

KETTENLÄNGENEFFEKTE IN PARAFFINEN—VI¹

ÜBER DIE ELEKTRONISCHE STEUERUNG DER NITRIERUNG VON HYDROCHINONMETHYLALKYLDIÄTERN DURCH ALKYLKETTEN VON C₁—C₁₆

F. KORTE, H. SCHUMACHER, W. KLEIN und G. DAFFERTSHOFER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Deutschland

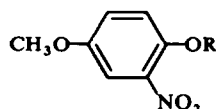
(Received in the UK 26 February 1968; accepted for publication 3 April 1968)

Zusammenfassung—Mononitrierung an Hydrochinonmethylalkyldiäthern in verschiedenen Lösungs- und Nitrierungsmittelsystemen ergeben ein durch Länge, Verzweigung und Substitution der Alkylkette gesteuertes Isomerenverhältnis an *ortho*- und *meta*-Nitroverbindung. Kinetische Messungen sowie Diskussion der UV-, IR-, NMR- und Mössbauer-Spektren zeigen, dass die Steuerung der Reaktion vorwiegend elektronisch durch die Paraffinkettenlänge erfolgt. Ein früher beschriebenes "Stäbchenmodell" wird dadurch unterstützt. Differenziert man bei C-substituierten Aromaten zwischen einem induktiven (*m*-reaktivierend) und einem Resonanzeinfluss (*ortho/para*-reaktivierend) auf die elektrophile Substitution, so lassen sich anscheinend widersprechende Ergebnisse der Hyperkonjugation (Baker-Nathan-Effekt) verstehen. Die Grösse des Effekts von Alkylgruppen ordnet sich zwischen demjenigen der CH₃- und Isopropylgruppe ein.

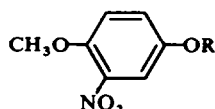
Abstract—Mononitration of hydroquinone methylalkyl (C₁—C₁₆) diethers in different solvents and with different nitrating agents leads to an isomer ratio of *ortho* and *meta* nitro compounds which depends on the length of the paraffin chain as well as branching and substitution in the chain. Kinetic measurements and evaluation of UV, IR, NMR as well as Mössbauer-spectra show that the course of the reaction is determined mainly by electronic effects in the paraffin chain. Therefore, these results support a recently described model ("Stäbchen-Modell"). In alkyl-substituted aromatic compounds if a distinction is made between an inductive (*m*-activating) and a resonance effect (*o/p*-activating) in the electrophilic aromatic substitution, the contradictory results of the Baker-Nathan effect can be explained.

UM DEN Einfluss der Kettenlänge von Paraffinen auf die elektrophile aromatische Substitution^{2,3} festzustellen, haben wir die Nitrierung von unsymmetrischen Methylalkylhydrochinondiäthern untersucht. Bei der Nitrierung entstehen die beiden Isomeren I und II, deren Konzentrationsverhältnis in Abhängigkeit von der Kettenlänge R = C₁ bis C₁₆, von Verzweigung, Substitution der Kette durch funktionelle Gruppen, vom Lösungsmittel und Nitrierungsmittel sowie Temperatur und Konzentration bestimmt wurde.

Der Ablauf der Reaktion ist bestimmt durch die Differenz der freien Energien von Grundzustand und Übergangszustand, der ähnlich Ia bzw. IIa zu formulieren wäre.⁴ Da die Kinetik der Reaktion aus experimentellen Gründen bisher nicht genügend genau bestimmt werden konnte, haben wir noch keine Anhaltspunkte

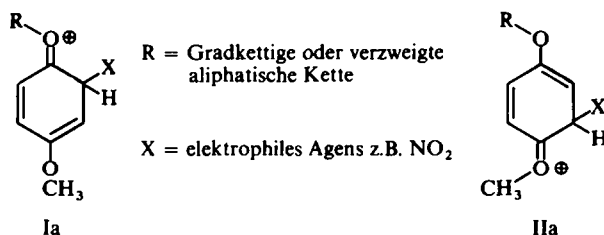


I



II

über die thermodynamischen Daten des Übergangszustandes. Dagegen wurde versucht, den Grundzustand durch physikalische Daten näher zu charakterisieren.



Wie die Tabelle 1 zeigt, wird das Mengenverhältnis der Isomeren durch Kettenlänge und Verzweigung gesteuert. Es verschiebt sich mit steigender Kettenlänge zugunsten von I und steigt im Nitrierungssystem Salpetersäure/Eisessig bei $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ auf 1:81.

Zum Studium des Lösungsmiteleinflusses auf die Nitrierungsreaktion haben wir die in Spalte 2 angewendeten Lösungsmittel durch aprotische ersetzt. Die Spalten 3–5 in Tabelle 1 zeigen, dass die Bevorzugung des *ortho*-Isomeren I unabhängig von dem benutzten Lösungs- bzw. Nitrierungsmittel ist. Bei allen Nitrierungsmitteln und in allen Lösungsmitteln ergibt sich qualitativ die gleiche Steuerung durch die Kettenlänge. Tabelle 2 gibt eine Messreihe wieder, bei der das Isomerenverhältnis I/II der Hydrochinon-methyl-n-pentyl-äther bestimmt wurde, wobei der Reaktionsmischung in Hexan steigende Mengen an Eisessig hinzugefügt wurden.

Das deutliche Absinken des Verhältnisses I/II erklärt sich mit folgendem Gleichgewicht:



Da man die Konzentration des Acetanhydrids bei Essigsäureüberschuss vernachlässigen kann und da zudem noch Essigsäure bei der Reaktion entsteht, nähert man sich dem Nitrierungssystem $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, d.h. dem Wert $\text{I/II} = 1.74$.

In der Nitrierungsreaktion drückt sich offenbar ein Alkyl-Ketteneffekt aus, der kürzlich am Beispiel der unverzweigten Fettsäuren von Nürnberg *et al.*⁵ im Detail untersucht wurde.

Die Autoren bestimmten die Dissoziationsgeschwindigkeiten dieser Säuren und fanden ein deutliche Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten von der Kettenlänge. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante ist diffusionskontrolliert und damit unabhängig von der Struktur. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem pK-Wert und dem Logarithmus der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten. Von den Autoren wurde dieses Verhalten durch einen scheinbar positiven induktiven Effekt der Alkyl-Gruppen gedeutet, der diesen aufgrund ihrer Polarisierbarkeit durch die Carboxylgruppe aufgezwungen wird und zu einer Erhöhung der Elektronendichte in der Carboxylgruppe führt.

Für die Deutung der Nitrierungs-Reaktion ist in unserem Falle die Kenntnis notwendig, inwieweit ihre Steuerung vorwiegend sterisch oder elektronisch erfolgt.

Da die Nitrierung in *ortho*-Stellung zur Alkylgruppe (Ia) mit steigender Kettenlänge kontinuierlich gefördert wird, sollte Ia bevorzugt sein. Bei der Nitrierung ist die Änderung des Isomerenverhältnisses pro C-Atom am grössten beim Übergang

TABELLE 1. ABHÄNGIGKEIT DES KONZENTRATIONSVERHÄLTNISSES I/II VON DER KETTENLÄNGE R BEI DER NITRIERUNG VON HYDROCHINONMETHYLALKYLÄTERN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGS- UND NITRIERUNGSMITTELSYSTEMEN

1	2	3	4	5
	HNO ₃ /CH ₃ COOH	HNO ₃ /Sulfolan	NO ₂ BF ₄ /Sulfolan	Acetylnitrat Hexan
R	I/II	I/II	I/II	I/II
—C ₂ H ₅	1·54	1·30	1·04	1·76
—C ₃ H ₇	1·66	1·32	1·26	—
—C ₄ H ₉	1·71	1·33	1·29	—
—C ₅ H ₁₁	1·74	1·33	1·30	2·04
—C ₇ H ₁₅	1·74	1·34	1·30	2·37
—C ₁₀ H ₂₁	1·76	1·36	1·32	—
—C ₁₆ H ₃₃	1·81	1·42	1·34	2·56
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{—C—C—C—} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	1·74	1·45	1·34	2·18
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{—C—C—C—C—} \end{array}$	2·36	1·49	1·41	—
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{—C—C—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	2·66	1·63	1·48	3·13
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{—C—C—} \\ \\ \text{C} \end{array}$	7·16	—	—	—

TABELLE 2.

Substratmenge R = n-C ₅ H ₁₁	Lösungsmittel Hexan	Eisessig	Nitrierungs- mittel	I/II
0·0025 Mol	110 ml		AcNO ₃	2·14
0·0025 Mol	110 ml	0·1 Mol	AcNO ₃	1·92
0·0025 Mol	110 ml	0·3 Mol	AcNO ₃	1·85
—	—	0·33 Mol	HNO ₃	1·74

vom Dimethyl-zum Äthyl-methyl-hydrochinon diäther. Eine sterische Steuerung der Reaktion ist unwahrscheinlich, da sich die Äthylgruppe—wie am Molekül-Modell ersichtlich ist—bei der Rotation jeweils dem einen *ortho*-Wasserstoff am Aromaten-ähert, beide *meta*-Wasserstoffe jedoch nicht beeinflusst. Die Substitution erfolgt aber gerade in *ortho*-Position. Geht man vom Äthyl über Isopropyl zum t-Butyl-Derivat, so verstärkt sich die *o*-Orientierung der elektrophilen Substitution mit ansteigendem Dipolmoment, wie es auch an anderen Beispielen gefunden wurde.⁶ In der Oxoniumstruktur (Ia) ist die *ortho*-Position ebenso ungehindert wie die beiden in *meta*-Stellung.

Ferner ergibt sich kein Anhaltspunkt, dass eine freibewegliche Paraffinkette durch eine Veränderung der Zahl der Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgrade die Elektronendichte an einem Elektronenacceptor in der Paraffinkette erhöhen kann. Auch zeigen Dipolmessungen, dass die OCH_3 und OC_2H_5 Gruppen im Hydrochinondimethyl- bzw. diäthyläther nicht durch eine Konformation festgelegt sind,^{7a} sondern dass sie—wenn auch evtl. gehindert—drehbar sind.

Durch Vergleich der aus EMK-Messungen an ω, ω' -Alkyldiaminen (C_2 — C_6) und n-Alkylaminen (C_1 — C_4) erhaltenen thermodynamischen Größen (ΔG° , ΔH° , ΔS°) in Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette schlossen Everett *et al.*⁸ auf einen "chain stiffening effect" und das Vorhandensein gestreckter Kohlenstoffketten in Lösungsmittelkäfigen. Von uns durchgeführte EMK-Messungen an N,n-Alkylanilinen (C_1 — C_6) sprechen für ein ähnliches Verhalten dieser Verbindungen. Ausserdem wird eine von der Theorie abweichende Variation der ΔC_{p_0} -Werte in Abhängigkeit von der Kettenlänge gefunden.

Die NMR-Spektren der Hydrochinondiäther zeigen keine Unterschiede der C—H ALIPH. bzw. C—H_{arom.} Protonen mit steigender Kettenlänge, sodass entweder keine Beeinflussung im Grundzustand vorliegt oder die Empfindlichkeit der heutigen Geräte nicht ausreicht. Lediglich der Methyl-t-butyl-hydrochinonäther zeigt für die C—H_{arom.} Protonen ein AA' BB' Signal mit einer Kopplungskonstanten von $J = 2.5$ Hz. Es ist wahrscheinlich, dass dies durch Rotationshemmung der t-Butylgruppe hervorgerufen wird, da bei Erhöhung der Temperatur auf 80° die beiden Hauptlinien zusammenfallen.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie lässt sich dagegen eine deutliche Zunahme des Enolanteiles in β -Keto-estern in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Substituenten aufzeigen.^{7b}

Die Analyse der IR-Spektren führt zu entsprechenden Ergebnissen.* Misst man in kapillarer Schicht zwischen CsBr-Scheiben in flüssigem Zustand bei 30° mit dem IR II (Beckmann), so kann man aus der Anzahl der γCH Schwingungen nur bei den Hydrochinondiäthern mit einer t-Butyl-, Dodecyl- bzw. Hexadecyl-Gruppe eine Behinderung der freien Rotation im flüssigen Zustand feststellen ($3\gamma\text{-CH}$ -Schwingungen). Bei allen anderen Hydrochinondiäthern ($2\gamma\text{-CH}$ -Schwingungen) ist das Fehlen solcher Schwingungen mit einer erhöhten Pseudosymmetrie (freier Rotation der Alkylreste) zu erklären. Bei erhöhter Temperatur (90–180°) verschwindet jedoch bei den oben genannten Verbindungen eine der $\gamma\text{-CH}$ -Schwingungen, was mit freier Rotation des Alkylrestes erklärbar ist. Man kann aber bei dieser Tempera-

* Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart, danken wir auch an dieser Stelle herzlich für die Aufnahme und Diskussion der Spektren.

turerhöhung geringe, innerhalb der hohen Messgenauigkeit ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) deutlich wahrnehmbare Frequenzverschiebungen beobachten. Dies ist mit einer veränderten Elektronendichte am Aromaten zu erklären.

Aus den Kopplungen aller nur möglichen C—O Valenzschwingungen, deren Lage neben den γ -CH-Schwingungen ebenfalls empfindlich auf elektronische Effekte reagieren sollte, kann man im Prinzip die gleichen Effekte ablesen. Aus der deutlichen Abhängigkeit aller vier Schwingungen von der Art der Reste R kann man folgern, dass der Einfluss der Reste R über das π -System des Aromaten hinweg erfolgt, dieses somit beeinflusst wird, was am leichtesten elektronisch erklärbar ist.

Betrachtet man die UV-Spektren der Hydrochinomethylalkyldiäther, so lässt sich nur beim t-Butyläther eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande erkennen. Eine ähnliche Besonderheit der t-Butylgruppe zeigte sich im NMR-Spektrum, nicht dagegen bei der Nitrierung (s. Tabelle 1). Die elektrophile Substitution wird hier offensichtlich mehr durch die Grösse des Dipolmoments des Alkylrestes als durch dessen Raumerfüllung gesteuert. Es gibt daher keine Gründe anzunehmen, dass die Steuerung der Reaktion vorwiegend sterisch erfolgt.

Versucht man jedoch elektronische Faktoren für die Steuerung der Reaktion verantwortlich zu machen, so muss man fordern, dass eine n-Paraffinkette von C_2 bis C_{16} die negative Ladung am Alkyl-O-Atom in I bzw. die Stabilität am Alkyl-Oxonium-Ion in Ia kettenlängenabhängig beeinflusst. Obwohl es ungewohnt ist, "induktive Effekte" in unsubstituierten Paraffinen kettenlängenabhängig von C_1 — C_{16} zu diskutieren, gibt die Kettenlängenabhängigkeit der optischen Polarisierbarkeit bei Paraffinen⁹ (s. Tabelle 3) einen experimentellen Hinweis darauf.

TABELLE 3. MITTLERE OPTISCHE
POLARISIERBARKEIT VON PARAFFINEN

	Mittlere Polarisierbarkeit $\alpha \cdot 10^{25} (\text{cm}^3)$
Methan	26.0
Äthan	44.7
Propan	62.9
n-Butan	81.2
n-Pentan	99.5
n-Hexan	117.8
n-Heptan	136.1
n-Octan	154.4
n-Decan	191.0
n-Dodecan	227.0

Wie die pK-Wert-Bestimmungen von Fettsäuren bei Nürnberg *et al.*,⁵ so zeigen auch die pK-Werte der ω -Aminofettsäuren einen positiven induktiven Effekt, der über 11 gesättigte C-Atome gemessen ist.

Ferner sei auf die Kettenlängenabhängigkeit der UV-Spektren von Paraffinen im fernen UV hingewiesen.¹³

Nitriert man Hydrochinomethylalkyläther, deren Alkylgruppe in ω -Stellung

elektronegativ substituiert sind, so wird eine elektronische Steuerung der Reaktion besonders deutlich (Tabelle 5). Das Isomerenverhältnis kehrt sich erwartungsgemäss um.

TABELLE 4. pK -WERTE VON
 ω -AMINOCARBONSÄUREN¹⁰

⁺ NH ₃ —CH ₂ —COOH	2.31
⁺ NH ₃ —C ₂ H ₄ —COOH	3.60
⁺ NH ₃ —C ₃ H ₆ —COOH	4.23
⁺ NH ₃ —C ₅ H ₁₀ —COOH	4.43 ¹¹
⁺ NH ₃ —C ₁₁ H ₂₂ —COOH	4.65 ¹²

TABELLE 5. ABHÄNGIGKEIT DES ISOMERENVERHÄLTNISSES I/II VON ω -STÄNDIGEN SUBSTITUENTEN DER ALKYLKETTE BEI DER NITRIERUNG VON HYDROCHINONMETHYLALKYLÄTERN

R	HNO ₃ /Eisessig I/II	HNO ₃ /Sulfolan I/II	NO ₂ BF ₄ /Sulfolan I/II
—nC ₃ H ₇	1.66	1.32	1.26
—nC ₃ H ₆ Cl	1.05	0.93	0.91
—nC ₃ H ₆ F	—	—	0.80
—nC ₃ H ₆ COOEt	—	1.08	1.07
—nC ₃ H ₆ CN	0.85	—	—
—nC ₄ H ₉	1.71	1.33	1.21
—nC ₄ H ₈ F	—	—	0.86
—nC ₄ H ₈ Cl	1.33	1.15	0.99
—nC ₄ H ₈ Br	—	1.21	1.10
—nC ₄ H ₈ J	—	1.30	1.17
—nC ₄ H ₈ NO ₂	—	—	1.14
—nC ₆ H ₁₃	1.74	—	—
—nC ₆ H ₁₂ Cl	1.60	—	—
—nC ₆ H ₁₂ Br	1.53	—	—
—nC ₆ H ₁₂ CN	1.65	—	—
—nC ₆ H ₁₂ J	1.67	—	—

Die Wirksamkeit dieser elektronischen Effekte in Richtung der C—C-Achse kann über 6 gesättigte Kohlenstoffatome nachgewiesen werden (C₆H₁₂—Cl—, C₆H₁₂CN). Offensichtlich wird die Reaktion durch die im Molekül vorhandene ungleiche Ladungsverteilung gesteuert, die besonderes Gewicht im Übergangszustand hat.

Alle bisherigen experimentellen Nitrierungsergebnisse lassen sich daher zwanglos durch eine elektronische Stabilisierung von Ia mit wachsender Kettenlänge der Alkylgruppen verstehen. Wie Versuche der Bromierung von Hydrochinondiäthern zeigen, sind die Polarisierungseffekte nicht nur auf die Nitrierung beschränkt sondern gelten auch für andere elektrophile Substitutionen am Aromaten.

Besonders interessant ist, dass kürzlich S. Piekarski *et al.*¹⁴ bei der polarographischen Reduktion von α -Brom-n-carbonsäureestern eine Kettenlängenabhängigkeit (C_2 — C_{26}) des Halbwellenpotentials nachgewiesen haben. Im Gegensatz zu früheren Interpretationen haben die Verfasser die Kettenlängenabhängigkeit als "effect inducteur" und nicht als "effect sterique" gedeutet und u.a. durch Messung des Diffusionsstromes in Abhängigkeit von der Kettenlänge belegt.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass Varoqui *et al.*¹⁵ durch interferometrische Messungen an verdünnten n-Paraffin-Lösungen ebenfalls eine Streckung der Paraffinketten bei Untersuchungen über den Diffusionsmechanismus annehmen.

Obwohl die Behandlung von Vielelektronensystemen mit quantenchemischen Einelektronenmodellen besonders bei der Berücksichtigung von σ -Bindungen problematisch ist, wurde versucht, das Problem mit Hilfe der Extended Hückel Theorie nach Hoffman¹⁶ zu behandeln.

Berechnet man mit dieser Methode die Elektronendichten in *ortho*-Stellung zur Kette, so stellt man kein Ansteigen der Werte fest, wenn man die Kette verlängert.

Wie an anderer Stelle berichtet werden soll,¹⁷ liegt das vor allem daran, dass die Wechselwirkung der σ - und π -Elektronen bei Hoffman nicht ausreichend berücksichtigt wird. Die Überlagerungs-p-Integrale zwischen σ - und π -Elektronen sind aus Symmetriegründen Null.

Es wurden daher zunächst lediglich die σ -Elektronen behandelt, wobei die Methode nach Del Re,¹⁸ die sich bei der Behandlung von σ -Elektronensystemen bewährt hat, benutzt wurde.

Es ergab sich, dass die σ -Elektronendichte mit wachsender Kettenlänge, wenn auch nur geringfügig jeweils in *ortho*-Stellung grösser als in *meta*-Stellung ist, und dass das *o/m* Verhältnis ansteigt. Besonders auffallend macht sich der steigende "Elektronendruck" der Kette in den σ -Elektronendichten der beiden Sauerstoffatome bemerkbar. Während die Dichte am Methylsauerstoff nahezu konstant bleibt, wird der Kettensauerstoff bis C_5 immer negativer. Um den Einfluss der σ - auf die π -Elektronen des Konjugationssystems zu berücksichtigen, wurde eine Störungsrechnung durchgeführt. Anstelle der von Hoffman verwandten konstanten Coulombintegral wurde folgender Ausdruck benutzt:

$$H_{aa}(\sigma) = H_{aa}(\sigma = 0) - \sigma a l^2 \frac{p_z^2 a}{r_a} d\sigma$$

$H_{aa}(\sigma = 0)$ = Ionisationspotential und σ_a = σ -Ladung am Atom a für die p_z^a wurden Slaterorbitale eingesetzt. Mit diesen abgeänderten Coulombintegralen wurden die π -Energien nach der Extended Hückel Theorie¹⁶ berechnet. In der Tabelle 6 sind für $n = 2, 3$ und 4 die in der zweiten Spalte jeweilig experimentell gefundenen Isomerenverhältnisse angegeben. Daraus wurde

$$\Delta\Delta F^\ddagger = \Delta F^\ddagger_I - \Delta F^\ddagger_{II}$$

berechnet (3. Spalte). Die berechneten Aktivierungsenergiedifferenzen stehen in Spalte 4. Für den Äthylmethylhydrochinonäther ($n = 2$) ergibt sich

$$T(\Delta s^\ddagger_I - \Delta s^\ddagger_{II}) = -1.0577 \text{ kcal}$$

Nimmt man an, dass dieser Wert sich beim Propyl- ($n = 3$) und Butyl-methyl-

hydrochinonäther ($n = 4$) nicht ändert, so erhält man aus:

$$\Delta\Delta F_{\text{exp}}^{\ddagger} - 1.0577 = \Delta\Delta u^{\ddagger} \text{ die Werte der 5. Spalte.}$$

Die so erhaltenen Werte für $n = 3$ und 4 stehen in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Zur Zeit wird untersucht, ob die Hoffmansche Methode zur Berechnung von σ -Elektronendichten zu vergleichbaren Ergebnissen wie die Del Re Methode führt.

TABELLE 6. BERECHNETE UND EXPERIMENTELL BESTIMMTE AKTIVIERUNGSENERGIEN EINIGER HYDROCHINON-METHYLALKYLDIÄTHER

1	2	3	4	5
n	I/II	$\Delta\Delta F_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (Kcal/Mol)	$\Delta\Delta U_{\text{ber}}^{\ddagger}$ (Kcal/Mol)	$\Delta\Delta U^{\ddagger}$ (Kcal/Mol)
2	1.54	-0.2573	-1.315	—
3	1.66	-0.3020	-1.358	-1.359
4	1.71	-0.3197	-1.374	-1.377

Experimentell* wurde weiterhin versucht, die Beeinflussung der Ladungsdichte durch Alkylketten mit Hilfe des Mössbauereffektes zu bestimmen.¹⁹ Es zeigte sich, dass durch Messungen der Mössbauer-Resonanzlinien an in gleichen Gittern kristallisierenden Eisen III-Komplexsalzen der Essig-, Propion- und Buttersäure tatsächlich eine Ladungsänderung an einem Elektronenacceptor durch eine C—C-Kette und zwar kontinuierlich mit der Kettenlänge hervorgerufen wird. Es ergeben sich die in Tabelle 7 angegebenen Isomerieverschiebungen.

Besonders beim Vergleich der bei den tiefsten Temperaturen gemessenen Werte bemerkt man eine deutliche Verschiebung mit steigender Kettenlänge zu negativeren Werten. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Kettenlänge die Elektronendichte am Eisen grösser wird.¹⁹ Da die Polarisationswirkung des Anions auf das Eisenatom als gleich angenommen werden kann, braucht ein Einfluss des Anions auf die Linienverschiebung nicht in Betracht gezogen zu werden.

Da wir im vorliegenden Falle nur σ -Bindungen zu berücksichtigen haben, lässt sich dieses mit einer Verschiebung der σ -Elektronen in Richtung des Zentralatoms deuten. Selbst im Grundzustand bei Temperaturen von -150° kann man also einen elektronischen durch die Alkylgruppe bedingten Effekt feststellen.

Diese elektronischen Effekte sollten zur Konsequenz haben, dass primäre Carbanionen stabiler sind als sekundäre und tertiäre. Hierfür gibt es experimentelle Anhaltspunkte.²⁰

Es scheint uns daher nützlich, das früher vorgeschlagene "Stäbchenmodell"²¹ weiter zu benutzen, da es die Beweglichkeit der σ -Elektronen zwischen den Schwerpunkten der C-Atome symbolisiert und anschaulich macht, dass nach Einführung eines Elektronenacceptors in das Paraffin die thermodynamisch stabilste Position des Acceptors die endständige (primäre) ist. Hierdurch werden z.B. das Auftreten

* Herrn Prof. Dr. E. Fluck, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, danken wir auch an dieser Stelle herzlich für die Messungen und Diskussionen der Mössbauer-Resonanzlinien.

primärer Endprodukte bei Hydroformylierung mittelständiger Olefine,²² die Isomerisierung sekundärer zu primären metallorganischen Verbindungen,²³ die Ergebnisse der Hydroborierung²⁴ sowie das ausschliessliche Auftreten primärer Alkohole und Carbonsäuren nach Ummetallierung von Paraffinen²⁵ zwanglos verständlich. Die Bestimmungen des C—H-Bindungsmomentes²⁶ in Paraffinen wird z. Zt. mit Hilfe der Neutronenbeugung untersucht.

TABELLE 7. ISOMERIEVERSCHIEBUNGEN DER MÖSSBAUER-RESONANZLINIEN VON EISENKOMPLEXEN DER FETTSÄUREN (BEZOGEN AUF $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ BEI 25°)

	°C	mm/sec
Hexaacetato-Fe (III) acetat	-153.0 ± 1.5	$+0.787 \pm 0.010$
	-105.2 ± 1.5	$+0.773 \pm 0.010$
Hexapropionato-Fe (III) propionat	-152.5 ± 3.0	$+0.778 \pm 0.010$
	-104.0 ± 1.5	$+0.751 \pm 0.010$
Hexabutyrate-Fe (III) butyrat	-152.0 ± 3.0	$+0.763 \pm 0.010$
	-102.6 ± 1.5	$+0.737 \pm 0.014$

Die geschilderten Versuche zeigen, dass gradkettige wie auch verzweigte Paraffinketten mit steigender Länge bzw. steigendem Verzweigungsgrad bei einem Elektronenacceptor eine höhere Ladungsdichte erzeugen können. Diskutiert man auf dieser Basis die Befunde, die unter "Hyperkonjugation" zusammengefasst werden, so scheint es nützlich, bei elektrophilen Substitutionen an C—C-substituierten Aromaten zwischen einem induktiven Anteil (*meta*-reaktivierend) und einem Resonanzanteil (*ortho*-*para*-reaktivierend) zu unterscheiden, wie das auch z.B. kürzlich von Exner *et al.*²⁷ und Berliner²⁸ versucht wurde.

Der induktive Anteil ist offenbar besonders gross bei Substituenten, die kein Wasserstoffatom in α -Position zum Aromaten besitzen. Er lässt sich bei elektrophilen Reaktionen kennzeichnen durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in *m*-Position, die in erster Näherung durch das Dipolmoment des Substituenten am Aromaten gesteuert wird.⁶

Der induktive Anteil tritt normalerweise beim Aromaten in seiner Stärke hinter dem mesomeren Anteil zurück. So beeinflusst die *p*-Nitrogruppe über den mesomeren Effekt die Acidität der Carboxylgruppe in den Nitrobenzoesäuren stärker ($\sigma_m^+ = 0.674$) als die *meta*-Nitrogruppe ($\sigma_p^+ = 0.790$). Wichtig scheint, dass aber selbst die Methylgruppe neben dem mesomeren ebenfalls einen induktiven Effekt (*meta*-reaktivierend) ausübt. Dies wird durch die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Mononitrierung von Benzol und Toluol belegt²⁹ (Tabelle 8).

Alle relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden durch konkurrierende Nitrierungen erhalten: k_T/k_B = Toluol/Benzol.

Verfolgt man diese Gedanken konsequent unter Berücksichtigung der zunehmenden elektronischen Beeinflussung mit steigender Kettenlänge und höherem Verzweigungsgrad, so lassen sich durch die oben erwähnte Auftrennung des Alkylsubstituenteneinflusses bei der elektrophilen Substitution am Aromaten in einen mesomeren (*o,p*-reaktivierenden) und einen induktiven (*m*-reaktivierenden) Anteil auch die von Nathan und Baker³⁰ u.a. gefundenen Ergebnisse verstehen.

TABELLE 8. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND ISOMERENVERHÄLTNISSE BEI DER NITRIERUNG VON TOLUOL

Nitrierungsmittel	Lösungsmittel und Temperatur	k_r/k_B	Isomerenverhältnis		
			% <i>ortho</i>	% <i>meta</i>	% <i>para</i>
Salpetersäure	Essigsäure, 25°	28·8	56·9	2·8	40·3
Salpetersäure	Acetanhydrid, 30°	23	58·4	4·4	37·2
Salpetersäure	Nitromethan, 30°	21	58·5	4·4	37·1
Salpetersäure	Sulfolan, 25°	17	61·9	3·5	34·7
NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	Sulfolan, 25°	1·67	65·4	2·8	31·8
NO ₂ ⁺ ClO ₄ ⁻	Sulfolan, 25°	1·60	66·2	3·4	30·4

Obwohl noch keine ausführlichen kinetischen Ergebnisse vorliegen, ist durch die mitgeteilten Nitrierungsversuche gezeigt, dass Paraffinketten bedingt durch die mit der Kettenlänge ansteigende Polarisierbarkeit Reaktionen selbst dann beeinflussen können, wenn z.B. die *n*-Paraffinkette mehr als 10 Kohlenstoffatome hat. Diese Beeinflussung der Reaktion ist weniger verständlich durch eine Raumwirkung, wie sie von Kirkwood und Westheimer³¹ formuliert wurde, als durch eine Wirkung durch die kovalente C—C-Bindung,³² wie sie heute allgemein in der Chemie angenommen wird. In diese Vorstellung ordnen sich die hohe Wärmeleitfähigkeit³³ (wie Metalle) entlang der C—C-Achse beim Diamanten, seine Reibungselektrizität,³⁴ sowie die Erhöhung des Brechungsindex mit wachsenden Paraffinketten³⁵ zwanglos ein. Das früher vorgeschlagene "Stäbchen Modell" kennzeichnet qualitativ die Beweglichkeit der σ -Elektronen.

Beim Versuch, ein anschauliches Bild für den Substituenteneinfluss bei der elektrophilen Substitution zu geben, fällt die enge Beziehung zwischen Resonanzeffekt und metallischer Stromleitung einerseits, bzw. induktivem Einfluss und Verschiebungsleitung andererseits auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60—und Trüb Täuber—KIS 2-Spektrometer, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221 und die UV-Spektren mit einem Cary-14-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Hydrochinonmethylalkyläther wurden wie in der Literatur^{3,36} angegeben, dargestellt. Es wurden analytisch reine Ausgangssubstanzen zur Herstellung verwendet.

Die Substanzen wurden NMR-, UV- und IR-spektroskopisch auf ihre Reinheit geprüft und waren dünn-schichtchromatographisch einheitlich. (Die IR- und UV-Daten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.) Weitere Messergebnisse über Hydrochinonmethylalkyläther und deren Nitrierungsprodukte sind bei loc. cit.² beschrieben.

Die *ortho*- und *meta*-Nitro-hydrochinonmethylalkyläther wurden nach loc. cit.^{3,36} dargestellt. Sie wurden als Vergleichssubstanzen verwendet. Die Tabelle 10 gibt IR- und UV-spektroskopische Daten dieser Verbindungen an.

Darstellung von Hydrochinon-methyl-t-butyl-äther 37 18·7 g (0·1 Mol) frisch destilliertes *p*-Bromanisol wurden mit 2·6 g (0·11 Mol) Magnesium in 100 ml absolutem Äther unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Nach Kühlen auf 0° und Zugabe von weiteren 200 ml absolutem Äther wurden 15·6 g (0·08 Mol) Perbenzoesäure-*t*-butylester in 100 ml absolutem Äther innerhalb von 30 Minuten unter Rühren und weiterer Kühlung zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml 5% ige HCl-Lösung gegossen. Die Ätherphase wurde daraufhin abgetrennt und

die Wasserphase noch 2 mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die kombinierten Ätherphasen wurden dann dreimal mit je 15 ccm 2n-NaOH (zur Entfernung der entstandenen Benzoesäure) gewaschen und anschliessend mit Wasser neutralisiert sowie über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an einer Vigreux-Kolonne fraktioniert. K_p 122–124°.

Die Verbindung war gaschromatographisch einheitlich. Im NMR-Spektrum sind die Methylgruppen der t-Butyl-Gruppe bei $\tau = 8.71$ und die CH_3O -Gruppe bei $\tau = 6.23$ als singulett zu sehen. Die Aromatenprotonen zeigen ein AA BB Signal bei $\tau = 3.10$ ($J = 2.5$ Hz). Im IR-Spektrum findet sich die Ätherbande bei 1230 und die Aromatenbande bei 1510 cm^{-1} . ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180.24) Bei: C, 73.33; H, 8.89. Gef: C, 73.12; H, 8.85%).

Nitrierung mit Nitroniumtetrafluoroborat oder Salpetersäure in Sulfolan. 0.005 Mol Hydrochinonmethylalkyläther wurden in 20 ml Sulfolan gelöst und mit 0.0045 Mol Nitrierungsmittel unter Eiskühlung versetzt. Die Nitrierung erfolgte bei +5° über einen Zeitraum von einer Stunde. Nach Zugabe von 1 g Mg SO_4 wurde das Reaktionsgemisch direkt auf die Dünnschichtplatte aufgetragen.

Nitrierung mit Acetylnitrat in Hexan. 0.005 Mol Hydrochinonmethylalkyläther wurden in 75 ml Hexan gelöst unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 0.0045 Mol Acetylnitrat in 25 ml Hexan innerhalb einer halben Stunde versetzt. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch eine weitere halbe Stunde gerührt. Danach wurde auf Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert, die ätherische Phase mehrmals mit 2-n Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Mg SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels fiel das Rohprodukt als Öl an. Ausbeute 85–97% der Theorie (bez. auf Acetylnitrat).

TABELLE 9. PHYSIKALISCHE DATEN DER HYDROCHINONMETHYLALKYLÄTHER

R	Fp °C	Kp °C	λ_{max}	log ϵ	$\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{v}}$	$\nu_{\text{arom}}\text{ cm}^{-1}$
n-C ₄ H ₈ Br	40		287 226	3.34 4.00	1230	1508
n-C ₄ H ₈ J	54		287 226	3.38 4.02	1235	1510
n-C ₃ H ₆ COOEt	34		287 226	3.37 4.02	1230	1505 C=O 1735
n-C ₃ H ₆ F		78/0.01	287 226	3.36 3.95	1230	1510
n-C ₄ H ₈ F		89/0.02	287 226	3.38 4.00	1230	1510
n-C ₄ H ₈ NO ₂		139/0.005	287 226	3.44 4.03	1255	1505
n-C ₆ H ₁₂ Cl	41–42		287 226	3.43 4.00	1230	1505
n-C ₆ H ₁₂ Br	46–47		289 227	3.54 4.17	1225	1505
n-C ₆ H ₁₂ J	64		288 227	3.49 4.11	1230	1505
n-C ₆ H ₁₂ CN	42		288 228	3.43 4.03	1235	1505 2255 C=N

TABELLE 10. UV- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NO₂-ISOMEREN VON EINIGEN HYDROCHINONMETHYLALKYLÄTHERN

R		($\lambda_{\max} = 357 \text{ m}\mu$)	$\nu_{\text{arom.}-\text{NO}_2}$	$\nu_{\text{arom.}-\text{NO}_2} \text{ cm}^{-1}$
n-C ₄ H ₈ Br	I	2290	1355	1530
	II	2300	1355	1530
n-C ₄ H ₈ J	I	2290	1350	1530
	II	2290	1355	1530
n-C ₃ H ₇ COOEt	I	2290	1350	1530
	II	2310	1355	1530
n-C ₃ H ₇ F	I	2360	1350	1528
	II	2390	1350	1530
n-C ₄ H ₈ F	I	2350	1355	1530
	II	2370	1355	1530
n-C ₄ H ₈ NO ₂	I	2310	1350	1530
	II	2320	1355	1530
n-C ₆ H ₁₂ Cl	I	2240	1345	1525
	II	2160	1350	1530
n-C ₆ H ₁₂ Br	I	2260	1345	1525
	II	2220	1345	1530
n-C ₆ H ₁₂ J	I	2260	1345	1530
	II	2240	1350	1530
n-C ₆ H ₁₂ CN	I	2280	1350	1525
	II	2120	1355	1530

Trennung und UV-spektroskopische Bestimmung des Isomerenverhältnisses. Man verdünnt das Rohprodukt der Nitrierung mit wenig Cyclohexan und trägt auf eine Dünnschichtplatte der Grösse 20 × 20 auf. (15 g Kieselgel/PF_{2,3,4} oder HF, Merck). (System Cyclohexan/3–5% Methanol). Die Platten wurden 4–7 mal entwickelt.

Zur UV-Analyse wurden die beiden gelben Zonen quantitative in eine Sinterglasfritte überführt und 5 mal mit 10 ml Methanol eluiert. Die Eluate wurden jeweils auf 100 ml verdünnt. Die Messung erfolgte dann direkt gegen Methanol (im Cary 14 Spektrophometer).

Die gemessenen Intensitäten wurden für die Errechnung des Konzentrationsverhältnisses der Isomeren noch mit der absoluten Extinktion multipliziert, die mit Hilfe der Vergleichssubstanzen bestimmt wurde. Alle Trennungen wurden viermal durchgeführt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. (Fehlergrenze $\pm 2\%$).

Berechnung der Resonanzenergie und der Verdrillungswinkel von Hydrochinonmethylalkyläther. Es errechnet sich der Verdrillungswinkel³⁸ zu

$$\cos^2 \varphi = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} (\varphi = \text{Verdrillungswinkel})$$

Daraus ergibt sich für die Resonanzenergie:

$$\beta = \beta^0 \cos \varphi$$

β^0 = Resonanzenergie von Hydrochinondimethyläther.

TABELLE 11. RESONANZENERGIE UND VERDRILLUNGSWINKEL DER HYDROCHINONMETHYL-ALKYLÄTHER

R	λ_{\max} m μ	log ϵ	φ^0	β (in Einheiten β^0)
CH ₃	226	4.04	0	1
	288	3.54	0	1
C ₂ H ₅	226	4.01	14.95	0.966
	288	3.49	19.2	0.944
n-C ₃ H ₇	225	3.96	24.2	0.912
	287	3.43	28.2	0.881
n-C ₄ H ₉	225	3.99	19.2	0.944
	287	3.42	29.6	0.871
n-C ₅ H ₁₁	226	3.97	22.7	0.923
	287	3.40	31.7	0.851
n-C ₇ H ₁₅	226	3.98	21.07	0.933
	287	3.40	31.7	0.851
n-C ₁₀ H ₂₁	226	3.93	28.2	0.881
	287	3.36	35.6	0.813
n-C ₁₆ H ₃₃	225	3.97	22.7	0.923
	287	3.42	29.4	0.871

Darstellung der Eisen-III-Komplexe

1.12 g (0.02 Mol) Eisenpulver und 0.1 Mol der betreffenden Fettsäure wurden so lange unter Rückfluss erhitzt, bis das Eisenpulver fast vollständig aufgelöst war. Nach beendeter Reaktion wurde von ungelöstem Eisenpulver abfiltriert, das tiefrote Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach vollständigem Trocknen im Hochvakuum fielen die Substanzen als braunrote, feinkristalline Masse an und wurden direkt zur Messung der Mössbauer-Resonanzlinien eingesetzt.

Danksagung—Wir danken auch an dieser Stelle allen Kollegen für vielfache anregende Diskussionen, besonders Herrn Prof. Dr. H. Zimmer, Cincinnati, während der Zeit seiner Gastprofessur in Bonn im Sommersemester 1967, Herrn Dr. H.-D. Scharf und Herrn Dr. G. Snatzke. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagen-Werk danken wir für ihre Förderung durch Gewährung von Sachbeihilfen.

LITERATUR

- ¹ V. Mitteilung, F. Korte, H. Schumacher, M. Haag und R. Adatia, *Angew. Chem.* **79**, 999 (1967).
- ² F. Korte, W. Klein und E. D. Schmid, *Tetrahedron* **22**, 93 (1966).
- ³ R. Robinson und J. C. Smith, *J. Chem. Soc.* 392 (1926).
J. Allan, A. E. Oxford, R. Robinson und J. C. Smith, *Ibid.* 401 (1926).
- ⁴ R. O. C. Norman und R. Taylor, *Reaction Mechanisms in Org. Chemistry*, Vol. III: *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds* S. 26. Els. Publ. Comp. (1965).
- ⁵ H. W. Nürnberg und H. W. Dürbeck, *Z. Analyt. Chem.* **205**, 217 (1964);
H. W. Nürnberg, H. W. Dürbeck und G. Wolff, *Z. Phys. Chem.* **52**, 1 (1967).
- ⁶ O. Hassel und E. Naeshagen, *Z. Physik. Chem. Abt. B*, **8**, 357 (1930);
J. W. Baker, *J. Chem. Soc.* 1150 (1939).
- ⁷ * G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, S. 238 u.f. Wiley, New York (1955).
H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, S. 332. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg (1967).

- ⁶ H. Wamhoff, vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Hamburg 1968.
- ⁸ D. H. Everett und B. R. W. Pinsent, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **215**, 416 (1952);
A. G. Evans und S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 43 (1951);
D. H. Everett und W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **177**, 499 (1941).
- ⁹ H. A. Stuart und H. Volkmann, *Z. Physik. Chem. Abt. B* **17**, 429 (1932);
H. A. Stuart und H. Volkmann, *Ann. Phys.* **18**, 121 (1933);
H. A. Stuart, *Molekülstruktur* S. 417. Springer-Verlag, Heidelberg (1967).
- ¹⁰ E. J. Cohn und J. T. Edsall, *Amino Acids, Peptides and Proteins* S. 99. New York (1943).
- ¹¹ A. Neuberger, *Proc. Roy. Soc.* **158**, 68 (1937).
- ¹² J. T. Edsall und M. H. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2337 (1933).
- ¹³ A. B. Walsh, *Quart. Rev.* **2**, 73 (1947);
I. Romand und B. Bodar, *Spectrochim. Acta* **8**, 229 (1956);
E. C. Y. Inn, *Ibid.* **7**, 65 (1955);
H. Okabe und D. A. Becker, *J. Chem. Phys.* **39**, 2549 (1963).
- ¹⁴ S. Piekarski, F. Mezrou und P. Federlein, *Bull. Soc. Chim. Fra.* 4055, 4063 (1967).
- ¹⁵ R. Varoqui, M. Daune und L. Freund, *J. Chim. Phys.* **394** (1961).
- ¹⁶ R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- ¹⁷ J. Fleischhauer, *Dissertation Bonn* 1968 (unveröffentlicht).
- ¹⁸ G. Del Re, *J. Chem. Soc.* 4031 (1958).
- ¹⁹ E. Fluck, W. Kerler und W. Neuwirth, *Angew. Chem.* **75**, 461 (1963);
E. Fluck, *Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry* Vol. 6; p. 433. Academic Press, New York (1964);
E. Fluck, *Fortschritte der Chem. Forschung* Band 5, 395. Springer-Verlag, Berlin (1966).
- ²⁰ R. M. Salinger und R. E. Dessy, *Tetrahedron Letters* 729 (1963);
P. D. Bartlett, S. Friedman und M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 1771 (1953).
- ²¹ F. Korte und H. Höver, *Tetrahedron* **21**, 1287 (1965).
- ²² O. Roelen 849, 548 (1938) Dtsch. Reichs-Pat.
- ²³ F. Asinger, B. Fell und R. Jansen, *Chem. Ber.* **97**, 2515 (1964);
G. D. Cooper und H. L. Finkbeiner, *J. Org. Chem.* **27**, 497, 3395 (1962).
- ²⁴ H. C. Brown, *Hydroboration* S. 140–147 und darin zitierte Originalliteratur. Benjamin, New York.
- ²⁵ H. Höver, H. Mergard und F. Korte, *Liebigs Ann.* **685**, 89 (1965);
F. Korte und H. Mergard, *Mh. Chem.* **98**, 763 (1967).
- ²⁶ A. Encken und L. Meyer, *Physik. Z.* **30**, 397 (1929); E. A. Guggenheim, I. E. Mayer, F. C. Tomkins, *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics* Topic 11; Vol. I; S. 51 u. f.;
G. E. Bacon, *Applications of neutron diffraction in Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1963); L. G. Gent, *Quart. Rev.* **2**, 383 (1948).
- ²⁷ A. Talvik, P. Zuman und O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **29**, 1266 (1964).
- ²⁸ E. Berliner, *Conference on Hyperconjugation* S. 143. Indiana University, Bloomington, Juni (1958).
- ²⁹ G. A. Olah, S. J. Kuhn und S. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4571 (1961);
G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood und J. C. Evans, *Ibid.* **84**, 3687 (1962);
C. K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein und D. Ward, *J. Chem. Soc.* 1959 (1931).
- ³⁰ J. W. Baker, *Hyperconjugation*. Oxford (1952);
Shiner und E. Campaigne, *Conference on Hyperconjugation*, Indiana University, Bloomington, Juni (1958).
- ³¹ J. E. Kirkwood und F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* **6**, 508 (1938).
- ³² G. E. K. Branch und N. Kelvin, *Theory of Organic Chemistry* S. 201. Prentice Hall, New York (1941);
K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, New York (1953).
- ³³ K. Lonsdale, *Nature, Lond.* **153**, 669 (1944).
- ³⁴ R. Haüy, *Min.* **3**, 288 (1801).
- ³⁵ A. N. Winchell, *The Optical Properties of Organic Compounds* S.4. New York (1954).
- ³⁶ L. Claisen und O. Eister, *Liebigs Ann.* **401**, 29 (1913).
- ³⁷ S. O. Lawesson und N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4230 (1959).
- ³⁸ H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie* S. 379. Verlag Chemie, Heidelberg