

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].

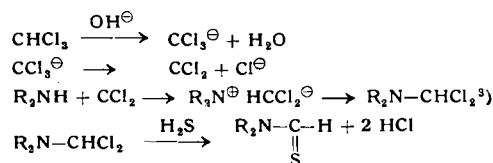
²⁸⁾ F. E. Morris u. W. J. Orville-Thomas, J. molec. Spectroscopy 6, 572 [1961].

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