaktor liegt außerordentlich günstig: Fällung zu Nitrat gleich 0,1433. Trotzdem wäre das, namentlich weil auch das Di-cyclohexyl-thallium-(III)-Ionen kein spezifisches Nitrat-Reagenz darstellt, vielleicht kein wesentlicher Vorzug gegenüber den bisher gebräuchlichen Reagentien Nitron<sup>2)</sup> und Dinaphtho-dimethylamin<sup>3)</sup>. Aber über die gravimetrische Bestimmungsmöglichkeit hinaus gestattet das Di-cyclohexyl-thallium-(III)-Ionen die Anwendung zweier volumetrischer Bestimmungsmethoden. Aus

dem Flockungspunkt bei der direkten Titration läßt sich ein ungefähre Anhalt über die Nitrat-Menge gewinnen, genau läßt sie sich so bestimmen, daß man nach der Nitrat-Fällung überschüssiges Reagenz mit Oxalat ausfällt und überschüssiges Oxalat mit Permanganat zurücktitriert. Darüber hinaus läßt sich der Komplex mit rauchender Salpetersäure quantitativ zerstören, so daß man Nitrat auch als Thallium bestimmen kann. Diese Methode ist im Prinzip seit Hansen<sup>4)</sup> zur Thallium-Gehaltsbestimmung der Di-organo-thallium-(III)-salze in Gebrauch.

### Ausführung der Bestimmungen

Das Reagenz wird am besten in Form des Carbonates (s. u.) vorrätig gehalten und im Bedarfsfall in einer der drei erwähnten Säuren gelöst, wobei man die Art der Säure den in der zu untersuchenden Lösung außer Nitrat noch vorhandenen Ionen anpaßt. Sind keine Komplikationen für die Analyse bei Verwendung von Schwefelsäure zu erwarten, wählt man am zweckmäßigsten diese Säure. In Zweifelsfällen arbeitet man essigsauer. Zur Herstellung der Reagenzlösung für die gravimetrische und die Bestimmung nach der Zerstörung des Komplexes nimmt man so viel Säure, daß auf ein Mol Salz ein Mol Säure im Überschuß vorhanden ist. Das hat zwei Vorteile, einmal sind

<sup>1)</sup> R. J. Meyer u. A. Berthelm, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2051 [1904]; E. Krause u. A. v. Grosse, ebenda 58, 1933 [1925]; D. Goddard u. A. E. Goddard, J. chem. Soc. [London] 121, 256, 482 [1922].

<sup>2)</sup> M. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 861, 4055 [1905].

<sup>3)</sup> H. Rupe u. F. Becherer, Helv. Chim. Acta 6, 674, 685 [1923].

<sup>4)</sup> C. Hansen, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 9 [1870].