

# ZUR DEUTUNG VON ALKYLGRUPPENEFFEKTEN BEI DER NITRIERUNG VON METHYL-ALKYL-HYDROCHINON- ÄTHERN MIT HILFE EINES MODIFIZIERTEN EHT-MODELLS

H-D. SCHARF und J. FLEISCHHAUER

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,

und

F. KORTE

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in the UK 21 November 1969; Accepted for publication 2 December 1969)

**Zusammenfassung**—Die vorliegende Arbeit versucht zunächst einen kurzen Überblick über die Beeinflussung bestimmter Reaktionen durch Alkylsubstituenten variabler Länge und ihre Deutung zu geben.

In einem weiteren Teil der Arbeit werden am Beispiel der Nitrierung von Alkylmethyldihydrochinonäthern den experimentellen Untersuchungen rechnerische Resultate gegenübergestellt, die mit einer variierten Extended Hückel Theorie erhalten worden sind.

**Abstract**—The present paper provides a short survey of effects of alkylgroups of variable chainlength on certain groundstate reactions.

Experimental results of the electrophilic nitration of alkyl-methyl-dihydroquinone ethers are compared with calculations obtained by a modified Extended Hückel Theory.

## A. Ausgangspunkt der Untersuchungen

Vor einiger Zeit ist von Korte und Mitarbeitern<sup>1a-c</sup> in einer Reihe von Arbeiten ein Modell entwickelt worden, welches basierend auf früheren Ergebnissen und Vorstellungen von Sir Robert Robinson<sup>2</sup> auf heuristische Weise die Einflüsse von Alkylgruppen mit wachsender Kettenlänge qualitativ wiedergibt.

Nach dieser Modellvorstellung sollen so unterschiedliche Reaktionen wie die Hydroformylierung, Hydroborierung, Isomerisierung sec. zu prim. metallorganischen Verbindungen, Steuerung des Isomerenverhältnisses bei der Nitrierung unsymmetrischer Hydrochinon-methylalkyldäther usw. unter einheitlichem Gesichtspunkt zu verstehen sein. R. Robinson *et al.*<sup>2</sup> beobachteten bereits 1926, dass bei der Nitrierung unsymmetrischer Hydrochinonmethylalkyldäther das zur Alkylgruppe orthoständige Nitroisomere I ( $X = NO_2$ ) bevorzugt gebildet wird, und dass sich der Effekt in Abhängigkeit von der Länge und Verzweigung der Alkylkette R bis zu einer C-Atomzahl von 16 experimentell nachweisen lässt.

Mit steigender Kettenlänge von Alkylsubstituenten wird in ähnlicher Weise ein deutlicher Anstieg der Enolkonzentration bei Keto-Enol-Gleichgewichten verursacht.<sup>3</sup> Dieser Effekt findet ferner seinen Ausdruck bei den UV-Spektren der Eisenchelate von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten findet man eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten UV-Absorptionsbande.<sup>4</sup>

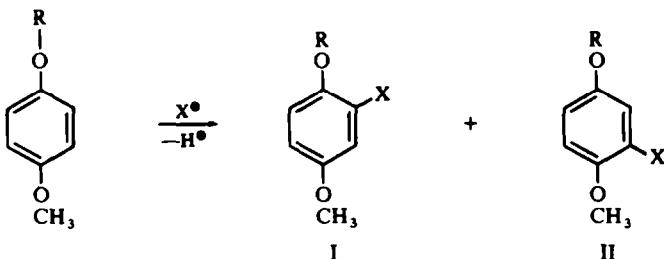


TABELLE 1

Alkyrest	I/II (X = Br <sup>+</sup> ) <sup>5</sup>	I/II (X = NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sup>14, 15</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.65	1.54
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.6	1.66
i-Propyl	18.3	2.66
n-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	4.45	1.74
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	5.5	1.74
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	6.31	1.76

Bei der elektrophilen Bromierung der unsymmetrischen Hydrochinonäther (X = Br<sup>+</sup>) wurde der Effekt in noch stärkerem Masse festgestellt als bei der Nitrierung<sup>5</sup> (s Tab. 1). Das von den Autoren zur Erläuterung dieser Beobachtungen beschriebene rein qualitative Modell geht von der Pauling'schen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff (2.5) und Wasserstoff (2.1)<sup>6</sup> aus, nach der die C—H-Bindung vom Typ σ(sp<sup>3</sup>, 1s) in Kohlenwasserstoffen einen Bindungsdipol hat, dessen negatives Ende zum Kohlenstoff gerichtet ist.

In Anlehnung an die Gesetze der Elektrostatik soll nun eine Ladungspolarisierung in einer Paraffinkette der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> in der Weise erfolgen, dass sich negative Partialladungen an den Kettenenden anhäufen.

Obwohl dieses Modell durch theoretische Betrachtungen nicht unmittelbar bewiesen werden kann, gibt es in der Literatur Hinweise, die auf Grund anderer Überlegungen dieses Postulat zu bestätigen scheinen.

Ferreira<sup>7</sup> bedient sich der Methode des sog. "Elektronegativitätsausgleichs".<sup>8</sup> Ausgehend von Elektronegativitätswerten nach H. O. Pritchard und H. A. Skinner,<sup>9</sup> die für H: 2.28 und für C(sp<sup>3</sup>): 2.63 angeben, berechnet er die folgenden C—H-Bindungsmomente:

prim. C(sp <sup>3</sup> )—H	0.20 ± 0.02 D
sec. C(sp <sup>3</sup> )—H	0.26 ± 0.03 D
tert. C(sp <sup>3</sup> )—H	0.38 ± 0.04 D

wobei die Richtung des Momentes entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz mit C<sup>δ-</sup>—H<sup>δ+</sup> angegeben wird.

Daraus errechnen sich zum Beispiel die in Tabelle 2, Spalte 2, angegebenen Gesamt-momente für Propan und Isobutan. Weiterhin werden Nettoladungen und die daraus erhältlichen Elektronegativitätswerte für prim., sec. und tert. sp<sup>3</sup> hybridisierte Kohlenstoffatome dieser beiden Verbindungen angegeben:

	Nettoladung	Elektronegativität
prim. C ( $sp^3$ )	$-0.114 \pm 0.012$	$2.38 \pm 0.03$
sec. C ( $sp^3$ )	$-0.100 \pm 0.010$	$2.41 \pm 0.02$
tert. C ( $sp^3$ )	$-0.073 \pm 0.007$	$2.47 \pm 0.02$

Es findet also nach Ferreira aufgrund dieser Elektronegativitätsdifferenzen eine Ladungspolarisierung zwischen den Kohlenstoffatomen des Propans statt, bei der am terminalen C-Atom negative Überschussladungen zu verzeichnen sind, eine Aussage die der des eingangs beschriebenen Modells entspricht. Er berücksichtigt allerdings keine Aufweitung des Bindungswinkels.

Leider liegen bisher in der Literatur keine experimentellen Messungen (etwa durch Neutronenbeugung) über Ladungsdichten und damit auch Richtungen von Bindungsdipolen in einer Paraffinkette vor, so dass ein direkter Nachweis des Modells aussteht. Es ergeben sich aber einige Hinweise aus Arbeiten von Bykow,<sup>13</sup> Sandorfy<sup>14</sup> und Hoffmann,<sup>15</sup> wonach aus erweiterten Hückel-Rechnungen für Paraffine eine Ladungsverteilung hervorgeht, die an den terminalen C-Atomen der Kette auch geringfügig grösser ist als an den Internen.

Die einzigen bisher experimentell gesicherten Gesamtdipolmomente von Paraffinkohlenwasserstoffen wurden von Lide<sup>10,11</sup> durch Mikrowellenspektroskopie ermittelt:

TABELLE 2

	gemessen	berechnet <sup>7</sup>
Propan	$0.081 \pm 0.001 D$	$0.04 \pm 0.02 D$
i-Butan	$0.132 \pm 0.001 D$	$0.18 \pm 0.04 D$

Aus den experimentellen Gesamtmomenten lässt sich zwar tatsächlich jeweils ein Satz Bindungsvektoren errechnen, deren Richtung mit der im Modell angenommenen übereinstimmt,<sup>12</sup> nur ist das auch für die umgekehrte Annahme realisierbar.

Grundsätzlich gibt es jedoch über die Polarität der C—H-Bindung widersprüchliche Meinungen.<sup>16</sup> Die von theoretischer Seite schon relativ früh ausgeführten Berechnungen zur Bestimmung des C—H-Bindungsmoments in Paraffinkohlenwasserstoffen gehen aus von MO—LCAO-Modellen mit Slater- bzw. Hartree-Fock SCF-Basisfunktionen.

Da die Berechnung eines einzelnen Bindungsmomentes mit diesen delokalisierten SCF-MOs grundsätzlich nicht möglich ist, werden daraus zunächst nach verschiedenen Verfahren<sup>17, 19</sup> mit Hilfe unitärer Transformationen sog. lokalisierte Orbitale  $\phi_{i(loc)}$  erzeugt, die es gestatten, hauptsächlich die Dichteverteilung zwischen Paaren benachbarter Atome zu beschreiben. Mit ihrer Hilfe lässt sich dann nach  $\langle \phi_{i(loc)} / \vec{r} / \phi_{j(loc)} \rangle$  das Moment einer Bindung zwischen zwei Atomen errechnen.

Im Falle des C—H-Bindungsmomentes im Methan haben diese Verfahren allerdings zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen geführt. (Tabelle 3)

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind nur die Resultate von Hirschfelder und Hamilton Ergebnisse im Sinne des Modells, wobei auch hier die Wahl der quantenmechanischen Methoden willkürlich erfolgte, so dass im Ganzen gesehen die obigen Ergebnisse weder für noch gegen das Modell zu verwenden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird nun der Versuch unternommen, die eingangs erwähnten experimentellen Befunde der Nitrierung der Methylalkylhydrochinondiäther durch existierende modellartige Vorstellungen zu erklären. Es ist das Ziel dieser Arbeit, die geschilderten Effekte mit einem quantenchemischen Modell nachzuvollziehen. Zu diesem Zweck werden zunächst in Kürze—ohne Anspruch auf Vollständigkeit—einige wesentliche in der Literatur beschriebene Modelle der  $\sigma, \sigma$ - und  $\sigma, \pi$ -Wechselwirkung referiert.

TABELLE 3. MOMENT DER C—H BINDUNG IM METHAN

berechnet von:		$\mu_{\text{CH}}$ in D*	Literatur
Hirschfelder	(1937)	+0.3	18
Coulson	(1942)	-0.4	19
Hartmann	(1948)	-0.4	20
Hamilton	(1957)	+0.6	21
Oleari	(1963)	-0.6	22
Klessinger	(1965)	-1.86	23
Palke u.a.	(1966)	-1.85	24
Pitzer	(1967)	-1.87-2.022	25
Havemann u.a.	(1968)	-1.5-2.0	26

\* Das Vorzeichen + bedeutet, dass das Bindungsmoment von C nach H gerichtet ist, d.h. "H" trägt eine POSITIVE Partialladung.

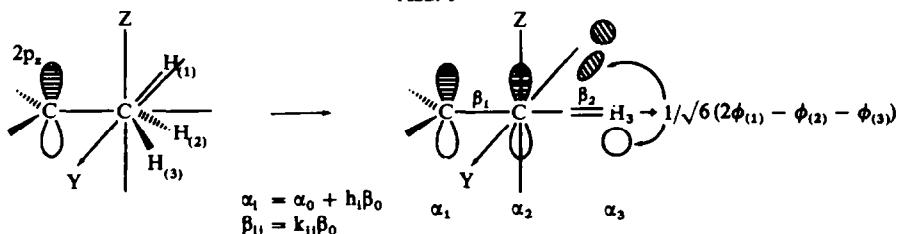
### B. Hyperkonjugation und induktiver Effekt

Die Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Befunde über den Einfluss von Alkylgruppen bei organisch-chemischen Reaktionen<sup>27-30</sup> wird allgemein als die Wirkung zweier Effekte diskutiert:

1. Des sog. Hyperkonjugationseffektes und
2. des induktiven Effektes.

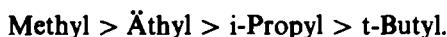
Neben der strittigen Frage der experimentellen Separierbarkeit dieser beiden Effekte einerseits und ihrer Trennung von Entropieeinflüssen andererseits sowie der unterschiedlichen Auffassung über ihre Gewichte für Grund- bzw. Anregungszustandsreaktionen, herrscht auch über die prinzipielle Frage Unsicherheit, inwieweit die Additivität dieser modellartigen Begriffe der mehr empirischen Denkweise des Chemikers entstammen und erst einer eingehenderen theoretischen Begründung bedürfen. In der ursprünglich von Mulliken *et al.*<sup>31-33</sup> gegebenen Modellbeschreibung des Hyperkonjugationseffektes der Methylgruppe ist deren konjugative Wechselwirkung mit einem  $\pi$ -Elektronensystem, z.B. Benzol oder Butadien, behandelt, die sich experimentell durch die bathochrome Verschiebung der Lichtabsorption dokumentiert.

ABB. 1



Mulliken begründet sein Modell mit dem Postulat, dass die drei 1s AO's der Wasserstoffatome (1), (2) und (3) zu Mehrzentrenhybriden zusammengefasst werden können, von denen eines bezüglich der Ebene des  $\pi$ -Systems die notwendige Antisymmetrie besitzt, so dass es mit den 2p<sub>z</sub> Funktionen überlappen kann.<sup>34</sup> (s. Abb. 1) Rechnerisch wird diesem Sachverhalt in der Hückel'schen Theorie durch geeignete Wahl der h<sub>i</sub> und k<sub>ij</sub> Parameter Rechnung getragen, mit denen die Hückel'schen  $\alpha_0$ - und  $\beta_0$ -Werte korrigiert werden, oder—anders ausgedrückt—dem postulierten "H<sub>3</sub>-Atom" und dem Methylkohlenstoff werden Coulombparameter  $\alpha_i$  und Resonanzparameter  $\beta_{ij}$  zugeordnet, wodurch die  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung simuliert wird.<sup>35, 31 (Seite 65)</sup>

Die daraus zu erwartende Reihenfolge der Alkylgruppen zur Konjugationsbereitschaft lautet wie folgt:<sup>35</sup>



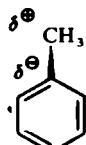
Diese Reihenfolge entspricht der von Baker und Nathan aufgestellten,<sup>36</sup> die die Autoren zuerst aus Befunden der Hydrolyse von p-Alkybenzhydrylhalogeniden konzipierten und die später von anderen bestätigt wurde.<sup>37, 38</sup> M. Dewar<sup>39</sup> hat in neuerer Zeit auf der Basis dieses Modells auch eine  $\sigma$ - $\sigma$ -Wechselwirkung benachbarter C—C Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen postuliert, wonach selbst in Paraffinen die  $\sigma$ -Elektronen von unterschiedlicher Energie sind.<sup>40</sup>

Alle sog. Einelektroneneigenschaften, wie Ionisierungsenergie, Lichtabsorption, Spinkopplungseffekte bei der kernmagnetischen Resonanz und ESR, die bei Paraffinen erfahrungsgemäss stark variieren, werden damit verständlich, ohne dass die Existenz der sog. additiven Beziehungen, wie Bildungswärme und Dipolmoment etc. dazu im Widerspruch stehen.

Während Zweifel darüber bestehen, inwieweit die Hyperkonjugation als Effekt höherer Ordnung bei chemischen Reaktionen im Grundzustand überhaupt einen wesentlichen Einfluss hat,<sup>41</sup> herrscht gewisse Einigkeit darüber, dass ihr Einfluss auf Anregungszustände sowie ionische bzw. radikalische Spezies grösser ist.<sup>42</sup>

Bedeutsamer für die Reaktivität des Grundzustandes scheint dagegen der sog. induktive Effekt von Alkylgruppen zu sein. Einem ursprünglichen Konzept von Wheland und Pauling<sup>43</sup> folgend, haben Mackor und Mitarb.<sup>44</sup> den reinen induktiven Effekt von Alkylgruppen im HMO-Modell durch die Korrektur des Coulombparameters am angrenzenden C-Atom im  $\pi$ -System simuliert, und zwar durch Annahme eines negativen h<sub>i</sub>-Wertes, entsprechend dem I-Effekt der Alkylgruppen, der sich aus dem Dipolmoment von Alkylbenzolen ergibt.<sup>45</sup> Dieses sog. "Induktive Modell" vernachlässigt jede Annahme einer Konjugation der Methylgruppe. Gemessen am Grad der Übereinstimmung mit experimentellen Befunden, z.B. dem Ionisationspotential, liefert dieses Modell im Vergleich bessere Ergebnisse als das rein konjugative.

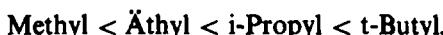
Eine in neuerer Zeit von Heilbronner<sup>35</sup> gegebene Formulierung des induktiven



Effektes von Alkylgruppen, die prinzipiell zu dem obigen Modell korrespondiert und sich eng an Formulierungen von Walsh<sup>46</sup> anschliesst, ist die folgende:

Die aufgrund des unterschiedlichen s-Gehaltes auftretende Elektronegativitätsdifferenz zwischen  $sp^3$ - und  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen führt zu einer polaren Bindung des Types ( $\sigma$  ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ), deren negatives Ende das elektronenaffinere Zentrum des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms ist. Die dadurch entstehende Ladungspolarisation verringert die effektive Kernladungszahl  $Z^{eff}$  dieses Zentrums, so dass das Coulombpotential für das  $\pi$ -Elektron dort zu positiveren Werten verschoben wird.

Dieses Elektron wird somit, in der Sprache des Chemikers, "leichter beweglich". Diese Deutung des induktiven Effektes lässt eine Zunahme in folgender Reihe erwarten:



wenn man gleichzeitig annimmt, dass durch die sterisch bedingte Aufweitung der Bindungswinkel der s-Charakter des  $sp^3$  Hybrids in der ( $sp^2$ - $sp^3$ )- $\sigma$ -Bindung abnimmt.

Diese Sequenz findet man auch in der Tatsache, dass in dieser Reihe zunehmende Stabilisierung positiver und Destabilisierung negativer Ladungen stattfindet, bestätigt.

Obwohl eine Wirkung des induktiven Effektes durch den Raum in vielen Fällen nicht ausgeschlossen werden kann—was experimentell ausserordentlich schwer zu differenzieren ist—is man heute der Meinung,<sup>47</sup> dass der Effekt sich im wesentlichen durch das  $\sigma$ -Gerüst fortpflanzt. Insofern ist es verständlich, dass die sog. partiellen Geschwindigkeitskonstanten für die meta-Substitution bei der elektrophilen Nitrierung, Chlorierung und Bromierung in der oben genannten Reihe zunehmen: Norman<sup>27</sup> (S. 78), P. B. D. De La Mare<sup>33</sup> (S. 128):

TABELLE 4. PARTIELLE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN "F"  
FÜR DIE NITRIERUNG VON ALKYLBENZOLEN<sup>48</sup>

	$f_m$	$f_o$	$f_p$
	1.3	49.7	60
	2.3	31.4	69.5
	2.4	14.8	71.6
	3.0	4.5	75.5

Aus den Tabellen 4 und 5 ist klar zu erkennen, dass der partielle Geschwindigkeitsfaktor für die *ortho*-Substitution, offenbar durch einen sterischen Einfluss, monoton abnimmt, während der  $f_m$  durch den induktiven Einfluss der Alkylgruppe, wenn auch geringfügig aber stetig zunimmt.

Durch all diese Ergebnisse dokumentiert sich die sog. "elektronendrückende" Eigenschaft von Alkylgruppen, die sich auch in den Taft'schen polaren Substituenten-

konstanten  $\sigma^+$  (Tabelle 6) sowohl nach Betrag, als auch nach Vorzeichen wieder-spiegelt:

TABELLE 5. PARTIELLE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN "F" FÜR DIE CHLORIERUNG VON ALKYLBENZOLEN<sup>33</sup>

	$f_m$
	5.0
	6.9

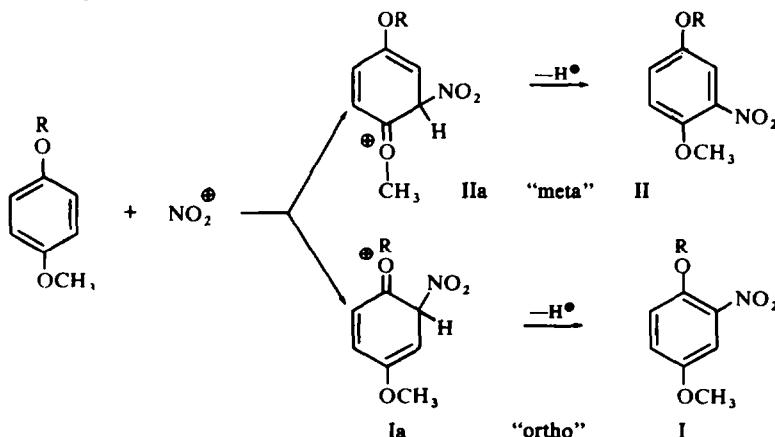
TABELLE 6. RELATIVE INDUKTIVE EFFEKTE VON ALKYLGRUPPEN<sup>49</sup>

	$\sigma^+ (R)$
Me	-0.49
Et	-0.59
i-Pr	-0.68
t-But	-0.79

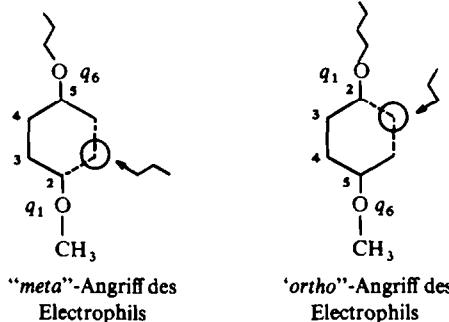
Diese  $\sigma^+$ -Skala der induktiven Effekte und die lineare Freie-Energiebeziehung als Produkt zweier Parameter:  $\sigma^+ \cdot \delta^+$  repräsentiert eine empirische aber quantitative Bestimmung des polaren Substituenteneinflusses auf Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte mit Hilfe der Taft-Ingold-Beziehung.

### C. Das verwendete Modell und Ergebnisse der Rechnung

Auf der Basis der gut bekannten Mechanismen aromatischer Substitutionsreaktionen<sup>50</sup> ist der Ketteneffekt bei der Nitrierung der Methylalkylhydrochinon-diäther wie folgt zu erklären:



Offenbar stabilisiert die Alkylgruppe  $R = C_nH_{2n+1}$  aufgrund ihrer proportional mit  $n$  wachsenden Polarisierbarkeit den Übergangszustand Ia\* der zu dem Isomeren I führt in stärkerem Maße als der Übergangszustand IIa durch die Methylgruppe stabilisiert wird. Mit anderen Worten, die Aktivierungsschwelle  $E_{ortho}$  für Ia sollte kleiner sein als  $E_{meta}$  für IIa. Dies lässt sich auf der Basis eines einfachen Störungsansatzes zeigen:



$q_1 - q_6$  sollen die  $\pi$ -Elektronendichten an den Zentren 1–6 sein. Die durch die Alkylgruppen verursachte Änderung des Coulombpotentials  $\alpha$  an den beiden Sauerstoffen ist dann:

$$\delta\alpha = \text{const.} (-\sigma),$$

wobei  $\sigma < 0$  die  $\sigma$ -Ladungsdichte an den Sauerstoffatomen darstellt und die Konstante (const.) von der effektiven Kernladungszahl abhängt.

Es ergibt sich dann für die Elektronenenergien  $E_{meta}$  und  $E_{ortho}$  der beiden aktivierten Komplexe:

$$E_{meta} = q_6(\alpha + \delta\alpha_{Kette}) + q_1(\alpha + \delta\alpha_{CH_3}) + \left. \begin{array}{l} \text{Terme, die für beide} \\ \text{Komplexe gleich sind} \end{array} \right\}$$

$$E_{ortho} = q_6(\alpha + \delta\alpha_{CH_3}) + q_1(\alpha + \delta\alpha_{Kette}) +$$

Der Unterschied in der Aktivierungshöhe für die beiden Isomeren Übergangszustände Ia und IIa ergibt sich somit zu:

$$(E_o - E_m) = q_6(\delta\alpha_{CH_3} - \delta\alpha_{Kette}) + q_1(\delta\alpha_{Kette} - \delta\alpha_{CH_3})$$

$$\Delta E_{om} = \Delta\Delta H^\ddagger = (\delta\alpha_{Kette} - \delta\alpha_{CH_3})(q_1 - q_6),$$

d.h. der Energieunterschied ist dem Produkt zweier Faktoren gleich. Nun ergibt die Hückelrechnung ohne Berücksichtigung der beiden Substituenten, dass

$$(q_1 - q_6) < 0$$

ist.

Wenn andererseits experimentell beobachtet wird, dass die Menge des *ortho*-Produktes mit Verlängerung bzw. Verzweigung der Kette ansteigt, so muss geschlossen werden, dass

$$E_o < E_m$$

d.h.

$$\Delta E_{om} < 0$$

ist.

\* Im Sinne des Hamond'schen Postulats wird im Folgenden angenommen, dass die  $\sigma$ -Komplexe Ia und IIa vernünftige Näherungen für die "davor" liegenden Übergangszustände sind.

Dies ist nur dann der Fall, wenn

$$(\delta\alpha_{\text{Kette}} - \delta\alpha_{\text{CH}_3}) > 0$$

oder

$$\delta\alpha_{\text{Kette}} > \delta\alpha_{\text{CH}_3}$$

ist.

Mit anderen Worten,  $\sigma_{\text{Kette}}$  ist stärker negativ als  $\sigma_{\text{CH}_3}$ , was einen stärkeren "Elektronendruck" der Kette gegenüber der Methylgruppe signalisiert.

Für die semiempirische Berechnung der bevorzugt in *ortho*-Stellung erfolgenden Nitrierung erschien uns zunächst die von Hoffmann<sup>15</sup> beschriebene EHT-Methode als geeignetes Modell.

Es wurden deshalb die Elektronendichten an den beiden Stellen nach dieser Methode bestimmt, wobei wir uns auf folgende ausgezeichneten Konformationen A (Abb. 2) und B (Abb. 3) des Methyl-Äthylhydrochinonäthers beschränkt haben:

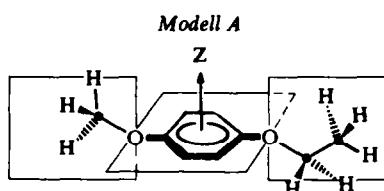


ABB. 2

Die Kohlenstoffatome der Methyl- bzw. Äthylgruppe liegen beim Modell A in der zur Ringebene senkrechten Ebene. Alle Wasserstoffatome stehen zueinander auf Lücke. In dieser Konformation sollte besonders der induktive Effekt der Äthylgruppe zum Ausdruck kommen, da die Überlappung der  $p_z$ -Funktion des aromatischen Systems mit den "p'-artigen" der Äthylgruppe wegen der nicht ebenen Anordnung sehr gering ist.

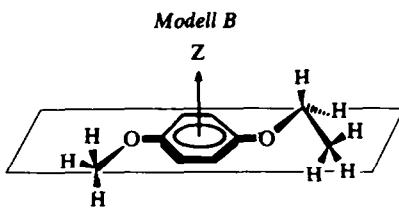


ABB. 3

Die Kohlenstoffatome liegen bei dem Modell B in der Ringebene. Die Wasserstoffatome sind wieder auf Lücke.

Hier ist die oben erwähnte Überlappung sehr viel grösser und die oberhalb und unterhalb der gemeinsamen Ebene liegenden H-Atome können sich mit:

$$p'_z = 1s_{(\text{oben})} - 1s_{(\text{unten})}$$

am  $\pi$ -Elektronensystem beteiligen.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

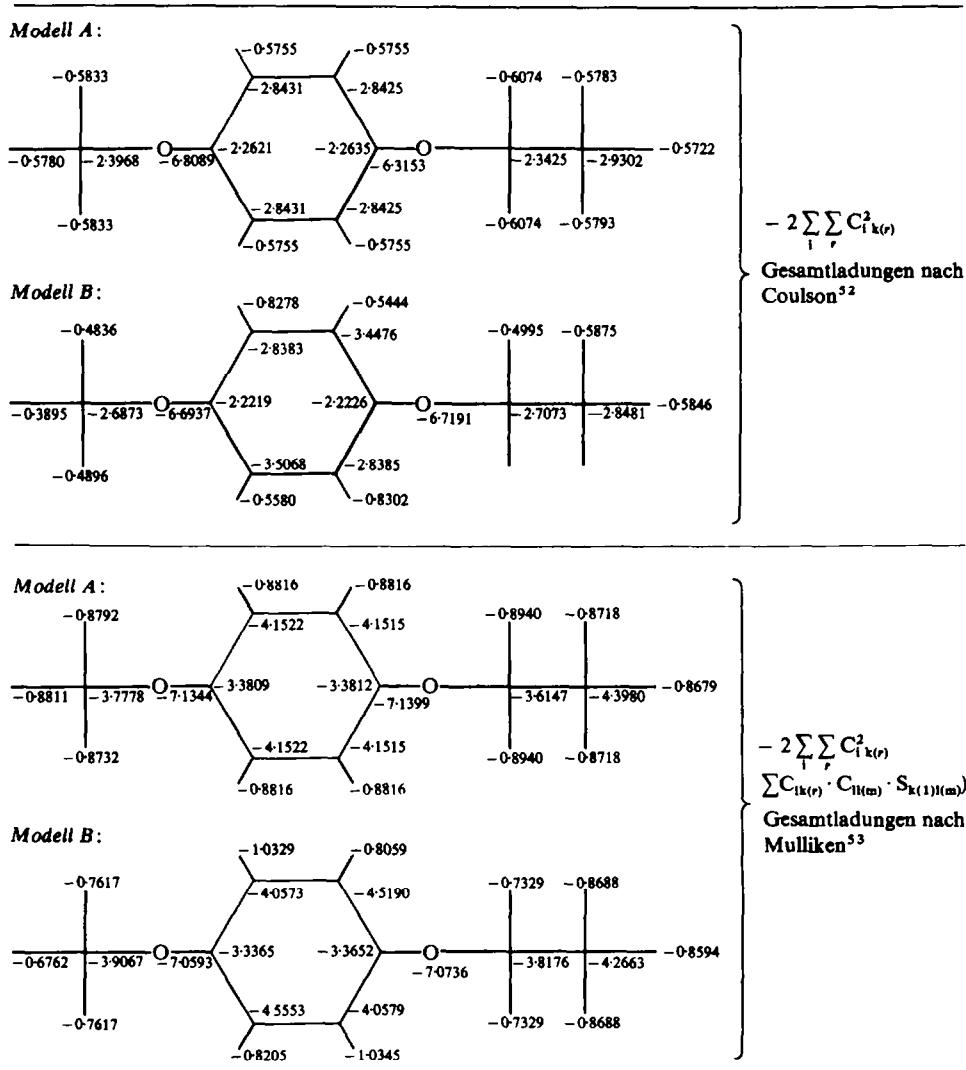
Die empirischen Werte für die Coulombintegrale sind der Arbeit von Skinner und Pritchard<sup>51</sup> entnommen.

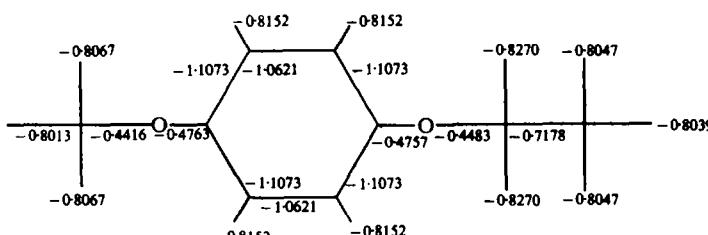
Die Rechnungen für das Modell A zeigen, dass die Elektronendichte in der *ortho*-Position etwas kleiner ist als in der *meta*-Position, was den experimentellen Befunden offenbar widerspricht.

Die Elektronenverteilungen im Ring werden von den beiden verschiedenen Gruppen nur geringfügig beeinflusst. Die Bindungsverhältnisse im Ring sind nahezu gleichartig.

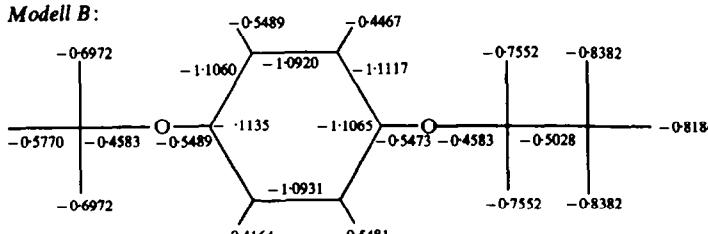
Die Erklärung dieser Abschirmung des Ringes liegt sehr wahrscheinlich in den stark negativen Coulombpotentialen der beiden Sauerstoffatome, die offenbar als

TABELLE 7. ERGEBNISSE DER EHT-RECHNUNG



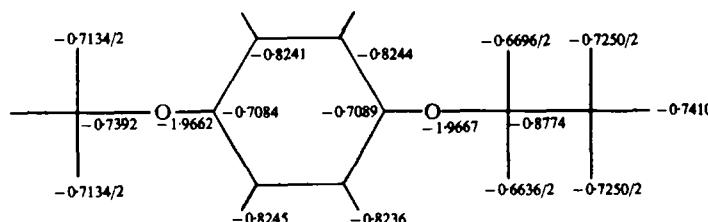


Modell B:



Die sog. Bindungselektronendichten der Überlappungsbesetzungen nach Mulliken<sup>53</sup>

$$- 4 \sum_i \sum_r \sum_m C_{ik(r)} \cdot C_{il(m)} \cdot S_{k(r)l(m)}$$



Die Abbildung zeigt die Werte für:

$$\begin{aligned} \pi\text{-MO's} & - 2 \sum_i C_{ip}^2 \text{ bzw. } - 2 \sum_i C_{ip}^2 \\ \text{Von den Ladungen in den H}_2\text{-} & \text{antibindenden Orbitalen ist die} \\ \text{Hälfte am oberen, die andere Hälfte} & \text{am unteren H-Atom lokalisiert.} \end{aligned}$$

“Elektronenfallen” wirken und verhindern, dass Ladung aus der Methyl- bzw. Äthylgruppe in den Ring gelangt.

Bei dem Modell B fällt auf, dass durch die Konformationsänderung die Elektronenverteilung im Ring stark geändert wird. Im Mittel ist aber auch hier die Elektronendichte in der *meta*-Stellung etwas grösser als in der *ortho*-Stellung, wiederum entgegen der experimentellen Erfahrung.

Somit gibt die EHT-Methode in diesem Falle weder den induktiven Effekt noch den Hyperkonjugationseffekt wieder, denn auch unter Berücksichtigung der Hybridorbitale der Wasserstoffatome im Modell B ergibt sich nicht der erwartete Unterschied der *ortho*- und *meta*-Elektronendichte.

In den beiden Ergebnissen tritt eine Schwäche der EHT deutlich hervor, nämlich die Verwendung konstanter Coulombpotentiale für alle gleichartigen Atome.

Die Anhäufung von elektrischer Ladung an einem Atom führt zweifellos, wie in Abschnitt B erwähnt, zu einer Verschiebung des Potentials an dieser Stelle zu positiveren Werten und umgekehrt. Der induktive Effekt wird daher durch das EHT-Modell aus den obengenannten Gründen nicht richtig wiedergegeben.

Es wurde daher versucht, dieser Tatsache durch Verwendung variabler Coulombintegrale Rechnung zu tragen.

Mit Hilfe der Methode von Del Re<sup>54</sup> wurden zunächst die  $\sigma$ -Ladungen ( $q_i$ ) an den einzelnen Atomen  $i$  bestimmt und dann mit der Beziehung:

$$H_{ii}(X, 2p_2) = I_i(X, 2p_2) - q_{(i)} \langle 2p_{zi} \left( \frac{1}{r} \right) 2p_{zi} \rangle$$

$I_i$  = Ionisationspotential des Atoms  $i$

die  $2p_z$ -Coulombpotentiale des aromatischen Systems (einschliesslich der beiden Sauerstoffatome) variiert.

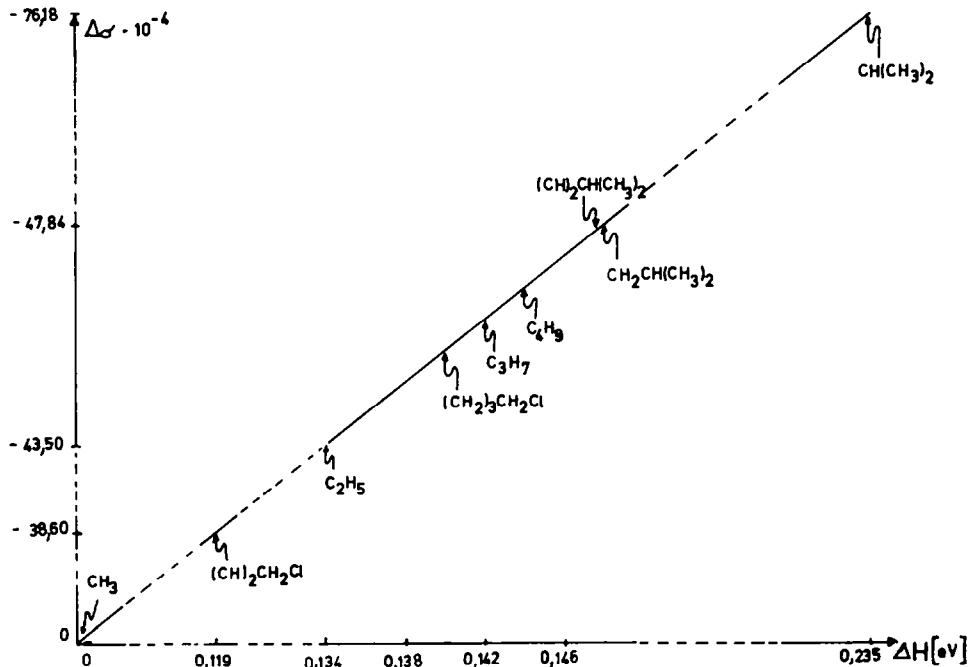


ABB. 4

Die  $\sigma$ -Ladungen der C-Atome in *meta*- bzw. *ortho*-Stellung zur Alkoxygruppe unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, während die Unterschiede an den beiden Sauerstoffatomen deutlich hervortreten. In der Abbildung 4 ist die Differenz der  $\sigma$ -Ladungen an den beiden Sauerstoffatomen:

$$\Delta\sigma = q_\sigma(\text{Alkoxy}) - q_\sigma(\text{Methoxy})$$

gegen die Differenz der nach der obigen Formel berechneten Coulombpotentiale aufgetragen.

Man sieht deutlich, wie bei Verlängerung der Alkylkette die  $\sigma$ -Elektronendichte am Alkoxsauerstoff ansteigt.

Der Sprung ist am grössten beim Übergang von  $n = 1$  zu  $n = 2$  und wird bis  $n = 4$  immer geringer, was durch die Erfahrung bestätigt wird.

Bei Gegenwart eines terminalen sec. bzw. tert. C-Atoms ist die Änderung der  $\sigma$ -Dichte am Alkoxsauerstoff besonders gross. Umgekehrt bewirkt ein terminales

Cl-Atom eine drastische Verringerung der  $\sigma$ -Dichte an diesem Sauerstoff gegenüber einer chlorfreien Kette gleicher Länge.

Auch hier werden jetzt die experimentellen Befunde richtig wiedergegeben. (Tab. 8)

TABELLE 8

R	$\Delta\pi$	$\Delta\Delta H^+ \text{ (kcal)}$ ber.	$\Delta\Delta G^+ \text{ (kcal)}$ ex.
CH <sub>3</sub>	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.01504	-1.087	-0.257
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.01600	-1.111	-0.302
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.01603	-1.117	-0.320
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01603	-1.110	-0.330
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01675	-1.139	-0.475
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02641	-1.757	-0.583
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.01344	-0.989	-0.029
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.01572	-1.083	-0.170

Mit den variierten Coulombpotentialen wurden weiterhin nach dem Schema der EHT die  $\pi$ -Elektronendichten des aromatischen Systems bestimmt. In der Spalte 2 der Tabelle 8 sind die Differenzen:

$$\Delta\pi = q_\pi(\text{meta}) - q_\pi(\text{ortho})$$

für die verschiedenen Alkylsubstituenten R aufgeführt. Um die Aktivierungsenthalpien für die Nitrierung in *ortho*- bzw. *meta*-Stellung zu erhalten, wurden zunächst wieder die  $\sigma$ -Ladungen an den einzelnen Atomen der beiden  $\delta$ -Komplexe Ia und IIa bestimmt. Dann wurden die Coulombpotentiale und schliesslich die Gesamtenergie der beiden verschiedenen aromatischen Systeme (ausschliesslich des C-Atoms in *meta*- bzw. in *ortho*-Stellung) berechnet. In der Spalte 3 der Tabelle 8 sind die so erhaltenen Unterschiede der Aktivierungsenthalpien:

$\Delta\Delta H^\ddagger$  = Energie des aktiv. Orthokomplexes – Energie des aktiv. Metakomplexes angeführt. Diesen Werten sind in der Spalte 4 die gemessenen freien Energiedifferenzen der Tabelle 1 gegenübergestellt, die nach:

$$\Delta\Delta G^\ddagger = -RT \ln (\text{ortho/meta-Verhältnis})$$

errechnet wurden. Sie sind von gleicher Grössenordnung und zeigen denselben Gang.

Es ist daraus weiterhin zu ersehen, dass die Aktivierungsentropiedifferenz  $\Delta\Delta S^\ddagger$  kaum ins Gewicht fallen kann, sondern dass die leichtere Nitrierung in *ortho*-Stellung die Wirkung hauptsächlich induktiver Effekte der Alkylkette zu sein scheint.

Es lassen sich weiterhin auf der Basis dieses Modells Voraussagungen machen über Substituenten, für die noch keine Messergebnisse vorliegen (s. Tabelle 9).

Bei den verzweigten Alkylsubstituenten ist  $\Delta\pi$  besonders gross und bei einem terminalen tert. C-Atom grösser als bei einem sekundären C-Atom. Mit zunehmender Entfernung der Verzweigungsstelle vom Alkylsauerstoff nähert sich die Differenz  $\Delta\pi$  von oben der des entsprechenden n-Alkylsubstituenten.

TABELLE 9

R	$\Delta\pi$	$\Delta\Delta H^+$ (kcal) ber.	$\Delta\Delta G^+$ (kcal) ex.
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01603	-1.11743	—
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.03543	-2.25929	—
CH <sub>2</sub> . C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.01719	-1.22115	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.01619	-1.12527	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> . C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.01603	-1.11743	—
CH <sub>2</sub> Cl	-0.09810	+11.29231	—
CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> Cl	-0.00400	+0.22957	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> Cl	0.01344	-0.98882	-0.02910*
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> . CH <sub>2</sub> Cl	0.01572	-1.08286	-0.17000*
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> . CH <sub>2</sub> Cl	0.01600	-1.10314	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> . CH <sub>2</sub> Cl	0.01603	-1.11743	—

\* siehe Tabelle 8

Bei einem terminalen Chloratom am ersten C-Atom nach dem Alkylsauerstoff müsste die Menge des *meta*-Produktes die des *ortho*-Produktes stark überwiegen.

Bei  $n = 3$  dreht sich dann das Vorzeichen wieder um und das *ortho/meta*-Verhältnis erreicht bei  $n = 6$  von unten den Wert des entsprechenden *n*-Alkylsubstituenten.

Aus der Übereinstimmung des beschriebenen Modells mit den experimentellen Befunden ist der Schluss berechtigt, dass der bei der Nitrierung von Methyl-alkyl-hydrochinondiäthern zu beobachtende Alkylgruppeneffekt im wesentlichen induktiver Art zu sein scheint.

*Danksagung*—Die Rechnungen wurden auf dem IBM 7090 Computer des Rhinisch-Westfälischen Instituts für Instrumentelle Mathematik ausgeführt. Für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> " F. Korte, Shell-Grundlagenforschung, Schloss Birlinghoven, Bimonthly Summary, November (1963);
- <sup>b</sup> H. Höver, H. Mergard and F. Korte, *Liebigs Ann.* **685**, 89 (1965);
- <sup>c</sup> F. Korte and H. Höver, *Tetrahedron* **21**, 1287 (1965);
- <sup>d</sup> F. Korte, W. Klein and E. D. Schmid, *Tetrahedron Suppl.* **8**, Part I, 93 (1966);
- <sup>e</sup> H. Mergard and F. Korte, *Monatsh. d. Chemie* **98**, 763 (1967);
- <sup>f</sup> F. Korte, H. Schumacher, M. Haag and R. Adatia, *Angew. Chem.* **79**, 999 (1967);
- <sup>g</sup> F. Korte, H. Schumacher, W. Klein and G. Daffertshofer, *Tetrahedron* **24**, 5601 (1968).
- <sup>2</sup> <sup>a</sup> Th. R. Lea and R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 411 (1926);
- <sup>b</sup> J. Allan, A. E. Oxford, R. Robinson and J. Ch. Smith, *Ibid.* 401 (1926);
- <sup>c</sup> R. Robinson, *J. Indian Chem. Soc.* **38**, 445 (1961);
- <sup>d</sup> J. Ch. Smith, *J. Chem. Soc.* 1148 (1936);
- <sup>e</sup> Sir R. Robinson, *Ibid.* 1288 (1947).
- <sup>3</sup> H. Wamhoff, G. Höffer, H. Lander und F. Korte, *Liebigs Ann.* **722**, 12 (1969).
- <sup>4</sup> H. Wamhoff, E. Jordan und F. Korte, unveröffentlicht.
- <sup>5</sup> R. Adatia, Diplomarbeit (F. Korte), Bonn (1967); W. Pomrenke, Staatsexamensarbeit (F. Korte), Bonn (1968).
- <sup>6</sup> L. Pauling, *J. Am. chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
- <sup>7</sup> R. C. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **35**, 755 (1961).
- <sup>8</sup> R. C. Ferreira, *Ibid.* **63**, 745 (1959).

- <sup>9</sup> H. O. Pritchard and H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
- <sup>10</sup> D. R. Lide and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **29**, 914 (1958).
- <sup>11</sup> D. R. Lide, *Ibid.* **33**, 1514 (1960).
- <sup>12</sup> Privatmitteilung von C. K. Ingold an F. Korte.
- <sup>13</sup> G. W. Bykow, *J. Pract. Chem.* (4) **16**, 83; *Ibid.* (4) **23**, 197 (1964).
- <sup>14</sup> C. Sandorfy, *Canad. J. Chem.* **33**, 1337 (1955).
- <sup>15</sup> R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- <sup>16</sup> <sup>a</sup> H. Glazer and H. Reiss, *Ibid.* **23**, 937 (1955);  
<sup>b</sup> C. P. Smyth, *Ibid.* **41**, 209 (1937).  
<sup>c</sup> W. L. G. Gent, *Quart. Rev.* **2**, 383 (1948).
- <sup>17</sup> z.B.: <sup>a</sup> V. Magnasso and A. Perico, *J. Chem. Phys.* **47**, 971 (1967);  
<sup>b</sup> D. Peters, *J. Chem. Soc.* 2003 (1963).
- <sup>18</sup> C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.* **41**, 209 (1937).
- <sup>19</sup> C. A. Coulson, *Trans. Farad. Soc.* **38**, 433 (1942).
- <sup>20</sup> H. Hartmann, *Z. f. Naturforsch.* **3**, 47 (1948).
- <sup>21</sup> W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **26**, 345 (1957).
- <sup>22</sup> L. Oleari, *Gazz. Chim. Ital.* **171** (1963).
- <sup>23</sup> M. Klessinger and R. McWeeny, *J. Chem. Phys.* **42**, 3343 (1965).
- <sup>24</sup> W. E. Palke and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2384 (1966).
- <sup>25</sup> R. M. Pitzer and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **46**, 4871 (1967).
- <sup>26</sup> E. Gey, U. Havemann and L. Zülicke, *Theor. Chim. Acta* **12**, 313 (1968).
- <sup>27</sup> *Reaction Mechanism in Organic Chemistry* (Edited by C. Eaborn and E. D. Hughes) Monograph 3.  
*Electrophilic Substitution in Benzoid Compounds* (Edited by R. O. C. Norman, R. Taylor) Elsevier, Amsterdam (1965).
- <sup>28</sup> A. Staab, *Theoretische Organische Chemie* Seite 19, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse, (1962).
- <sup>29</sup> G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*. Wiley, New York (1955).
- <sup>30</sup> C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Ithaka, New York (1953).
- <sup>31</sup> R. S. Mulliken, C. A. Rieke and W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 41 (1941).
- <sup>32</sup> J. W. Baker, *Hyperkonjugation*. Oxford University Press, London (1952).
- <sup>33</sup> *Conference on Hyperkonjugation*. Bloomington, Indiana (1958), Pergamon Press, London (1959).
- <sup>34</sup> E. Heilbronner and H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung* S. 275. Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse (1968).
- <sup>35</sup> E. Heilbronner, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2 289 (1963).
- <sup>36</sup> J. W. Baker and W. S. Nathan, *J. Chemie. Soc.* 1844 (1935).
- <sup>37</sup> E. D. Hughes, C. K. Ingold and N. A. Taner, *Ibid.* (1940).
- <sup>38</sup> E. Berliner, M. C. Becketts, E. A. Blommers and B. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4940 (1952).
- <sup>39</sup> M. Dewar, *Chem. Eng. News* **86** (1965).
- <sup>40</sup> siehe auch 19
- <sup>41</sup> siehe 34, Seite 277; M. J. S. Dewar and H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959).
- <sup>42</sup> Streiwieser, *Molecular Orbital Theorie* S. 134. Wiley, New York (1968).
- <sup>43</sup> G. W. Wheland and L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2086 (1935).
- <sup>44</sup> E. L. Mackor, G. Dallinga, J. H. Kruizinga and A. Hofstra, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 836 (1956); E. L. Mackor, G. Dallinga and J. H. van der Waals, *Trans. Farad. Soc.* **54**, 186 (1958).
- <sup>45</sup> siehe 31.
- <sup>46</sup> A. D. Walsh, *Trans. Farad. Soc.* **43**, 60 (1947); A. D. Walsh, *Discuss. Farad. Soc.* **2**, 191 (1947).
- <sup>47</sup> siehe 33, S. 149. E. Berliner, dort weitere Literatur.
- <sup>48</sup> J. R. Knowles, R. O. C. Norman and G. L. Kadda, *J. Chem. Soc.* 4885 (1960).
- <sup>49</sup> R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3120 (1952); *Ibid.* **75**, 4231 (1953).
- <sup>50</sup> A. A. Frost and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism* (2nd Edition) S. 351 ff. Wiley, New York (1962).
- <sup>51</sup> H. A. Skinner and H. O. Pritchard, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 1254 (1953).
- <sup>52</sup> B. H. Chirgwin and C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. a* **191**, 39 (1947).
- <sup>53</sup> R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- <sup>54</sup> G. Del Re, *J. Chem. Soc.* 4031 (1958).