

reits heute einen beträchtlichen Prozentsatz fehl disponierter Forschungsvorhaben. Um solche Fehldispositionen zu vermeiden, sind Aufwendungen erforderlich, die nur einige wenige Prozent derjenigen Beträge ausmachen, die man für die experimentelle Erarbeitung von Forschungsergebnissen unbedenklich auszugeben bereit ist. Also braucht man um die Wirtschaftlichkeit einer umfassenden Dokumentation keine Sorge zu haben. Gilt dies bereits heute, so erst recht für die Zukunft.

Allerdings muß ein größeres Dokumentationsvorhaben zunächst ein unrentables Anlaufstadium überwinden, ebenso wie eine jede andere Investition in der Wirtschaft. Denn bei vollen Kosten ist der Nutzen des Systems anfänglich klein, da die Speicher erst eine bestimmte Größe erreichen müssen, bevor sie anfangen, einen wesentlichen Ertrag abzuwerfen. Diese Phase kann sich über mehrere Jahre hinziehen.

Auf dem Wege zu einer umfassenden Dokumentation ist schließlich noch eine andere Schwierigkeit zu überwinden: Dem naturwissenschaftlich-technisch orientierten Fachmann leuchtet zwar die Notwendigkeit eines angemessenen

maschinellen Hilfsmittels rasch ein. Die Vorstellung jedoch, daß es für eine erfolgreiche Registrierung seines Wissensgebietes neben der profunden Kenntnis dieses Gebietes noch anderer, fachfremder Kenntnisse bedarf, ist noch wenig verbreitet. Dem Chemiker allerdings ist es bei der Vielseitigkeit seines Arbeitsfeldes nichts Ungewohntes, daß er einen Teil seines Gebietes, welches er bisher zunächst nach besten Kräften noch selbst bearbeitet hat, bald als separates Arbeitsfeld einem Experten überlassen muß. Diese Entwicklung bahnt sich heute für das literarische Gebiet an. Die Voraussetzungen hierfür und die in Aussicht stehenden Ergebnisse sind auf keinem Gebiet günstiger als in der Chemie.

Zu diesen sachlichen Voraussetzungen auch die personellen Grundlagen zu schaffen, hierin muß man heute eine dankbare Aufgabe für die chemische Lehre und Forschung der Zukunft erblicken.

Die Verfasser danken zahlreichen Kollegen und besonders Dr. A. Schwalbach für Ratschläge und Mitarbeit.

Eingegangen am 8. August 1961 [A 163]

Die Valenzeigenschaften des vierbindigen Kohlenstoff-Atoms in Molekülen der Symmetrie C_{3v}

Von Doz. Dr. W. ZEIL

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der T.H. Karlsruhe

Beim Übergang von Methyl- zu tert.-Butyl-Derivaten beobachtet man eine Vergrößerung des Bindungsabstandes am tertiären C-Atom. Desgleichen steigt die Polarität dieser Bindung bei den Halogeniden an. Es wird gezeigt, daß eine von Coulson früher gegebene Beziehung es gestattet, Valenzwinkel und Bindungsabstände sowie die Polarität der Bindung in Abhängigkeit vom Hybridisierungsparameter λ zu beschreiben. λ ist ein Maß für den prozentualen p-Charakter eines hybridisierten Orbitals.

Einleitung und Problemstellung

Die folgenden Betrachtungen nahmen ihren Ausgang an molekülphysikalischen Untersuchungen zum Problem der Hyperkonjugation¹⁾. Während man im allgemeinen für eine C-C-Einfachbindung, wie sie in gesättigten Kohlenwasserstoffen vorliegt, Abstände zwischen 1,534 und 1,543 Å beobachtete²⁾, fand man für die C-C-Einfachbindung neben einer Dreifachbindung, also z.B. im Methylacetylen³⁾ und Acetonitril⁴⁾, wesentlich verkürzte Abstände von etwa 1,46 Å. Diese Verkürzung des Abstandes wurde schon sehr früh von Pauling⁵⁾ und später von Coulson⁶⁾ zum Teil auf eine Änderung des kovalenten Radius und zum anderen Teil auf „Resonanzeffekte“ zurückgeführt. So ergeben z.B. die von Coulson⁷⁾ für den Kohlenstoff in den verschiedenen Hybridisierungszuständen angenommenen kovalenten Radien von

$$\begin{aligned} r_{C(sp^3)} & 0,771 \text{ Å} \\ r_{C(sp^2)} & 0,749 \text{ Å} \\ r_{C(sp)} & 0,735 \text{ Å} \end{aligned}$$

unter Benutzung der Regel von Pauling⁵⁾, die besagt, daß sich der Bindungsabstand durch einfache Addition der so-

genannten kovalenten Radien errechnen läßt, einen Abstand der C-C-Einfachbindung im Methylacetylen von 1,506 Å. Die Differenz des Wertes von 1,506 Å gegenüber dem gemessenen Wert von 1,459 Å wird von Coulson einem Hyperkonjugationseffekt zugeschrieben⁶⁾. Wichtig für das folgende ist, daß die Coulsonschen Radien aus C-H-Abständen unter Zugrundelegung eines Wertes von 0,322 Å für den Wasserstoff-Radius errechnet wurden.

Zur Klärung der Frage, ob die Abstandsverkürzung durch Hyperkonjugationseffekte bedingt ist, haben wir vor längerer Zeit mikrowellenspektroskopische Untersuchungen am Trichloracetonitril⁸⁾, Trimethylacetonitril¹⁾, tert.-Butylacetylen⁹⁾, tert.-Butylchloracetylen⁹⁾ sowie Phenylacetylen⁹⁾ begonnen. Unsere Untersuchungen wurden ergänzt durch unabhängig von uns ausgeführte Arbeiten aus dem National Bureau of Standards von Mann und Mitarbeitern¹⁰⁾. Die Untersuchungen von Mann erlauben es, mit ziemlicher Sicherheit die Länge der C-C-Einfachbindung neben der Dreifachbindung im Trimethylacetonitril und tert.-Butylacetylen festzulegen. In beiden Fällen werden Abstände von etwa 1,49 Å angegeben. Es wird also ein größerer Abstand als in den Methyl-Derivaten beobachtet.

Da unsere Untersuchungen schon in einem frühen Stadium zeigten, daß die Bindungsverhältnisse am tertiären C-Atom für eine Auswertung und Diskussion der Mikrowellenspektren von Bedeutung sind, haben wir auch die Mikrowellenspektren des tert.-

¹⁾ (a) W. Zeil u. J. F. Pfommer, Z. Elektrochem. 61, 938 [1957]; (b) H. Heel u. W. Zeil, ebenda 64, 962 [1960].

²⁾ A. Almenningen u. O. Bastiansen, Acta chem. scand. 9, 815 [1955]; H. C. Allen u. E. K. Plyler, J. chem. Physics 31, 1062 [1959]; G. E. Hansen u. D. M. Dennison, ebenda 20, 313 [1952].

³⁾ L. F. Thomas, E. I. Sherrer u. J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 51, 619 [1955].

⁴⁾ C. C. Costain, J. chem. Physics 29, 864 [1958].

⁵⁾ L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca 1948.

⁶⁾ C. A. Coulson: Valence, Clarendon Press, Oxford 1952.

⁷⁾ C. A. Coulson, Contribution à l'étude de la structure moléculaire, Maison Desoer, Liège 1947.

⁸⁾ loc. cit. ^{1a)}, S. 939.

⁹⁾ W. Zeil, M. Winnewisser, H. K. Bodenseh u. H. Buchert, Z. Naturforsch. 15a, 1011 [1960].

¹⁰⁾ L. J. Nugent, D. E. Mann u. D. R. Lide Jr., N.B.S. Report 7162 [1961].

	< HCH	r(C-X) [Å]	Lit.		< CCC	r(C-X) [Å]	r(C-C) [Å]	Lit.
H ₃ CH	109° 28'	1,093	a)	(CH ₃) ₃ CH	111° 10'	1,108	1,525	g)
H ₃ CF	110°	1,39	b)	(CH ₃) ₃ CF	112° 4'	1,43	1,516	h)
H ₃ CCl	110° 31'	1,781	c)	(CH ₃) ₃ CCl	110° 30'	1,800	1,535	i)
H ₃ CBr	111° 14'	1,939	c)	(CH ₃) ₃ CBr	(111° 20')	(1,970)	(1,54)	j)
H ₃ CJ	111° 25'	2,139	c)	(CH ₃) ₃ CJ	(111° 30')	(2,19)	(1,54)	k)
H ₃ C-CN	109° 29'	1,458	d)	(CH ₃) ₃ C-CN	110° 30'	1,478	1,536	l)
H ₃ C-C≡CH	108° 40'	1,459	e)	(CH ₃) ₃ C-C≡CH	110° 48'	1,496	1,532	l)
H ₃ C-C≡C-Cl	108° 8'	1,458	f)	(CH ₃) ₃ C-C≡C-Cl	110° 30'	1,484	1,538	m)

- a) C. A. Coulson: Valence, Clarendon Press, Oxford 1952.
b) W. C. King u. W. Gordy, Physic. Rev. 93, 407 [1954].
c) S. L. Miller, L. C. Aamodt, G. Dousmanis, C. H. Townes u. J. Kraitchman, J. chem. Physics 20, 1112 [1952].
d) C. C. Costain, J. chem. Physics 29, 864 [1958].
e) L. F. Thomas, E. I. Sherrer u. J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 57, 619 [1955].
f) C. C. Costain, J. chem. Physics 23, 2037 [1955].
g) D. R. Lide jr., J. chem. Physics 33, 1519 [1960].
h) D. R. Lide jr. u. D. E. Mann, J. chem. Physics 29, 914 [1958].
i) K. Müller, M. Winnewisser u. W. Zeil, Z. Elektrochem. 65, 699 [1961].
j) W. Zeil, M. Winnewisser u. W. Hüttner, Z. Naturforsch. 16a [1961], im Druck.
k) J. Q. Williams u. W. Gordy, J. chem. Physics 18, 994 [1950]; C-J-Abstand berechnet unter der Annahme eines Winkels von 111° 30'.
l) L. J. Nugent, D. E. Mann u. D. R. Lide jr., N.B.S. Report 7162 [1961].
m) W. Zeil, M. Winnewisser, H. K. Bodenseh u. H. Buchert, Z. Naturforsch. 15a, 1011 [1960].

Tabelle 1. Valenzwinkel und Bindungsabstände von Methyl- und tert.-Butyl-Derivaten

Butylehlors¹¹⁾ sowie des perdeuterierten tert.-Butylehlors¹¹⁾ und des tert.-Butylbromids¹²⁾ gemessen. Dabei konnte im Falle des Bromids eine Auflösung der Quadrupolstruktur sowohl für das ⁷⁹Br- als auch für das ⁸¹Br-Isotop erhalten und die beobachteten Linien zugeordnet werden. Wir haben weiterhin die Quadrupol-Kopplungskonstante für das tert.-Butylbromid und das tert.-Butyljodid im festen Zustand mit Hilfe kernquadrupolresonanzspektroskopischer Untersuchungen bestimmt¹³⁾.

Tabelle 1 zeigt an einer Reihe von Methyl- und tert.-Butyl-Derivaten die gemessenen Valenzwinkel und Bindungsabstände. Aus der Tabelle ergibt sich folgendes:

Bei der Substitution der H-Atome einer Methyl-Gruppe durch drei Methyl-Gruppen, d.h. beim Übergang vom Methyl- zum tert.-Butyl-Derivat, wird der Valenzwinkel innerhalb der tert.-Butyl-Gruppe größer, während gleichzeitig der Bindungsabstand vom Kohlenstoff zum Substituenten X ansteigt. Speziell dieses Phänomen könnte bei Acetylenen und Nitrilen als ein Hinweis für einen Hyperkonjugationseffekt angesehen werden. Nugent, Mann und Lide¹⁰⁾ weisen aber darauf hin, daß sich die Dipolmomente der tert.-Butyl-Derivate kaum bzw. gar nicht von denen der Methyl-Derivate unterscheiden. Nach der üblichen Konzeption der Hyperkonjugation müßte aber, wenn die Vergrößerung des Abstandes in den tert.-Butyl-Derivaten gegenüber den Methyl-Derivaten durch Aufhebung der Hyperkonjugation zu erklären wäre, auch eine Änderung im Dipolmoment auftreten. Mann und Mitarb.¹⁰⁾ geben daher lediglich das Phänomen der Abstandserhöhung als solches an und verzichten auf eine Interpretation. Tabelle 1 zeigt weiterhin, daß innerhalb der tert.-Butyl-Gruppe mit Zunahme des Winkels φ – er entspricht dem Winkel innerhalb der tert.-Butyl-Gruppe – der C-C-Abstand zwischen tertiärem C-Atom und Methyl-C-Atom etwas abnimmt.

In Tabelle 2 sind die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten aufgeführt. Es zeigt sich, daß beim Übergang von

- ¹¹⁾ K. Müller, M. Winnewisser u. W. Zeil, Kurzvortrag auf d. 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physik. Chem. Karlsruhe 1961; Z. Elektrochem. 65, 699 [1961].
¹²⁾ W. Zeil, M. Winnewisser u. W. Hüttner, Z. Naturforsch. 16a [1961], im Druck.
¹³⁾ W. Zeil, H. Heel, H. Pförtner u. A. Schmitt, Z. Elektrochem. 63, 1009 [1959] (Kurzbericht).

den Methyl- zu den tert.-Butyl-Derivaten die Kernquadrupol-Kopplungskonstante sinkt und entsprechend der aus ihr berechnete prozentuale Ionencharakter ansteigt. Bei der Berechnung des Ionencharakters wurden 15% s-Anteil am Halogen-Atom berücksichtigt. Die

Tabelle enthält weiterhin die Dipolmomente, die einen analogen Verlauf zeigen.

	eQq _{fest} [MHz]	Ionen- charakter %	eQq _{Gas} [MHz]	Ionen- charakter %	Dipol- moment [Debye]
CH ₃ ³⁵ Cl	68,4 a)	26,6	75,1 g)	19,5	1,75
CH ₃ CH ₂ ³⁵ Cl	66,0 b)	28,2			1,90
(CH ₃) ₂ CH ³⁵ Cl	64,2 b)	31,5			2,04
(CH ₃) ₃ C ³⁵ Cl	62,4 b)	33,1			2,12
CH ₃ ⁷⁹ Br	528,9 c)	19,2	577,0 g)	12,0	1,67
CH ₃ CH ₂ ⁷⁹ Br	497,5 d)	24,0			1,89
(CH ₃) ₂ CH ⁷⁹ Br	—	—			2,04
(CH ₃) ₃ C ⁷⁹ Br	467,0 e)	28,6	511,5 h)	21,8	2,21
CH ₃ ¹²⁷ J	1767,3 f)	13,6	1931,5 g)	9,9	1,51
CH ₃ CH ₂ ¹²⁷ J	1644,2 f)	15,6			1,78
(CH ₃) ₂ CH ¹²⁷ J	1572,8 f)	19,4			1,94
(CH ₃) ₃ C ¹²⁷ J	1550,0 e)	20,6			2,15

- a) R. Livingston, J. chem. Physics 19, 1434 [1951].
b) R. Livingston, J. phys. Chem. 57, 496 [1953].
c) H. G. Dehmelt, Naturwissenschaften 37, 398 [1950].
d) S. Kojima und Mitarb., J. chem. Physics 21, 1415 [1953].
e) A. Schmitt und W. Zeil, Z. Elektrochem. 63, 1009 [1959] (Kurzbericht).
f) H. Zeldes und R. Livingston, J. chem. Physics 21, 1418 [1953].
g) W. Gordy, J. W. Simmons und A. G. Smith, Physic. Rev. 74, 243 [1948].
h) W. Zeil, M. Winnewisser und W. Hüttner, Z. Naturforsch. 16a, [1961], im Druck.

Tabelle 2. Kernquadrupol-Kopplungskonstanten

Abhängigkeit der Moleküldimensionen vom Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffs

Es soll nun versucht werden, die Erhöhung des prozentualen Ionencharakters der Kohlenstoff-Halogen-Bindung beim Übergang von den Methyl- zu den tert.-Butyl-Derivaten sowie die parallel damit verlaufende Vergrößerung von Winkel und Abstand am tertiären C-Atom unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu diskutieren. Die Grundlage dafür gibt eine Arbeit von Coulson⁷⁾ über die Abhängigkeit des Kohlenstoff-Radius vom Hybridisierungsparameter λ. Die ψ-Funktion eines hybridisierten Kohlenstoff-Orbitals wird gegeben durch:

$$\psi(\lambda) = \frac{\psi(2s) + \lambda \psi(2p)}{\sqrt{1 + \lambda^2}}$$

Der Parameter λ ist ein Maß für den prozentualen p-Charakter des Bindungsorbitals. Es gilt die Beziehung:

$$\% \text{ p-Charakter} = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} \cdot 100$$

und entsprechend für den prozentualen s-Charakter:

$$\% \text{ s-Charakter} = \frac{1}{1 + \lambda^2} \cdot 100$$

Der Parameter λ nimmt für die einzelnen Hybridisierungszustände folgende Werte an:

$$\begin{array}{ccccc} s & sp & sp^2 & sp^3 & p \\ 0 & \sqrt{1} & \sqrt{2} & \sqrt{3} & \infty \end{array}$$

Auf Grund dieser Relationen kann man den λ-Werten experimentell ermittelte kovalente Radien zuordnen und erhält so eine empirische Funktion des kovalenten Radius in Abhängigkeit vom Hybridisierungsparameter λ bzw. seines Quadrates. Solche Funktionen wurden aufgestellt von

Coulson⁷⁾ mit den früher angegebenen Werten und neuerdings – unabhängig voneinander – von Brown¹⁴⁾, von Hjalmar¹⁵⁾ und von uns¹⁶⁾. Die Werte für die einzelnen Hybridisierungsgrade, aus denen die Funktionen ermittelt wurden, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

	sp	sp ²	sp ³	p
Coulson ⁷⁾	0,735 Å	0,749 Å	0,771 Å	0,798 Å
Brown ¹⁴⁾	0,687	0,733	0,772	
Hjalmar ¹⁵⁾	0,687	0,737	0,767	
Zeil u. Mitarb. ¹⁶⁾	0,690	0,735	0,771	0,827

Tabelle 3. Kovalente Radien des C-Atoms in Abhängigkeit von der Hybridisierung

Coulson zeigte, daß für den hier zur Diskussion stehenden Molekültyp der Symmetrieklasse C_{3v} (Methyl- und tert.-Butyl-Derivate) bei Abweichung vom reinen Tetraederwinkel die vier Bindungen nicht mehr äquivalent sind. Die Hybridisierungsparameter λ sind für drei Bindungen gleich, während der λ -Wert für die vierte Bindung davon verschieden ist. Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingung

$$\lambda_i \lambda_j \cos \gamma + 1 = 0$$

erhält Coulson aus der normierten ψ -Funktion folgende Beziehung zwischen den Hybridisierungsparametern und den Winkeln am Kohlenstoff:

$$\lambda_a = \frac{\sqrt{\sec^2 \vartheta - 3}}{2} \quad \lambda_b = \lambda_c = \lambda_d = \sqrt{-\sec \vartheta}$$

Die Winkel sind durch folgende Beziehung untereinander verknüpft:

$$\cos \varphi = \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2} \quad \begin{matrix} 90^\circ \leq \vartheta \leq 125^\circ 16' \\ 120^\circ \geq \varphi \geq 90^\circ \end{matrix}$$

Die Bezeichnung der Winkel und Valenzen wird durch die Abbildung 1 gegeben. Abbildung 1 zeigt weiterhin in dem hier interessierenden Winkelbereich die Parameter λ_a^2 und λ_b^2 in Abhängigkeit vom Winkel φ , wie sie sich nach den obigen Beziehungen berechnen. Das Diagramm zeigt, daß sich der Parameter λ_a^2 wesentlich stärker als λ_b^2 mit dem

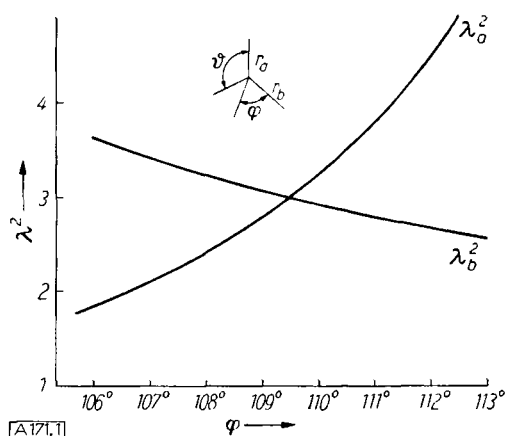


Abb. 1. Hybridisierungsparameter λ^2 am C-Atom in Abhängigkeit vom Winkel φ

Winkel ändert. Wenn der Parameter λ^2 mit dem kovalenten Radius verknüpft ist, so haben wir auf Grund der Coulsonschen Formulierung eine wesentlich stärkere Änderung der Eigenschaften der vierten Valenz gegenüber den drei anderen Valenzen zu erwarten. Wenn wir nun em-

pirisch eine Beziehung zwischen λ^2 und den kovalenten Radien mit den von uns angegebenen Werten herstellen und dann diese Beziehung über Abbildung 1 mit dem Winkel φ verknüpfen, so ergibt sich die in Abbildung 2 gegebene Abhängigkeit der kovalenten Radien vom Winkel φ .

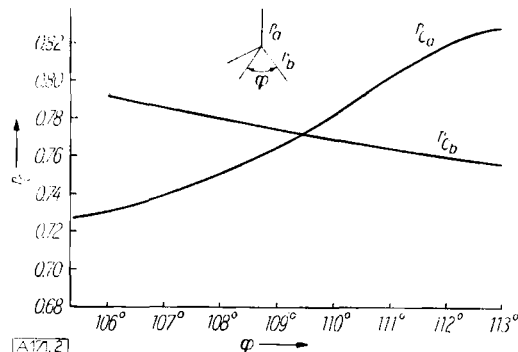


Abb. 2. Kovalente Radien des C-Atoms in Abhängigkeit vom Winkel φ

Wir haben mit Hilfe der aus dem Diagramm (Abb. 2) ermittelten kovalenten Radien und den bekannten kovalenten Radien der Halogen-Atome die Bindungsabstände

	r(C-X)			r(C-X)	
	beob.	berechn.*)		beob.	berechn.*)
H ₃ CF	1,39 Å	1,42 Å	(CH ₃) ₃ CF	1,43 Å	1,46 Å
H ₃ CCl	1,781	1,775	(CH ₃) ₃ CCl	1,800	1,78
H ₃ CBr	1,939	1,94	(CH ₃) ₃ CBr	(1,970)	(1,95)
H ₃ CJ	2,139	2,14	(CH ₃) ₃ CJ	(2,19)	(2,14)
H ₃ C-CN	1,458	1,46	(CH ₃) ₃ C-CN	1,478	1,48
H ₃ C-C≡CH	1,459	1,45	(CH ₃) ₃ C-C≡CH	1,496	1,48
H ₃ C-C≡C-Cl	1,458	1,44	(CH ₃) ₃ C-C≡C-Cl	1,484	1,48

*) Den berechneten Werten lagen folgende kovalente Radien für die Halogen-Atome zugrunde: $r_F = 0,64$ Å; $r_{Cl} = 0,99$ Å; $r_{Br} = 1,14$ Å; $r_J = 1,33$ Å.

Tabelle 4. Gemessene und berechnete Bindungsabstände von Methyl- und tert.-Butyl-Derivaten

in den Methyl- und tert.-Butyl-Derivaten berechnet. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung der von uns berechneten und der beobachteten Werte. Die Übereinstimmung ist gut – lediglich beim tert.-Butylbromid und tert.-Butyljodid wird eine größere Abweichung beobachtet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Winkel und Abstände Ergebnis einer nur vorläufigen Berechnung sind, da bisher nur zwei isotopensubstituierte Moleküle untersucht wurden. Für das tert.-Butyljodid liegt nur eine Messung von Gordy vor, so daß hier noch mehr Annahmen gemacht werden mußten. Die Abweichungen bei den Fluor-Verbindungen werden weiter unten diskutiert.

Unsere auf der Konzeption von Coulson beruhenden Rechnungen liefern also eine befriedigende Interpretation der Vergrößerung der Abstände in der vierten Valenz sowie für die Verkürzung der C-C-Abstände in der tert.-Butyl-Gruppe mit Zunahme des Valenzwinkels. Auf eine Berechnung der C-C-Abstände in der tert.-Butyl-Gruppe wurde jedoch verzichtet, da noch keine sicheren Angaben über den Hybridisierungszustand des C-Atoms in der Methyl-Gruppe vorliegen.

Die Zunahme des Valenzwinkels am tertiären C-Atom entspricht einer von Walsh¹⁷⁾ angegebenen Regel, daß bei Substitution eines Atoms durch einen weniger elektro-negativen Substituenten – in unserem Falle Substitution von H durch CH₃ – der s-Charakter eines Orbitals erhöht wird. Eine Zunahme des s-Charakters bedeutet aber einen Übergang von der sp³- in Richtung zur sp²-Hybridisierung,

¹⁴⁾ M. G. Brown, Trans. Faraday Soc. 55, 694 [1959].

¹⁵⁾ I. Hjalmar, Acta Väddalensis 1958, 29.

¹⁶⁾ W. Zeil, Vortrag GDCh-Ortsverband Kiel, 6. 1. 1961; Angew. Chem. 73, 171 [1961]; H. K. Bodenseh, Dissertation, Karlsruhe 1960; M. Winnewisser, Dissertation, Karlsruhe 1960.

¹⁷⁾ A. D. Walsh, Discuss. Faraday Soc. 2, 19 [1947].

d. h. eine Spreizung des Valenzwinkels. Damit wird gleichzeitig der p-Charakter der vierten Valenz erhöht, was nach quantenchemischen Überlegungen zu einer Lockerung der Bindung und damit zur Abstandsvergrößerung führen muß. Diese Regel von *Walsh* ist gleichzeitig die quantenchemische Interpretation des induktiven Effektes.

Unsere Rechnungen zeigen weiterhin, daß in den Methylhalogeniden eine Zunahme des Kohlenstoff-Halogen-Abstandes gegenüber dem der Tetrahalogen-Kohlenstoffe zu erwarten ist. Der C-Cl-Abstand steigt z. B. vom Tetraclorkohlenstoff zum Methylchlorid von 1,766 Å auf 1,781 Å^{18,19}). Die bisherige Anwendung der *Paulingschen* Additionsregel erlaubte es nicht, die Kohlenstoff-Halogen-Abstände in den Methylhalogeniden zu berechnen. Die Berücksichtigung der Abweichung des Hybridisierungsgrades von dem der reinen Tetraedervalenzen ergibt dagegen die experimentell erhaltenen Abstände zwanglos. Qualitative Ansätze einer Erklärung im Sinne unserer Interpretation wurden bereits von *Coulson*⁷⁾ gegeben.

Wasserstoff-Radien

Versucht man nun, mit den von uns angegebenen Radien, die in etwa den von *Brown* vorgeschlagenen entsprechen, die Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände in verschiedenen Molekülen zu berechnen, so ergeben sich falsche Werte, wenn man für den Wasserstoff den von *Coulson* gewählten festen Radius von 0,322 Å einsetzt. Aber auch jeder andere feste Radius führt zu keinem brauchbaren Ergebnis. Dies war ein Hauptargument gegen die Konzeption von *Brown*²⁰). Daß die Berechnung der C-H-Abstände mit festen Radien zu keinem befriedigenden Ergebnis führt, hat bereits *Pauling*⁵⁾ gezeigt. Nach ihm hat sich insbesondere *Gordy*²¹⁾ mit diesem Problem beschäftigt. Wir haben nun vor kurzem eine gleitende Skala für den Wasserstoff-Radius vorgeschlagen¹⁶⁾. Danach soll der „Wasserstoff-Radius“ je nach dem Grade der Hybridisierung des Orbitals, mit dem der Wasserstoff eine Bindung eingeht, sich ändern. Die von uns vorgeschlagene Skala ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bindungstyp	Gleitender Wasserstoffradius [Å]	Verbindung	Winkel am Atom X	X-H-Abstand	
				ber. [Å]	exper. [Å]
s-H	0,37	H-H	(360°)	0,74	0,74
sp-H	0,36	≡C-H	180°	1,05	1,057
sp ² -H	0,34	=CH ₂	120°	1,08	1,079
sp ³ -H	0,33	-CH ₃	109° 28'	1,10	1,094
		NH ₃	106° 47'	1,02	1,014
		PH ₃	93° 27'	1,40	1,421
		AsH ₃	92°	1,50	1,523
		SbH ₃	91° 30'	1,70	1,712
		SH ₂	92° 6'	1,33	1,323
		ClH	90°	1,27	1,275
		BrH	90°	1,42	1,414
		JH	90°	1,61	1,614
p-H	0,29	C-H	90°	1,12	1,12

Tabelle 5. Gleitende Skala der Wasserstoff-Radien

Die Tabelle enthält die berechneten und gemessenen X-H-Abstände. Man sieht, daß die gleitende Skala der Wasserstoff-Radien nicht nur die Abstände in den verschiedenen C-H-Bindungen beschreibt, sondern auch eine Berechnung der Hydride der 5., 6. und 7. Hauptgruppe er-

¹⁸⁾ Y. Morino u. K. Kuchitsu, J. chem. Physics 28, 178 [1958].

¹⁹⁾ S. L. Miller, L. C. Aamodi, G. Dousmanis, C. H. Townes u. J. Kraitchman, ebenda 20, 1112 [1952].

²⁰⁾ B. Bak u. L. Hansen-Nygaard, ebenda 33, 418 [1960].

²¹⁾ W. Gordy, W. V. Smith u. R. F. Trambarulo, Microwave Spectroscopy, J. Wiley & Sons, New York 1953, S. 317.

laubt. Selbstverständlich sind je nach Winkel Zwischenwerte angenommen worden. Eine Erklärung für das eigenartige Verhalten des Wasserstoffs glauben wir darin zu sehen, daß das Wasserstoff-Atom im Gegensatz zu allen anderen Atomen keine Rumpfelektronen mehr besitzt, wenn es eine Bindung eingegangen ist. Es dürfte nun nur noch von der „Gestalt“ des Orbitals, mit dem die Bindung eingegangen wird, abhängen, wie nahe das Proton an das andere Atom herantreten kann.

Abhängigkeit der Elektronegativität des Kohlenstoff-Atoms vom Hybridisierungsgrad

Nachdem so eine Deutung der Atomabstände am Kohlenstoff-Atom gegeben wurde, bleibt noch die Frage des veränderten prozentualen Ionencharakters in Abhängigkeit von der Hybridisierung offen. Unsere kernquadrupolresonanz-spektroskopischen Untersuchungen ergaben zusammen mit Werten aus der Literatur eine eindeutige Zunahme der Polarität, d. h. des prozentualen Ionencharakters der Kohlenstoff-Halogen-Bindung beim Übergang von den Methyl- zu den tert.-Butyl-Derivaten. Auch diese Tatsache läßt sich im Sinne der obigen Konzeption deuten. Nach *Walsh* sinkt mit zunehmendem p-Charakter die Elektronegativität. Wir haben beim Übergang von den

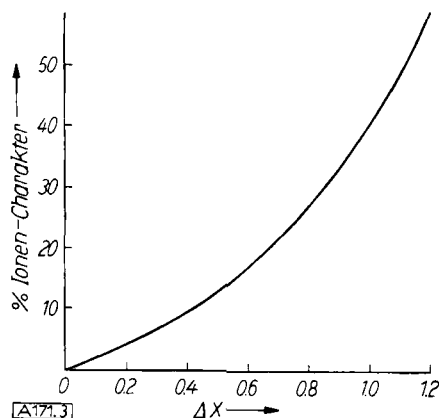


Abb. 3. Ionencharakter in Abhängigkeit von der Differenz der Elektronegativität der an der Bindung beteiligten Atome.

Methyl- zu den tert.-Butyl-Derivaten eine Zunahme an p-Charakter beobachtet. Das tertiäre C-Atom muß also in bezug auf die C-X-Bindung eine geringere Elektronegativität besitzen als das Methyl-C-Atom. Eine von *Townes* und *Dailey*²²⁾ aufgefundene Beziehung (Abb. 3) erlaubt es, aus den gemessenen Kernquadrupol-Kopplungskonstanten, d. h. aus dem Ionencharakter der betreffenden Bindung, die

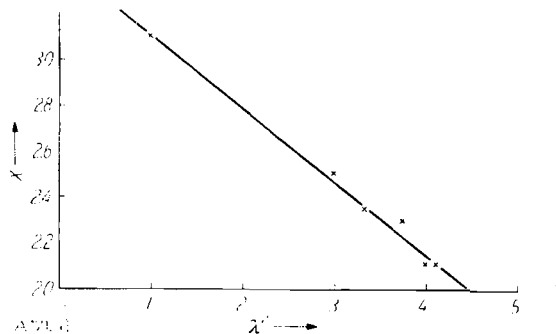


Abb. 4. Elektronegativität χ eines C-Atoms in Abhängigkeit vom Hybridisierungsparameter χ^2 .

²²⁾ B. P. Dailey u. C. H. Townes, J. chem. Physics 23, 118 [1955].

Elektronegativität des Kohlenstoffs bei Kenntnis der Elektronegativität der Halogen-Atome zu bestimmen. Abbildung 4 zeigt nun in Abhängigkeit vom Winkel φ bzw. vom Parameter λ_a^2 die Elektronegativitätswerte des Kohlenstoffs in den Methyl- und tert.-Butylhalogeniden. Hierzu wurden nur die Werte aus den Messungen im Gaszustand herangezogen. Das Diagramm enthält auch den von uns für $\lambda = 1$ ermittelten Elektronegativitätswert^{1b)}. Es besteht eine in 1. Näherung lineare Beziehung. Wir beobachten mit Zunahme des Parameters λ_a^2 , d.h. mit zunehmendem p-Charakter, eine Abnahme der Elektronegativität und damit eine Zunahme des Ionencharakters der betreffenden Bindung. Eben dies fordert aber die Regel von Walsh.

Die bekannten Werte von Abständen und Winkeln sowie des prozentualen Ionencharakters an Verbindungen mit Methyl- und tert.-Butyl-Kohlenstoff der Symmetrie C_{3v} lassen sich also unter einer einheitlichen Konzeption der Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung, ausgedrückt durch den Parameter λ^2 , betrachten. Eine Voraussage des Hybridisierungsgrades und damit des Winkels ist allerdings nicht möglich. Diese werden bestimmt durch die energetisch günstigste Konfiguration des jeweiligen Moleküls. Die dargelegte Konzeption erlaubt jedoch, bei Kenntnis eines einzigen Parameters mit Hilfe der angegebenen empirischen Beziehungen die übrigen Parameter mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln. Es zeigt sich weiterhin, daß die Konzeption der Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung vollauf zur Beschreibung aller bisher gemessenen C-C-Einfachbindungsabstände genügt, sofern man sich dabei auf eine Genauigkeit von etwa 0,01 Å beschränkt^{1a)}. Eine größere Genauigkeit würde die Berücksichtigung der Nullpunkteffekte erfordern. Dies gelang bisher nur in seltenen Fällen⁴⁾. Unsere Konzeption erlaubt es insbesondere, die kurzen Abstände neben Mehrfachbindungen, die früher durch Hyperkonjugation, z.B. im Acetonitril, oder durch Konjugation, z.B. im Butadien, beschrieben wurden, zu erklären. Die ersten Hinweise in der von uns eingeschlagenen Richtung wurden von Herzberg und Stoeckhoff²³⁾ sowie von Dewar und Schmeising²⁴⁾ gegeben, jedoch beschränkten sich diese Autoren auf spezielle Fälle.

²³⁾ G. Herzberg u. B. P. Stoeckhoff, Nature [London] 175, 80 [1955].
²⁴⁾ M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Conference on Hyperconjugation, Pergamon Press, London 1959.

Schlußbetrachtungen

Die Wirkungen von Konjugation und Hyperkonjugation sind in unserer Betrachtungsweise, unter Berücksichtigung der angegebenen Genauigkeit, zur Beschreibung der Geometrie von Molekülen im Grundzustand, bei denen im Sinne Mullikens²⁵⁾ keine isovalente Konjugation bzw. Hyperkonjugation vorliegt, nicht notwendig. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unsere Betrachtungen lediglich den Grundzustand des freien Moleküls betreffen und zunächst in keiner Weise einen Schluß auf das Reaktionsverhalten des Moleküls erlauben. Dies bedeutet, daß z.B. keine Aussagen über den Baker-Nathan-Effekt, die 1.4-Addition oder die Regel von Markownikow, die das Reaktionsverhalten des Moleküls betreffen, auf Grund unserer Ergebnisse gemacht werden können.

Im Falle der isovalenten Konjugation, z.B. im Benzol, liegt ein anderer Sachverhalt vor. Ob eine isovalente Hyperkonjugation die Abstände beeinflusst, muß durch experimentelle Untersuchungen geklärt werden. Eine Berücksichtigung der Elektronegativitätsdifferenz der gebundenen Atome bei der Berechnung der Bindungslängen war in keinem Falle erforderlich. Lediglich bei den Fluor-Derivaten werden zu hohe Abstände berechnet, so daß hier vielleicht ein Einfluß der Elektronegativitätsdifferenz berücksichtigt werden müßte²⁶⁾.

Unsere Untersuchungen lassen sich ausdehnen auf den Fall der C_{2v} -Symmetrie. Auch hier wurde bereits von Coulson⁷⁾ die theoretische Grundlage gelegt. Man kann qualitativ sagen, daß Abstände und Winkel am Propan²⁷⁾ sich ebenfalls in unsere Konzeption einfügen. Für den Fall des Äthylen-Kohlenstoffatoms, d.h. einer ebenen Anordnung der drei Valenzen, sind ebenfalls von Coulson⁷⁾ die entsprechenden Beziehungen zwischen den Valenzwinkeln und den Hybridisierungsparametern angegeben worden. Mit Hilfe dieser Beziehungen haben Morris und Orville-Thomas²⁸⁾ in jüngster Zeit in einer Arbeit, die uns erst nach Abschluß der Untersuchungen zur Kenntnis gelangte, die Struktur der Carboxyl- und Amid-Gruppe behandelt.

Eingegangen am 18. August 1961 [A 171]

²⁵⁾ R. S. Mulliken, Conference on Hyperconjugation, Pergamon Press, London 1959.

²⁶⁾ W. Shomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 [1941].

²⁷⁾ D. R. Lide jr., J. chem. Physics 33, 1514 [1960].

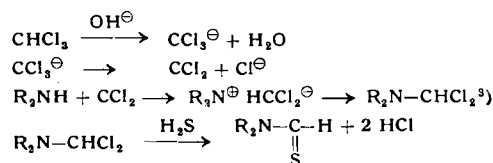
²⁸⁾ F. E. Morris u. W. J. Orville-Thomas, J. molec. Spectroscopy 6, 572 [1961].

Zuschriften

Darstellung N,N-disubstituierter Thioformamide über Dichlorcarben

Von Priv.-Doz. Dr. W. WALTER und cand. chem. G. MAERTEN
 Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
 der Universität Hamburg

Die von Saunders und Murray¹⁾ sowie von Frankel, Feuer und Bank²⁾ gefundene Synthese N,N-disubstituierter Formamide läßt sich zu einer Synthese der entsprechenden Thioformamide ausbauen:



Beispiel: 32 g Dibutylamin und 40 ml Chloroform wurden mit einer Lösung von 23 g Natrium und 34 g H_2S in 250 ml Methanol 28 h unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von Kochsalz wurde eingeeengt, mit Chloroform aufgenommen und weiteres

Kochsalz abgetrennt. Nach Ansäuern und Waschen der Chloroform-Schicht wurde das Thioamid durch Destillation gewonnen, K_{p14} 153–154 °C, 15 g = 35 %.

Eingegangen am 16. Oktober 1961 [Z 157]

¹⁾ M. Saunders u. R. W. Murray, Tetrahedron 6, 88 [1959]. — ²⁾ M. B. Frankel, H. Feuer u. J. Bank, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 7, 5. — ³⁾ Über eine analoge Reaktion zwischen Chlorcarben und Triphenylphosphin vgl. G. Wittig u. M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 [1961].

Ein Zwischenprodukt der Synthese von Cyclododecatrien aus Butadien

Von Priv.-Doz. Dr. G. WILKE, Dr. M. KRÖNER
 und Dipl.-Chem. B. BOGDANOVIČ

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei Untersuchungen über den Verlauf der Synthese von Cyclododecatrien aus Butadien, die durch π -Komplexe des Nickels¹⁾ bewirkt wird, gelang es, ein Zwischenprodukt I zu isolieren. All-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)-Nickel(0)²⁾ II reagiert bei –40 °C