

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

F. G. FISCHER
WÜRZBURG

H. W. KOHLSCHÜTTER
DARMSTADT

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

SCHRIFTFLEITUNG:

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

1. BAND, 4. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 67 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER - VERLAG
1950

Fortschr.
chem. Forsch.

Preis DM 14.60

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, von denen je vier zu einem Band von etwa 50 Bogen vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Anschriften:

Prof. Dr. F. G. Fischer, (13a) Würzburg, Röntgenring 11 (Organische Chemie und Biochemie).

Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, (16) Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der T. H. (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, (17a) Heidelberg, Plöck 55 (Physikalische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupff, (17a) Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

Heidelberg

Neuenheimer Landstraße 24

Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2

Jebensstraße 1

Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretungen des Verlages im Ausland:

Schweiz Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel

Frankreich Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris (V^e)

England, USA. und

übriges Ausland Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London, W. C. 2

1. Band

Inhaltsverzeichnis.

4. (Schluß-) Heft

Seite

PETERS, CLEMENS, Röntgenographische Fourier-Synthese der chemischen Bindung.

Mit 30 Textabbildungen 613

BRIEGLEB, GÜNTHER, Wirkungsradien von Atomen in Molekülen. (Atomkalotten

und Molekülmodelle.) Mit 37 Textabbildungen 642

HENECKA, HANS, Esterkondensationen 685

Namenverzeichnis zum 1. Band 725

Sachverzeichnis zum 1. Band 742

Röntgenographische Fourier-Synthese der chemischen Bindung.

Von

CLEMENS PETERS.

Mit 30 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Allgemeines	613
II. Methode der Messung und Rechnung	615
III. Die heteropolare oder Ionenbindung	618
IV. Die homöopolare oder Atombindung	620
V. Übergänge zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung	622
1. Magnesiumoxyd	622
2. Quarz	626
VI. Die metallische Bindung	629
1. Magnesium	630
2. Aluminium	633
VII. VAN DER WAALSSche Bindung und Restvalenzen	633
VIII. Die Wasserstoffbindung	637
Literatur	640

I. Allgemeines.

Treten zwei oder mehrere Atome miteinander in Wechselwirkung, so bewirkt dieser Bindungsvorgang im allgemeinen eine Änderung im Bau der sich bindenden Atome. Bei jeglicher stofflichen Umwandlung tritt eine Veränderung in der Elektronenstruktur der Atome ein, die auch mit beträchtlicher Energieentwicklung verbunden sein kann. Bei diesem Problem handelt es sich um eine wesentliche Frage der „Atomchemie“ (22), nämlich um die Frage nach Wesen und Art der chemischen Bindung in den verschiedenen Stoffen mit verschiedener Bindungsart. Man hat zwar für alle Bindungsarten begründete Vorstellungen (26), (27), (29) über die Änderungen, die in den Atomen beim Eingehen einer chemischen Bindung stattfinden, doch liegen quantitative Kenntnisse bisher nur in wenigen einfachen Idealfällen vor. Diese Änderungen können ganz verschiedener Natur sein:

1. Es können ein oder mehrere Elektronen von einem Atom völlig in die Hülle des anderen Atoms übergehen, wodurch die Atome zu Ionen von entgegengesetzter Ladung werden. Die chemische Bindung kommt in diesem Falle zustande durch elektrostatische Kräfte zwischen den Ionen. Dieser Bindungstyp liegt vor bei allen Salzen. Er wird als heteropolare oder Ionenbindung bezeichnet.

2. Bei der Wechselwirkung zweier Atome aufeinander kann jedes der beiden Atome ein oder mehrere Elektronen als sog. Bindungselektronen zur Verfügung stellen, die auf Grund von Austauschkräften die chemische Bindung bewirken. Dieser Fall ist von dem erstgenannten grundsätzlich verschieden, denn hier treten keine anziehenden elektrostatischen Kräfte auf, sondern die Bindung kommt dadurch zustande, daß den beiden verbundenen Atomen eine gewisse Zahl von Elektronen gemeinsam angehört. Diese Elektronen werden sich bevorzugt in der Nähe der Verbindungslinie der Kernschwerpunkte der beiden Atome aufhalten. Die Bindungsart bezeichnet man als homöopolare Bindung. Ihr Prototyp ist beispielsweise die C—C-Bindung in organischen Molekülen. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß es Übergänge zwischen diesen beiden Typen gibt.

3. Ferner kann auch jedes Atom eine bestimmte Zahl von Elektronen abgeben, ohne daß dabei ein Übergang von einer Atomart auf die andere oder eine chemische Bindung durch „lokalisierte“ Austausch-elektronen stattfindet. Solche Verhältnisse liegen in den Metallen vor, bei denen man bekanntlich annimmt, daß die Atomrümpfe, also die Ionen, in ein Kontinuum von Elektronen, das sog. Elektronengas, eingelagert sind. Diese Bindungsart bezeichnet man deshalb als metallische Bindung.

4. Schließlich entsteht noch eine schwache Bindung durch jene Kräfte, die z. B. organische Moleküle oder auch Einzelatome, wie bei festen Edelgasen, im Krystallverband zusammenhalten. Die Wechselwirkung der Moleküle bzw. Atome erfolgt hier durch die schwächeren, mit der Entfernung abklingenden Dispersionswirkungen, die durch die gegenseitige Influenzierung der vorübergehend entstehenden elektrischen Dipolmomente der Atome zustande kommen.

Diese Anschauung vom Wesen der chemischen Bindung läßt die Folgerung zu, daß die verschiedenen Bindungsarten unterscheidbar sein sollten durch die Verschiedenheit der Elektronenanordnung.

Ein Mittel, die räumliche Verteilung der Elektronen in einem festen, krystallisierten Körper festzustellen, ist die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Elektronen. Bekanntlich ist die Ursache des Beugungsvorgangs nicht Wechselwirkung zwischen Atomkernen und Röntgenwellen (diese sind minimal), sondern zwischen Röntgenwellen und Elektronenhülle (16), (18). Daß man hieraus auf die Lage der Atomkerne schließen kann, ist dem Umstande zu verdanken, daß die Elektronenhülle, welche die Atome umgibt, infolge der allseitigen Umhüllung der Kerne im Krystallgitter zentrosymmetrisch gebaut ist. Die verfeinerte Intensitätsbetrachtung in Verbindung mit einer FOURIER-synthetischen Rechnung (1), (3) erlaubt die Feststellung

der Schwerpunktslagen der Kerne und bietet weiterhin eine Möglichkeit, die Elektronendichte nicht nur in Kernnähe, sondern im gesamten zwischen den Kernen befindlichen Raum zu beschreiben.

II. Methode der Messung und Rechnung (6).

Um die Feinheiten der Elektronendichteverteilung im Krystall mittels einer solchen FOURIER-Synthese festzulegen, ist es erforderlich, das integrale Reflexionsvermögen für die Röntgenstrahlung an möglichst vielen Gitterebenen mit möglichst großer Genauigkeit und Empfindlichkeit quantitativ und absolut — d. h. bezogen auf die Primärintensität — zu messen. Hinreichende Genauigkeit und Empfindlichkeit erreicht man durch die Intensitätsmessung (30) mit einer Ionisationskammer und Selbstregistrierung oder durch Elektronenzählrohr. Das einfallende Röntgenbündel muß durch Reflexion an einer Krystallfläche monochromatisiert sein. Aus den gemessenen integralen Intensitäten werden die Amplituden der abgelenkten Wellen, die sog. F -Werte, errechnet. Die Einführung dieses Atomformfaktors F [nach HARTREE (28)] trägt der Struktur der Elektronenhüllen Rechnung (24). Er ist, für den Grenzfall $\vartheta = 0$, der Zahl der Elektronen des Atoms proportional. Bei endlicher Größe von ϑ ist er eine Funktion des Beugungswinkels. Dann kommen die Phasendifferenzen in der abgelenkten Intensität zur Geltung, welche ihre Ursache darin haben, daß die in einem Atom streuenden Elektronen sich nicht am gleichen Ort befinden. Solange ϑ klein bleibt, bleibt auch die Phasendifferenz klein. Wird der Ablenkungswinkel größer, so wirken nicht mehr alle Elektronen zusammen, sondern heben sich infolge der Phasendifferenzen in ihren Wirkungen teilweise auf, so daß das Streuvermögen abnimmt. Dieser Abfall wird um so steiler, je ausgedehnter die Hülle des Atoms ist.

F hängt nun mit der abgelenkten Intensität J je nach den speziellen experimentellen Bedingungen wie folgt zusammen (28):

a) Reflexe an Krystalloberflächen (BRAGG-Methode):

$$F = V \left(J \cdot 4\mu \cdot \frac{m^2 c^2}{e^4 \lambda^3} \cdot \frac{\sin 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\vartheta} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

b) Durchgangsreflexe an einer planparallelen Platte:

$$F = V \left(J \cdot \frac{2 m^2 c^4}{e^4 \lambda^3} \cdot \frac{1}{t_0 \sec \vartheta \cdot e^{-\mu t_0 \cdot \sec \vartheta}} \cdot \frac{\sin 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\vartheta} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

c) Reflexion an einem zylinderförmigen Krystall:

$$F = V \left(J \cdot \frac{2 m^2 c^4}{e^4 \lambda^3} \cdot \frac{1}{h_r 2\pi \cdot A_{(\mu, r, \vartheta)}} \cdot \frac{\sin 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\vartheta} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

d) Ein kleiner Krystall wird vom Primärstrahl völlig umspült (Bade-Methode):

$$F = V \left(J \cdot \frac{2 m^2 c^4}{e^4 \lambda^3} \cdot \frac{1}{U \cdot A} \cdot \frac{\sin 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\vartheta} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

e) Ebene Platte aus Krystallpulver in BRAGGScher Anordnung (Einfallswinkel des Strahls = Austrittswinkel):

$$F = V \left(J \cdot \frac{64 \pi m^2 c^4 \mu R}{e^4 \lambda^3 l} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

J reflektierte Intensität,

V Volumen des Moleküls,

μ Absorptionskoeffizient,

θ Reflexionswinkel,

λ Wellenlänge,

t_0 Plattendicke,

r Radius des Krystallzylinders,

h Höhe des Krystallzylinders,

U Volumen des gebadeten Krystalls,

$A_{(\mu, r, \theta)}$ Absorptionsfaktor des Krystallzylinders (tabuliert in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Krystallstrukturen“),

A für den gebadeten Krystall numerisch bestimmter Absorptionsfaktor,

l Höhe des Ionisationskammerspaltes,

R Radius des DEBYE-Kegelschnittes,

p Zähligkeit der Krystallfläche,

$e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ el. stat. E.,

$m = 9,108 \cdot 10^{-28}$ g,

$c = 2,9977 \cdot 10^{10}$ cm/sec.

Der Wert für die abgebeugte Intensität J ist vor dem Eingehen in eine der beschriebenen Gleichungen auf die „sekundäre Extinktion“ zu korrigieren, deren Einfluß auf dem Zusammenwirken inkohärenter Krystallbereiche beruht. Dieser Extinktionskoeffizient, für dessen Ermittlung auf die Originalarbeiten verwiesen sei, trägt der jeweiligen Abweichung eines Krystalls vom Zustand des Idealkrystalls zum Mosaikkristall hin Rechnung (4), (23).

Die Elektronendichte ρ am Raumpunkte x, y, z ist beschrieben durch die FOURIER-Summe

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi (xh + yk + zl).$$

In manchen Fällen kann man auf die dreidimensionale Vermessung und Rechnung verzichten und eine zweidimensionale Flächenprojektion der Elektronendichte durchführen, wenn in Richtung dieser Projektion die interessierenden Atome oder Atomgruppen sich gegenseitig nicht überlappen. Zu messen sind dann die Reflexe der Gitterebenen, die in einem Zonenverbande liegen.

$$\rho(x, y, 0) = \frac{1}{a^2} \sum_h \sum_k F_{hk0} \cos 2\pi (xh + yk).$$

Eine prinzipielle Schwierigkeit der FOURIER-Synthese besteht darin, daß die Röntgenmessungen nur die Amplitude der Streuwellen liefern und nicht die Phasenbeziehungen (24). Das heißt, man weiß nicht, an welchen Stellen im Gitter die FOURIER-Terme positive oder negative Beiträge liefern. Zwei Massenverteilungen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß jede FOURIER-Welle um eine beliebige Strecke parallel verschoben wird, ergeben gleiche Röntgenintensitäten. Solange es sich

bei der Synthese nur um die Festlegung der Atomschwerpunkte im Gitter handelt, kann man die Vorzeichen durch ein Näherungsverfahren gewinnen, indem man von einer ungefähr richtigen Struktur ausgeht. Für das vorliegende Problem, gerade die Änderungen der Atomform infolge der chemischen Bindung zu suchen, ist dies nicht angängig. Jedoch kann die Symmetrie der Gitter Aussagen über die Phasen der Wellen machen, nämlich immer dann, wenn zwei entgegengesetzte Richtungen gleichwertig sind. Das ist der Fall

1. für alle Richtungen des Raumes beim Vorhandensein eines Symmetriezentrums,
2. für alle Richtungen einer Ebene, wenn senkrecht zu dieser Ebene zweizählige Achsen vorliegen,
3. für eine einzelne Richtung, wenn senkrecht zu dieser eine Spiegel- oder Drehspiegelebene vorliegt.

Wellen, deren Normale in solche Richtungen fallen, müssen an dem Orte solcher Symmetrieelemente reine \cos -Wellen sein mit der Phase π oder 0. Die Unbestimmtheit der Phase geht also über in eine Zweideutigkeit des Vorzeichens. Nun ist die Umkehrung eines Wellenvorzeichens im Gegensatz zu einer kleinen Phasenverschiebung ein grober Eingriff in die Synthese, durch den die Glätte des Untergrundes im Elektronendichte-Diagramm stark gestört wird. Somit kann man durch Probieren unschwer das richtige Vorzeichen finden. Es ist daher möglich, die richtigen Vorzeichen zu wählen für alle Wellen in Krystallen mit Symmetriezentrum; für Wellen einer Zone in Krystallen mit geradzähligen Drehachsen und für Wellen einer Richtung in Krystallen mit Spiegelebenen und Drehspiegelebenen.

Prinzipiell müssen die Intensitäten der Reflexe bis zu so großen $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ hinaus verfolgt werden, daß die F -Werte der schwächsten der gemessenen Intensitäten kleiner sind als die Genauigkeitsgrenze. Dann würden alle FOURIER-Terme erfaßt sein, und die FOURIER-Reihe würde gleichmäßig gegen Null konvergieren. In der Praxis ist dies wegen der Wahl von λ ($\text{Mo} - k\alpha$, $\text{Ag} - k\alpha$) häufig nicht möglich. Die Reihe wird dadurch zu früh abgebrochen, und die nicht erfaßten Terme bringen unerwünschte Abbruchswellen in das Synthesergebnis. Zum Glück entsprechen nun die Röntgeninterferenzen nicht Momentbildern des Krystalls mit scharf definierten Atomlagen, sondern Mittelwerten über alle Lagen, welche die Atome infolge der Wärme- und Nullpunktbewegung des Gitters einnehmen. Bei dieser Mittelwertbildung treten Abbruchswellen nur solange auf, als die ersten vernachlässigten Wellenlängen groß sind gegen das Gebiet, das ein Atomkern bei seiner thermischen Bewegung bestreicht. Geht man mit dem Abbruch der Reihe über diese Grenze hinaus, so streben Wellenlänge und Amplitude rasch

gegen Null. An den Röntgenintensitäten und den aus ihnen errechneten FOURIER-Amplituden erkennt man diese Stelle dadurch, daß sie hier rasch unter die Meßgenauigkeit sinken. Ein Verhältnis der stärksten zu den schwächsten FOURIER-Amplituden von etwa 100:1 erwies sich als ausreichend. Läßt sich diese Intensitätsgrenze nicht erreichen, so

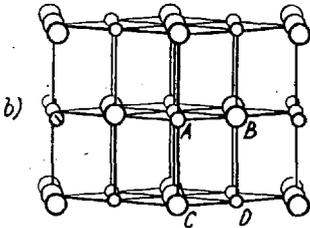
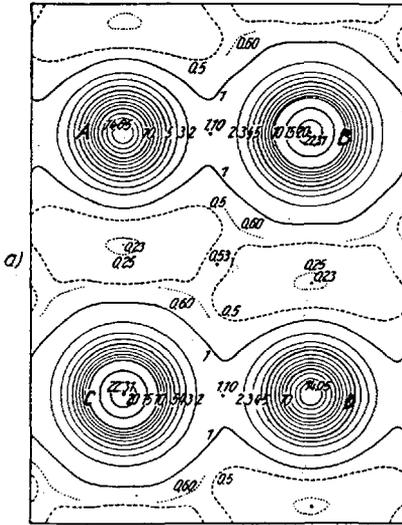


Abb. 1a u. b. a Ladungsverteilung im Steinsalzgitter, projiziert nach [110]; b Steinsalzgitter in Parallelprojektion nahe [110].

kann man die Ladungsverteilung rechnerisch bei einer höheren Temperatur als der Meßtemperatur ermitteln, die dadurch definiert ist, daß die thermische Schwingungsamplitude der Atome von der Größe der Wellenlänge der ersten fehlenden FOURIER-Terme ist. Man bringt den gemessenen Röntgenintensitäten

einen Faktor $e^{-\frac{a}{d^2}}$ (24) an, wobei a so gewählt wird, daß die Intensität des äußersten gemessenen Reflexes auf die gewünschte Genauigkeitsgrenze herabgedrückt wird. d ist die Gitterkonstante.

III. Die heteropolare oder Ionenbindung.

Am Beispiel des NaCl soll die heteropolare oder Ionenbindung erörtert werden (6). Zur Darstellung der Elektronenverteilung im Steinsalzgitter ist eine Projektion nach der Flächendiagonalen (110) des Elementarwürfels geeignet. Abb. 1b zeigt schematisch das Steinsalzgitter in dieser Lage, Abb. 1a das zweidimensionale Elektronendichtediagramm.

In diesem sind die Gebiete gleicher Elektronendichte durch „Höhenlinien“ miteinander verbunden. Die Elektronendichte ist ausgedrückt in „Elektronen je ÅNGSTRÖM-Quadrat“. In dieser Projektion kommen nur gleichartige Atome miteinander zur Deckung, so daß man die Elektronenverteilung in jeder der beiden Ionenarten für sich erhält; außerdem hat die Projektionsrichtung den Vorzug, daß eine Verbindungslinie Na—Cl in voller Länge dargestellt wird (A—C), so daß in dieser Richtung die Elektronenwolken um die Atomkerne in der Projektion nicht tiefer ineinander eindringen können, als sie es im räumlichen Gitter

tun. Senkrecht zu dieser ausgezeichneten Richtung erscheinen freilich in der Projektion Ionenabstände, die im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ perspektivisch verkürzt sind. Elektronenwolken, die in dieser Richtung benachbart erscheinen, liegen tatsächlich in verschiedenen Höhen über der Projektionsebene und kommen, auch wenn sie im Raum noch weit voneinander getrennt sind, in der Projektion noch teilweise zur Deckung.

Zwischen den Cl^- - und Na^+ -Ionen (Richtung *A* bis *C*) finden sich als wesentliches Merkmal der Ionenbindung große ladungsfreie Gebiete. Der Wert von $0,25 \text{ El}/\text{\AA}^2$ kann praktisch als Null angesehen werden, zumal eine räumliche Analyse auf den Wert $0,06 \text{ El}/\text{\AA}^2$ führt.

Das gleiche Ergebnis des elektronenfreien Raumes zwischen den Ionen ergaben gleichartige Untersuchungen an den Alkalihalogeniden: LiF , NaF , KF , KCl .

Es gelang auch, die gesamte Elektronenzahl je Ion, d.h. den Ionisationszustand der Atome zu bestimmen. Nach Eliminierung der störenden Überlappung der Ladungswolken konnte ein Normalabfall der Ladungsdichte im Abstand vom Kern ermittelt werden.

Abb. 2a bringt die räumliche Ladungsdichte $\rho(r)$ im Abstand r vom Kern. In Abb. 2b ist statt $\rho(r)$ der Wert $4\pi r^2 \rho(r)$ aufgetragen, d.h. die Elektronenzahl zwischen den Kugelschalen r und $r + dr$.

Man erkennt die Ausdehnung des Na -Ions bis zu relativ großen Entfernungen und die Ausprägung der *M*-Schale im Cl -Ion.

Der Integralwert der gesamten Elektronenzahl beträgt 17,84 Elektronen für das Cl^- -Ion und 10,08 Elektronen für das Na^+ -Ion. Die

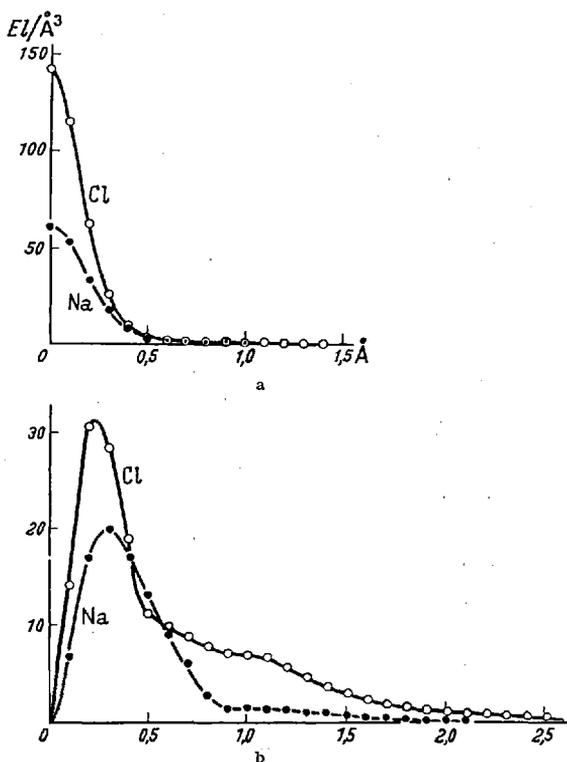


Abb. 2 a u. b. Räumliche Ladungsdichte von Na^+ und Cl^- im Abstand vom Kern.

Übereinstimmung mit den theoretischen Werten 18 und 10 beweist den Übergang des Valenzelektrons vom Natrium in die Achterschale des Chlors.

IV. Die homöopolare oder Atombindung (5), (17), (19), (26).

Während der Zusammenhalt der Materie in der Ionenbindung durch die elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte (COULOMBSche Kräfte) bewerkstelligt wird, wird die kovalente Atombindung oder homöopolare Bindung durch Elektronenpaare herbeigeführt. Nähern sich z. B. zwei Wasserstoffatome soweit, daß ihre Valenzelektronen zueinander in Wechselwirkung treten können, so schließen sich die beiden Elektronen zusammen zu einer gemeinsamen Bahn. Während der Umlauf der beiden Elektronen auf gemeinsamer Bahn erfolgt, muß die Rotation der Elektronen um ihre eigene Achse, der Spin, im entgegengesetzten Sinne verlaufen, damit der Bindungszustand eintritt. Unter „Bahn“ hat man sich nicht etwa eine Raumlage, die sich mit der Zeit definiert verändert, wie im Planetensystem vorzustellen, sondern die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Bindungselektronen in einem gewissen Raum in der Nähe der Verbindungslinie der Atome häufiger aufhalten als in unterschiedlichen Abständen davon. Die mittlere Elektronendichte muß also in Richtung der Valenz besonders groß sein.

Diese fest fundierte Vorstellung der theoretischen Physik fordert, daß die FOURIER-Synthese einer homöopolaren Bindung ein ganz anderes Bild als das der Ionenbindung bringen muß. Das wurde am Beispiel der Kohlenstoffbindung im Diamant (6), (30), einer typisch homöopolaren Bindung erwiesen.

Abb. 3 zeigt das Ergebnis.

Die Projektion wurde parallel (110) durchgeführt. Die Aufstellung des Diamantgitters zu dieser Projektion zeigt Abb. 3 b. Wie beim Steinsalz projiziert sich hier ein Teil der kürzesten Verbindungen zwischen Nachbaratomen in voller Länge, und Überdeckungen dieses Gebietes sind nicht vorhanden. Die Mitte einer Verbindungslinie stellt Punkt *D* in Abb. 3 a dar. In ihm wird zwischen den Atomen eine merkliche Elektronenmasse von $1,84 \text{ El}/\text{\AA}^2$ angetroffen. An solchen Stellen, wo man keine Elektronendichte erwarten sollte, z. B. am Punkte *F*, der Mitte des ausgeprägten Sechsecks, sinkt diese auch praktisch auf Null. Abb. 4 zeigt den Schnitt durch die Ladungsverteilung längs der Linie *X—Y*.

In Verfolgung dieser Linie sieht man, daß zwischen den beiden C-Atomen die Ladungen der beiden Nachbaratome in einem Sattelpunkt von beträchtlicher Höhe ineinander übergehen. In Richtung *Y* sinkt dann die Elektronendichte am Rande des sechseckigen Loches in der Struktur

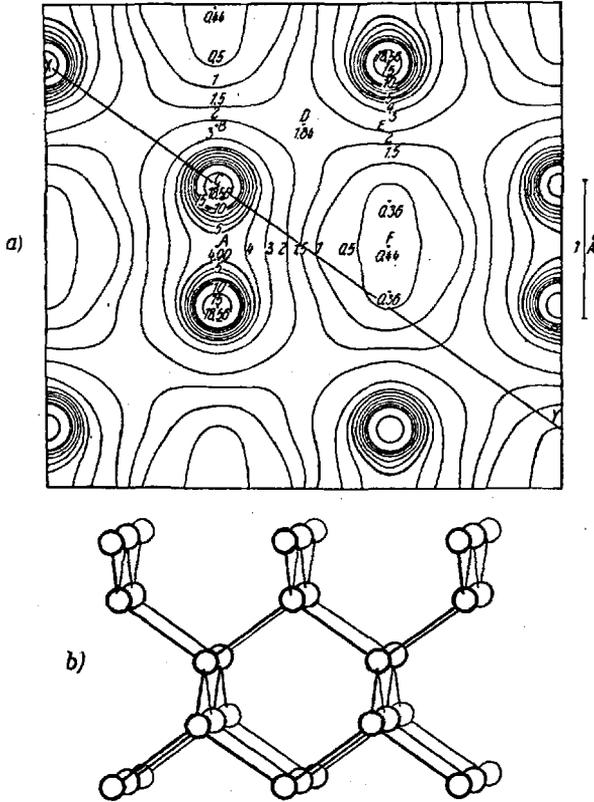


Abb. 3 a u. b. a Ladungsverteilung im Diamantgitter, projiziert nach [110]; b Diamantgitter in Parallelprojektion nahe [110].

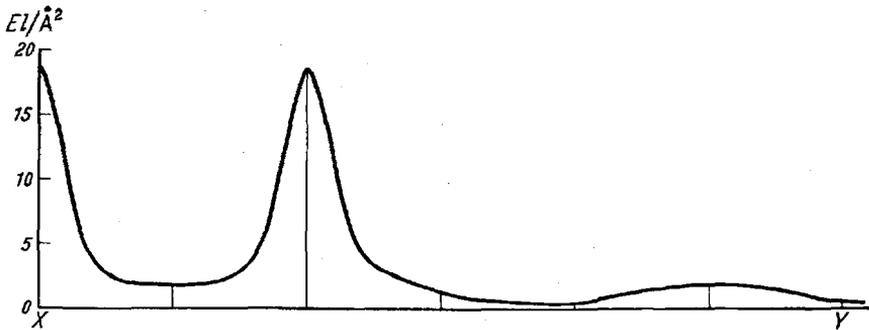


Abb. 4. Schnitt durch die Ladungsverteilung der Abb. 3a längs der Linie X—Y.

erheblich ab, um beim Queren einer weiteren Bindungslinie wieder anzusteigen.

Bei der rechnerischen Auswertung von Abb. 3a wurde, um die Konvergenz der FOURIER-Reihe zu erzielen, eine „künstliche Rechen-

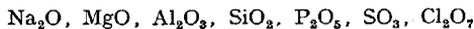
temperatur“ angewandt, wie es eingangs beschrieben wurde. Wegen der hohen charakteristischen Temperatur des Diamanten beträgt diese etwa 5000° K. Berücksichtigt man jedoch, daß trotzdem die mittlere Schwingungsamplitude \bar{a}_x der Kohlenstoffatome nur 0,1 AE beträgt, so kann man sagen, daß eine Lokalisation der Bindungselektronen zwischen den Atomen, die gelegentlich vermutet wurde, nicht vorhanden ist.

V. Übergänge zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung.

1. Magnesiumoxyd.

Über die Bindungsart des MgO liegt bereits eine ältere röntgenographische Arbeit von W. GERLACH und O. PAULI (20) vor. Diese Arbeit ist zu einer Zeit ausgeführt worden, als man noch wenig Kenntnis über den atomaren Streufaktor hatte, sondern die Streuamplitude jedes Atoms unabhängig vom Streuwinkel gleich der Zahl der in ihm vorhandenen Elektronen setzte. GERLACH und PAULI zogen daher aus dem Befund, daß die Interferenz (111), bei der die Streuwirkung der Magnesium- und Sauerstoffatome gegeneinander gerichtet ist, auch bei starker Röntgenbelichtung in ihren Aufnahmen nicht auftrat, den Schluß, daß Magnesium und Sauerstoff dieselbe Anzahl von Elektronen besitzen und somit beide als zweifach geladene Ionen im Gitter vorliegen. Dieses Ergebnis wird auch in der neueren Literatur oft herangezogen, obwohl nicht zu erwarten ist, daß es mit modernen Hilfsmitteln bestätigt wird. Die atomaren Streufaktoren von Mg^{++} und O^{--} sind nämlich — wegen der verschieden großen Ausdehnung der Elektronenwolke in diesen Ionen — recht verschieden. Sie betragen 8,6 bzw. 5,5 bei $\sin \frac{\vartheta}{\lambda} = 0,2$. [Für (111) bei MgO ist $\sin \vartheta/\lambda = 0,206$.] Folglich ist das Verschwinden des Reflexes (111) auch dann nicht zu erwarten, wenn zweifach geladene Ionen im MgO-Gitter vorliegen. In der Tat wird dieser Reflex bei einer ganzen Reihe von solchen mit ungeraden Indizes, bei denen allen also Mg- und O-Ionen gegeneinander wirken, gefunden, so daß die Frage nach der Bindungsart im MgO keineswegs beantwortet ist.

Bei Betrachtung der Oxyde in der Horizontalreihe des periodischen Systems, die das Magnesium enthält:



zeigt sich, daß der Übergang in der Bindungsart von dem Alkaliatom mit verhältnismäßig geringer Ionisierungsspannung zu dem Halogenatom mit verhältnismäßig großer Elektronenaffinität zwar kontinuierlich zu sein scheint, daß man jedoch beim Al_2O_3 und SiO_2 (8), (23) schon Hinweise für das Vorliegen homöopolarer Bindung oder doch wenigstens eines

starken Anteils derselben hat. Es wäre daher durchaus möglich, daß auch beim MgO schon ein gewisser Einfluß der homöopolaren Bindung sich bemerkbar macht. Diese Vermutung hat das Experiment bestätigt (7).

Zunächst wurde als zweidimensionale Synthese eine Projektion der Elektronendichte auf (110) vorgenommen, deren Ergebnisse in Abb. 5

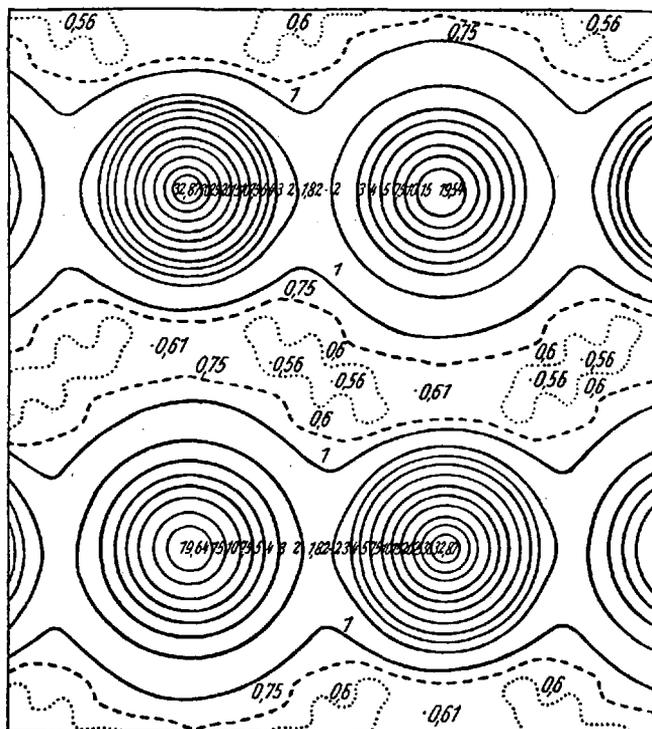


Abb. 5. Elektronendichteverteilung im MgO, projiziert auf die Ebene (110).

enthalten sind. Deutlich ist hier zunächst die größere Ausdehnung des Sauerstoffatoms (bzw. Ions) gegenüber dem kleineren Magnesium zu sehen. Das Minimum der Elektronendichte findet sich in dem sehr flachen, durch die Höhenlinie 0,6 umgrenzten Gebiet. Dieses Gebiet liegt an der Stelle, an der es zu erwarten ist, nämlich in größter Entfernung von den Atomschwerpunkten. Von besonderer Bedeutung ist, daß die Elektronendichte auch auf der durch Projektion nicht verkürzten Verbindungslinie O—Mg im Minimum nicht unter einen Elektronendichtewert von etwa $0,6 \text{ El./\AA}^2$ absinkt. Beim NaCl war an der entsprechenden Stelle eine Elektronendichte von 0,23 gefunden worden. Der Wert bei MgO liegt also bedeutend höher, obwohl die mittlere Elektronenzahl von NaCl

höher ist als die von MgO. Man könnte diese Tatsache zunächst auf die Temperaturschwingung der Ionen zurückführen, da bei großer Schwingungsamplitude natürlich eine Verteilung der Elektronen über einen

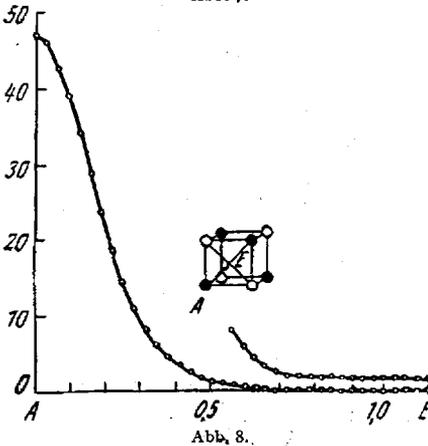
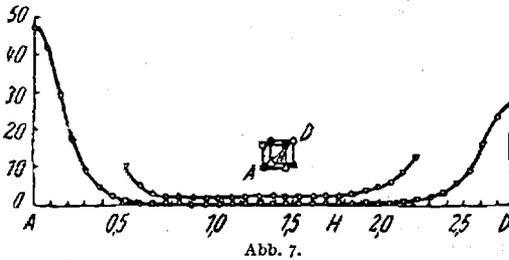
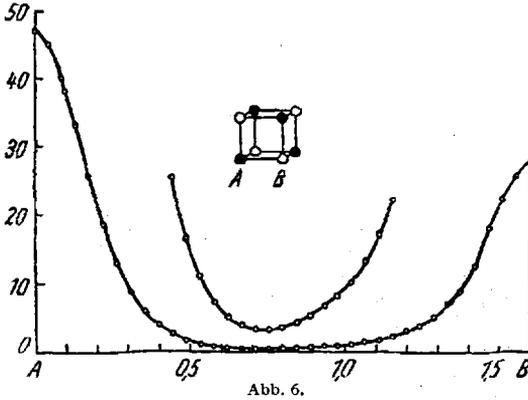


Abb. 6—8. Elektronendichteverteilung auf in verschiedenen Richtungen durch die MgO-Zelle laufenden Linien.

größeren Raum statt haben muß. Dieser Grund scheidet jedoch mit Sicherheit aus, denn 1. ist die charakteristische Temperatur des MgO so viel höher als die des NaCl, daß die Amplitude der thermischen Schwingungen bei Zimmertemperatur bei MgO kleiner ist als bei NaCl, und 2. ist beim MgO die Messung an der gleichen Stelle abgebrochen worden, wie bei NaCl, nämlich beim Reflex (10 10 0). Die Abbruchswelle hat also, in Einheiten der Gitterkonstanten ausgedrückt, in beiden Fällen die gleiche Größe. Jedoch ist der Rechen - Temperaturfaktor beim MgO kleiner als beim NaCl gewählt worden, wodurch die Elektronendichte des Untergrundes im Mittel bei MgO gegenüber der des NaCl gedrückt, aber nicht gehoben werden sollte. Es scheint sich also hier um einen Effekt zu handeln, der reell ist, und der mit der chemischen Bindung im Zusammenhang steht.

Zur Sicherung und genaueren Festlegung dieses Ergebnisses wurde überdies noch eine dreidimensionale FOURIER-Synthese durchgeführt. Das Ergebnis bringen die Abb. 6—15.

Sie zeigen die Elektronendichteverteilung auf Linien, die in verschiedenen Richtungen durch die MgO-Zelle laufen. Die Richtungen sind jeweils in den beigefügten, kleinen, $\frac{1}{8}$ Elementarzelle darstellenden Zeichnungen angegeben.

Die Ordinate ist in El./\AA^3 aufgetragen und zugleich für die Bereiche geringer Elektronendichte in 10-fach überhöhter Ordinate, also in $0,1 \text{ El./\AA}^3$. Abb. 6, die direkte Verbindung Mg—O, zeigt im Minimum eine Elektronen-Untergrunddichte von $0,3 \text{ El./\AA}^3$. Der entsprechende Wert für NaCl betrug $0,1 \text{ El./\AA}^3$, liegt also erheblich tiefer.

Die Abbildungen zeigen nun alle — dies ist besonders deutlich an Abb. 7 der Darstellung der Raumdiagonalen zu erkennen — daß überall in der Zelle eine Elektronenraumdichte im Untergrund von $0,15$ bis $0,2 \text{ El./\AA}^3$ bleibt. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied gegenüber den rein heteropolar gebundenen Alkalihalogeniden. Denn in fünf untersuchten Fällen fanden wir bei diesen im Untergrund eine mittlere Elektronenraumdichte von $0,01$ — $0,02 \text{ El./\AA}^3$. Das ist ein Wert, der etwa 10mal kleiner ist als der des MgO.

Man kann also einen definierten Unterschied in der Verteilung der Elektronen bei MgO gegenüber den echt ionogen gebundenen Alkalihalogeniden feststellen, der auf einer stärkeren Dissipation der Elektronen im Gitter beruht, die zur Bindungsart in Beziehung stehen muß. Die Elektronenverteilung ähnelt sehr derjenigen, die man bei

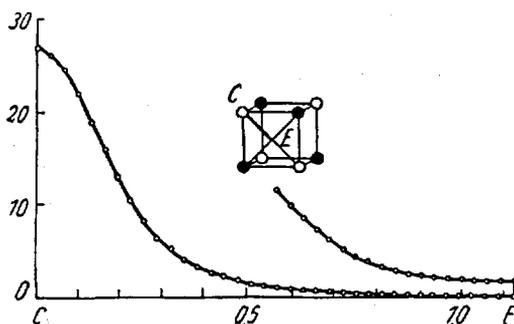


Abb. 9.

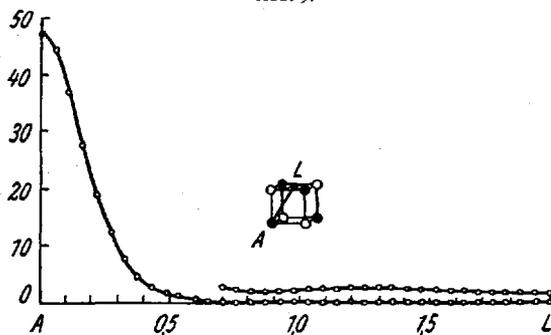


Abb. 10.

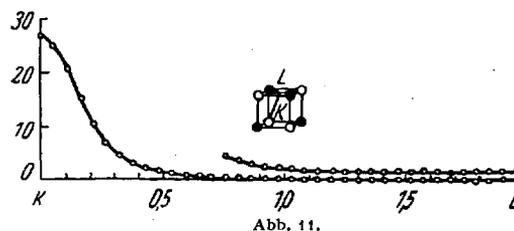


Abb. 11.

Abb. 9—11. Elektronendichteverteilung auf in verschiedenen Richtungen durch die MgO-Zelle laufenden Linien.

Metallen findet (vgl. Mg). Jedoch besitzt MgO keine Leitfähigkeit. Die Elektronen befinden sich also energetisch in einem anderen Zustand. Sie sind als Bindungselektronen zu betrachten. Der Schluß liegt nahe, daß hier bereits ein Übergang von der rein heteropolaren zur homöopolaren Bindung vorliegt. Im Gitter ist ja ein jedes Mg von 6 O-Ionen, jedes O von 6 Mg-Ionen umgeben. Eine echte chemische Bindung könnte sich auf jeder Verbindungslinie Mg—O nur zu $\frac{1}{3}$ auswirken. Beim Diamant beträgt die Elektronendichte im Sattelpunkt (bei einer zwei-dimensionalen Projektion) $1,84 \text{ El./\AA}^2$. Diese Elektronendichte entspricht einer einfachen Bindung. Der dritte Teil davon käme mit

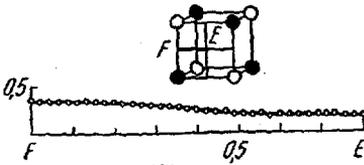


Abb. 12.

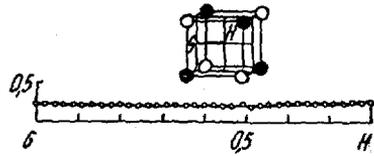


Abb. 13.

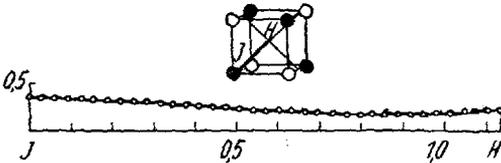


Abb. 14.

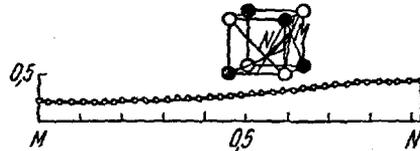


Abb. 15.

Abb. 12—15. Elektronendichteverteilung auf in verschiedenen Richtungen durch die MgO-Zelle laufenden Linien.

$0,6 \text{ El./\AA}^2$ sehr in die Nähe des zwischen den Mg- und O-Ionen gefundenen Wertes.

Die Ladung ist also bei Diamant bedeutend stärker örtlich zwischen den Atomen konzentriert. Entsprechend der schlechten Lokalisation findet sich aber beim MgO keine Stelle, an der die Elektronendichte nahezu auf Null absinkt, so wie das beispielsweise beim NaCl der Fall ist. Man kommt so zu der Ansicht, daß im MgO ein Übergangszustand zwischen Ionen- und Atombindung vorliegt, den man vielleicht als homöopolare Bindung zwischen Ionen bezeichnen kann, wobei ein Teil der vom Mg zur Verfügung zu stellenden Elektronen zur Aufladung des Sauerstoffes, ein anderer für die Atombindung verbraucht wird.

2. Quarz (8), (9).

Das Beispiel des MgO hat gezeigt, daß das Krystallisieren von Oxyden des Typus MeO im Steinsalzgitter nicht gleichzeitig eine heteropolare Bindung bedeutet. Bei Oxyden anderen Typus ist die Frage der Bindung durchaus offen. Einerseits kann man feststellen, daß die GOLDSCHMIDT'schen Regeln für die Abhängigkeit des Krystallbaues vom Verhältnis

der Ionenradien gerade in der Reihe der Oxyde CeO_2 — TiO_2 — SiO_2 gut erfüllt sind und somit die Bindung Ionencharakter haben könnte. Andererseits vertritt H. G. GRIMM (23) die Anschauung, daß in Verbindungen wie Quarz die Bindung homöopolar sei, wofür insbesondere der für die Ionenrefraktion des Sauerstoffs gefundene Zahlenwert von $3,56 \text{ cm}^3$ herangezogen wird, der näher an dem des molekularen Sauerstoffs ($2,02 \text{ cm}^3$) als an dem des O^{--} ($7,0 \text{ cm}^3$) liegt. Ferner kann man in der Tatsache einen Hinweis erblicken, daß ebenso wie bei den Ionen SO_4^{--} , PO_4^{--} und anderen eine Ausbildung von aufgefüllten Achterschalen um die einzelnen Atome des Radikals entsteht, die die homöopolare Bindung begünstigt. Die FOURIER-Synthese weist der Bindung im Quarz eine Mittelstellung zu.

Bei der FOURIER-Synthese des Quarzgitters ist zu bemerken, daß kein Symmetriezentrum besteht, so daß man bezüglich der Projektion auf solche kristallographischen Richtungen beschränkt ist, die parallel zu einer zweizähligen Achse liegen. Glücklicherweise liegen auch nahezu senkrecht zu einer zweizähligen Achse zwei verschiedene Verbindungslinien Si—O des Quarzgitters (36), so daß für unsere Fragestellung als Projektionsebene ($1\ 1\ \bar{2}\ 0$) gewählt werden kann.

Abb. 16 zeigt den Ausschnitt aus der Struktur des Quarzes, der in der Projektion nahezu parallel der zweizähligen Achse verläuft.

Das Ergebnis der Synthese in dieser Projektion bringt Abb. 17.

Man erkennt deutlich die isolierten Elektronengipfel, die dem Siliciumatom a (vgl. Abb. 16) und den vier es umgebenden Sauerstoffatomen entsprechen. Weniger deutlich stellen sich die Siliciumatome b und c dar (vgl. Abb. 16), und ebenfalls die Sauerstoffatome 3 und $3'$, welche überhaupt nicht als getrennte Maxima in Erscheinung treten. Die günstigste Verbindungslinie ist diejenige vom Siliciumatom c zum O-Atom 2 , da sie mit der Projektionsebene ($1\ 1\ \bar{2}\ 0$) einen Winkel von nur $34'$ einschließt. Für die nächstgünstige Verbindungslinie von c nach 1 beträgt dieser Winkel $6^\circ\ 43'$. Auf der Verbindung c — 2 hat man daher keinerlei störende Effekte durch Projektionsüberlappungen zu erwarten. Man

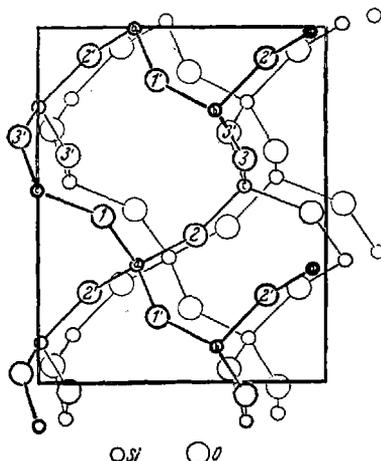


Abb. 16. Quarz, Projektion des Gitters nahezu parallel der zweizähligen Achse. Neigungen φ der Verbindungslinien gegen die Projektionsebene sind: $\varphi = 34'$ für $c-2$ und $b-2'$; $\varphi = 6^\circ\ 43'$ für $c-1$ und $b-1'$; $\varphi = 36^\circ$ für $a-1$, $a-1'$, $a-2$ und $a-2'$.

erkennt zwischen diesen beiden Atomen einen ausgesprochenen Sattel in der Elektronendichte, ähnlich wie er seinerzeit im Diamantgitter auf der Verbindungslinie zweier Kohlenstoffatome gefunden wurde, ein Befund, den man im Sinne von homöopolarer Bindung deuten kann.

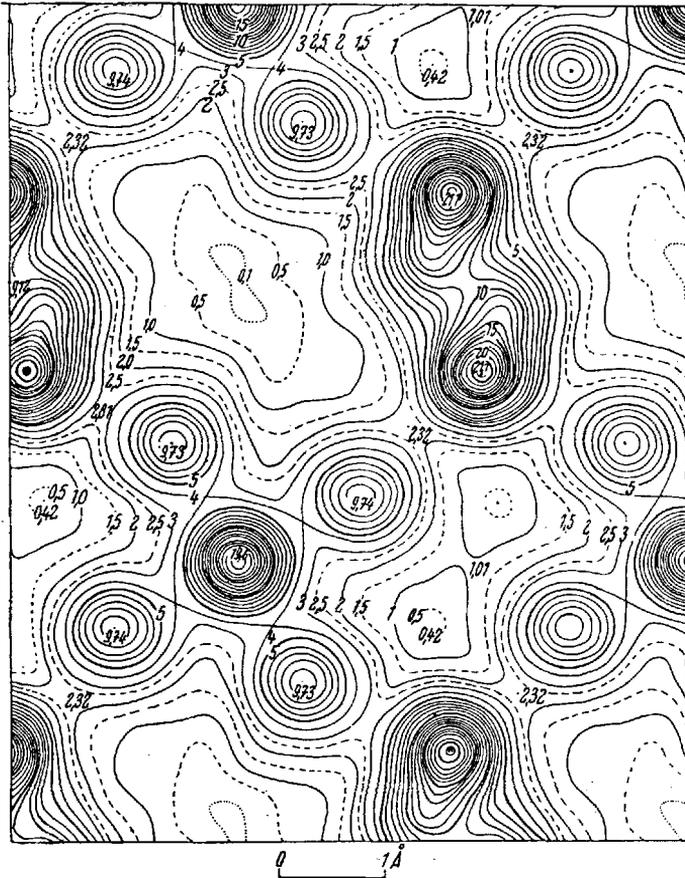


Abb. 17. Projektion der Elektronendichte von Quarz.

Eine genaue Analyse des Sattelpunktes zeigt aber, daß hier doch gewisse Unterschiede gegenüber der C—C-Bindung im Diamanten bestehen. Nimmt man an, daß sowohl die Silicium- wie die Sauerstoffatome kugelsymmetrisch gebaut sind, so kann man auf den Linien von den Atomschwerpunkten zu einem benachbarten Nullniveau einen Normalabfall der Elektronendichte ermitteln und ihn dann dazu benutzen, um jene Elektronendichte daraus zu berechnen, die vorliegen würde, wenn der Sattelpunkt durch eine Überlagerung des normalen Elektronenabfalls

entstünde. Dabei zeigt sich nun, daß die so bestimmte Elektronendichte am Sattelpunkt sicher nicht kleiner ist als die experimentell gefundene Dichte. In Abb. 18 scheint sie sogar merklich höher zu liegen.

Anders als beim Diamantgitter zeigt der Sattelpunkt zwischen Si- und O-Atom im Quarz also höchstens die Elektronendichte, die man erhält, wenn sich ein kugelsymmetrisch gedachtes Silicium und ein ebensolches Sauerstoffatom bis auf die hier beobachtete Entfernung einander nähern, während beim Diamant die Dichte am Sattelpunkt beträchtlich höher liegt als einer solchen Superposition entspricht. Jedenfalls muß festgestellt werden, daß eine gegenseitige Durchdringung der Elektronenhüllen zweifellos stattfindet, daß also ein deutlicher Unterschied gegenüber dem Fall der reinen Ionenbindung, wie er beim Steinsalz untersucht wurde, vorhanden ist. Im ganzen entspricht der Befund also einem Übergang zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindungsart und damit auch etwa den Verhältnissen, wie sie durch die Molrefraktion des Sauerstoffs im Quarz angezeigt werden. Aus ihr läßt sich ja auch auf einen Übergangszustand zwischen homöopolarer und Ionenbindung schließen, nur liegt der gefundene Wert der homöopolaren Bindung noch etwas näher.

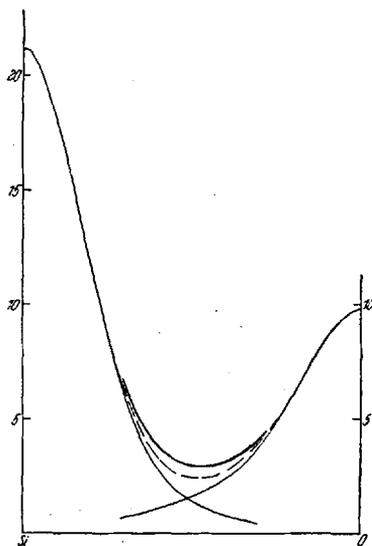


Abb. 18. Abfall der Ladungsprojektion von Si und O (dünne Kurven) sowie ihre Überlagerung (fette Kurve), verglichen mit dem tatsächlichen Übergang Si—O ($c = 2$ aus Abb. 4; gestrichelte Kurve).

VI. Die metallische Bindung.

Der Zustand der chemischen Bindung in Metallen (27) wird so aufgefaßt, daß positiv geladene Atomrümpfe eingebettet liegen in den Leitungselektronen, die zwar noch Bindungsfunktionen auf bestimmten, zu Energiebänden zusammengefaßten Energieniveaus übernehmen, aber doch im wesentlichen als frei bewegliche Elektronen das SOMMERFELDsche „Elektronengas“ bilden. Sie sind leicht verschiebbar durch Anlegen eines elektrischen Feldes und somit Ursache der guten metallischen Leitfähigkeit. Die FOURIER-Synthese war in der Lage, eine Antwort auf die Frage zu geben, wieviel Elektronen von einem Atom als frei beweglich abgegeben werden.

1. *Magnesium* (10).

Bei einem Metall kann eine zweidimensionale FOURIER-Synthese nicht zum Ziele führen, weil alle Metallgitter irgendwelche dichteren Packungen darstellen, so daß man keine Projektionsrichtung finden kann, bei der nicht Überlappungen der Elektronenwolken störend wirken und eine klare Erkenntnis über die Verteilung der Elektronen zwischen den Metallatomen oder -ionen möglich machen. Es muß daher eine dreidimensionale FOURIER-Synthese vorgenommen werden. Bei einer solchen dreidimensionalen FOURIER-Analyse wird die Elektronendichte Punkt für Punkt im dreidimensionalen Raum errechnet. Es liegt also keine Projektion des Gitters auf eine Ebene vor, und es ist daher durchaus verständlich, daß die Werte der Elektronendichte zwischen 2 Atomen hier erheblich kleiner sein müssen als bei der Projektion eines größeren Volumens auf ein Flächenelement. Die Abb. 19—22 bringen das Ergebnis derart, daß die Elektronendichte längs einiger charakteristischer Linien im Gitter angegeben ist. Der Verlauf dieser Linien im Gitter ist in jeder Abbildung ebenfalls dargestellt.

Die Linie $A—B$ in Abb. 19 ist die kürzeste Verbindung zweier Atome. Man sieht, wie die Elektronendichte sehr rasch auf den Betrag von $0,1 \text{ El./\AA}^2$ abfällt. Das gleiche ist der Fall bei Abb. 20, wo eine andere Verbindungslinie $H—I$ durch 2 Atome dargestellt ist. Bei der Verbindungslinie $K—E—L$ in Abb. 21, die keinen Atomrumpf durchschneidet, ist die Elektronendichte überall gleich und beträgt $0,1 \text{ El./\AA}^2$. Außerdem erkennt man hier sehr schön, daß der Schwankungsbereich sehr klein ist, so daß an der Realität der gleichmäßigen Elektronendichte in ihrer absoluten Höhe nicht gezweifelt werden kann.

In der Darstellung mit vergrößerter Ordinate ist bei allen Abbildungen diejenige Elektronendichte als Höhenstrich markiert, die sich ergeben müßte, wenn genau 2 Elektronen je Atom im Gitter frei beweglich wären, und zwar sowohl unter der Annahme, daß die 2 Elektronen auf den Raum zwischen den Atomrümpfen als auch über das ganze Gittervolumen gleichmäßig verteilt sind. Die so errechneten Werte unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Die gemessene Elektronendichte liegt nur wenig unter diesen Werten, nämlich $1,75 E$ je Magnesium-Atom, und man kann daraus schließen, daß im Magnesium fast 2 Elektronen je Atom das Elektronengas bilden.

Abweichend von den bisher geschilderten Ergebnissen findet man nun in Abb. 21 auf der Verbindungslinie $C—F—D$ im Punkte F eine deutliche Elektronenanhäufung, der oben und unten 2 Senken benachbart sind, in denen die Elektronendichte auf Null absinkt. Dieser Punkt ist dadurch ausgezeichnet, daß er von 5 Mg-Atomen umgeben ist. Die

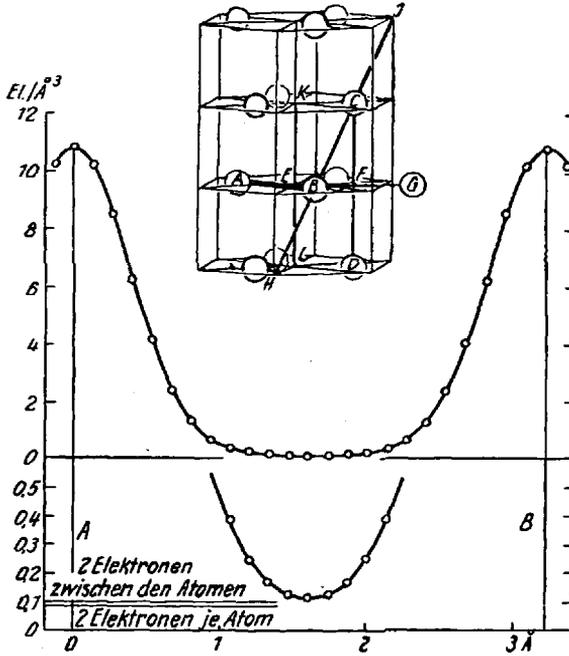


Abb. 19.

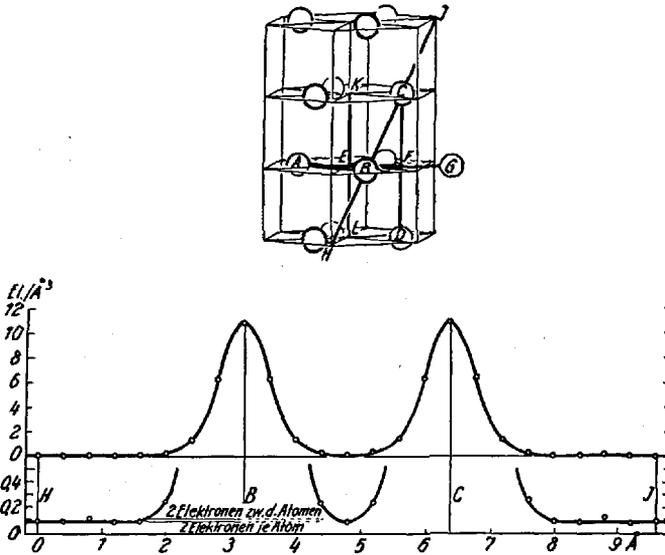


Abb. 20.

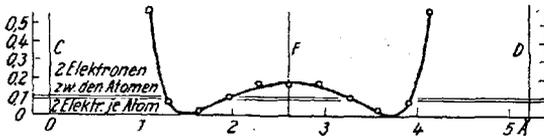
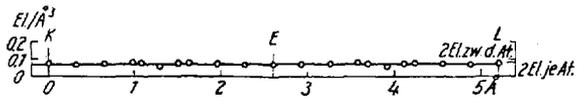
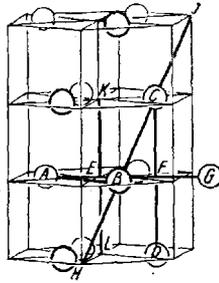


Abb. 21.

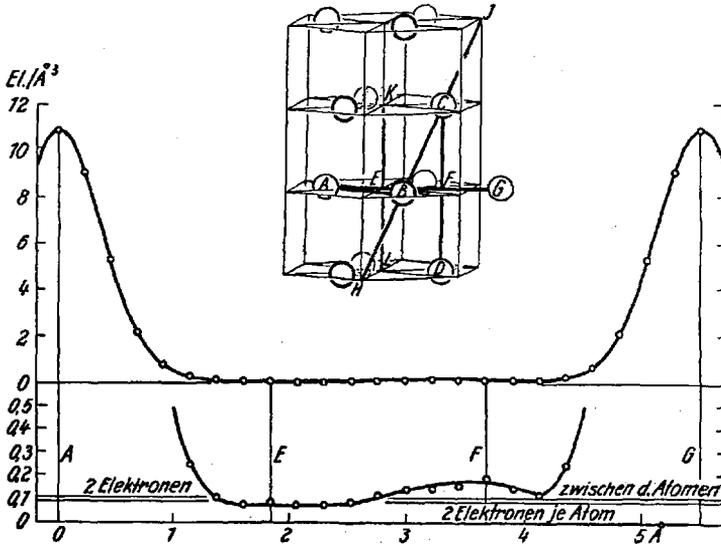


Abb. 22.

Abb. 19—22. Räumliche Elektronendichteverteilung entlang verschiedener Richtungen durch die Zelle des Magnesiumkrystals.

gleiche Elektronenanhäufung ist auch in Abb. 22 erkennbar, und zwar im Punkt *F* auf der Linie *A—E—F—G*.

Die Realität des letzten Befundes ist umstritten. Der Effekt liegt an der Grenze der Meßgenauigkeit der FOURIER-Methode. Röntgenmessungen an Lithium (21) und Ruthenium (15) haben zwar auch auf Elektronenanhäufungen im Gitter schließen lassen (15); jedoch konnte der Effekt beim Ruthenium auf eine experimentelle Tatsache, nämlich auf eine orientierte Anordnung der Rutheniumkrystalle auf der Oberfläche des untersuchten Pulverpräparates zurückgeführt werden (31). Die theoretischen Ansichten über die Möglichkeit einer Diskontinuität des Elektronengases sind unterschiedlich (34), (35). Offenbar müssen weitere Untersuchungen die Frage klären.

Auf Grund der Feststellung, daß fast genau 2 Leitungselektronen im Magnesium vorhanden sind, kann man das von den restlichen 10 Elektronen des Atomrumpfes eingenommene Volumen aus den Daten der FOURIER-Analyse berechnen. Es beträgt etwa 13 % des Gesamtvolumens, während W. BILTZ (2) aus raumchemischen Vorstellungen 14 % berechnet.

2. Aluminium.

Nachdem die Synthese eines zweiwertigen Metalles, des Magnesiums, fast 2 (1,75) Elektronen je Atom als frei beweglich erwies, wurde die Fragestellung auch an einem dreiwertigen Metall, dem Aluminium, geklärt (11). Auch in diesem Fall liegt dreidimensionale Synthese vor. Die Abb. 23—26 bringen die Elektronendichte längs einiger charakteristischer Linien des Gitters.

Man entnimmt aus den Abbildungen, daß hier ebenso wie beim Magnesium die Elektronendichte überall von Null verschiedene Werte behält. Jedoch erscheint das Elektronenkontinuum zwischen den Atomrümpfen nicht so ausgegattet wie beim Magnesium. Die geringste Elektronendichte findet man im Punkte *H*, dem Würfelmittelpunkt, nämlich $0,1 \text{ El./\AA}^3$ (s. Abb. 23). Der höchste Wert zwischen den Atomen liegt im Mittelpunkt der Würfelkante, nämlich $0,3 \text{ El./\AA}^3$ (s. Abb. 24). Diese Schwankungen sind aber wohl nicht reell, denn sie sind durch experimentelle Bedingungen erklärbar. Jedoch kann man ohne Zweifel über die Unebenheiten mitteln und erhält einen Durchschnittswert von $0,18 \text{ El./\AA}^3$. Dieser Dichtewert entspricht genau dem Vorhandensein von 3 Leitungselektronen je Aluminiumatom.

VII. Van der Waalssche Bindung und Restvalenzen.

Eine FOURIER-Synthese der Molekülbindung, wie sie in organischen Krystallen vorkommt, wurde ausgeführt am Hexamethylentetramin (6), (12), nachdem dessen Struktur bereits durch eine FOURIER-Arbeit genau bestimmt worden war (38).

$EI/\text{\AA}^3$

634

CL. PETERS:

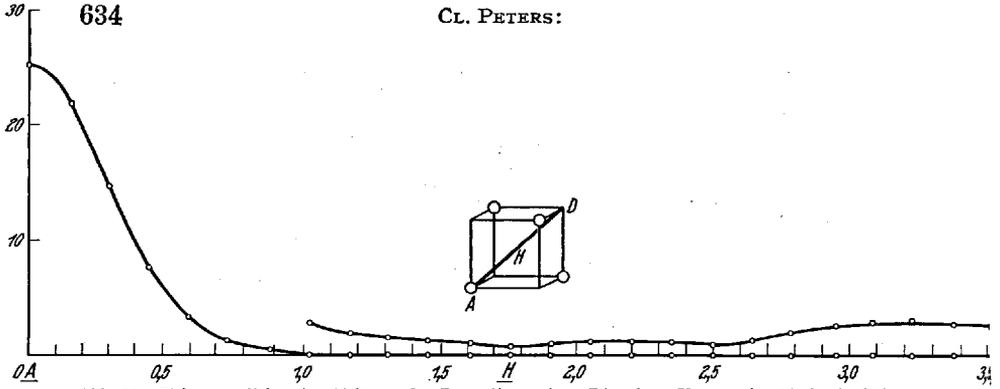


Abb. 23. Elektronendichte im Al längs der Raumdiagonalen. Die obere Kurve mit 10fach überhöhten Ordinaten. Der kleine Würfel stellt $\frac{1}{8}$ des Elementarkörpers dar.

 $EI/\text{\AA}^3$

25

20

10

0A

0,5

1,0

1,5

2,0B

2,0B

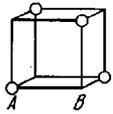


Abb. 24. Elektronendichte im Al längs der Würfelkante.

 $EI/\text{\AA}^3$

25

20

10

0A

0,5

1,0

1,5

2,0

L

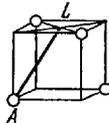


Abb. 25. Elektronendichte im Al längs der Strecke A—C.

 $EI/\text{\AA}^3$

0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

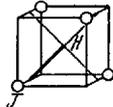


Abb. 26. Elektronendichte längs der Strecke J—H.

Das Ergebnis ist in Abb. 27 als Projektion der Elektronendichte auf die Würfel­fläche dargestellt. Die Lage des projizierten Anteils des Krystallgitters ist in der Skizze des Gitters umrandet.

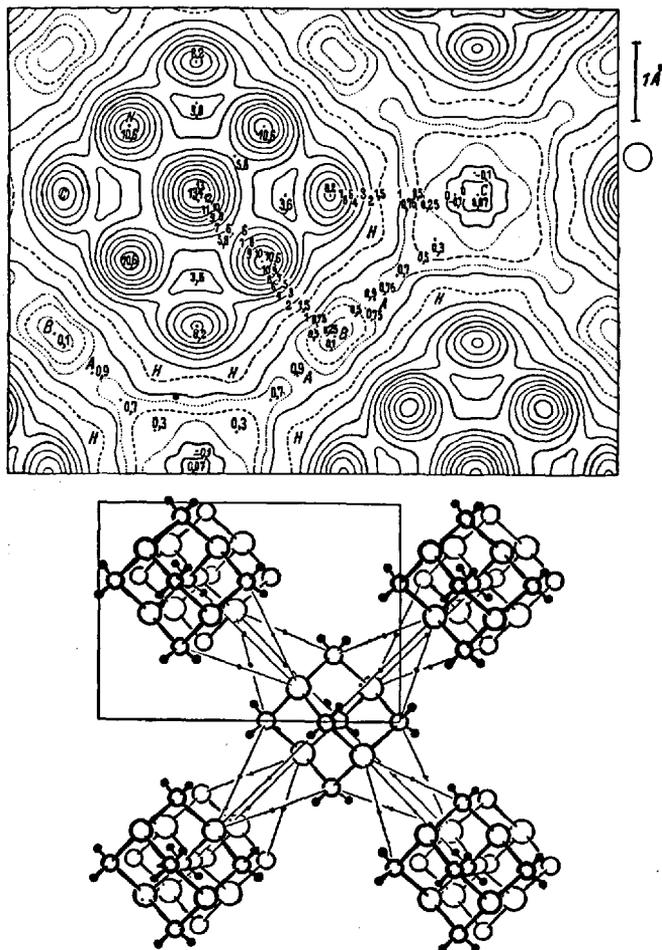


Abb. 27. Projektion der Elektronendichte des Hexamethylentetramingitters auf die Würfel­fläche. Der projizierte Ausschnitt ist unten umrandet. Die Moleküle bilden einen raumzentrierten Würfel.

Innerhalb des Moleküls selbst verläuft keine Bindung C—N parallel zur Projektionsebene, so daß über diese Bindung nichts ausgesagt werden kann. Man erkennt deutlich das abgeschlossene Molekel C_6N_4 . Im Mittelpunkt (0) projizieren sich zwei C-Atome aufeinander. Die übrigen 4 C-Atome werden in die Ecken eines Quadrates um diesen Mittelpunkt projiziert, die N-Atome ziemlich genau auf die Seiten­mitten dieses Quadrates. Es mag auffallen, daß die Ladungsdichte im

Mittelpunkt so weit hinter der doppelten Dichte der äußeren C-Atome zurückbleibt. Eine Erklärung dafür bietet die elliptische Verzerrung der äußeren Atome: Offenbar ist die Amplitude der C-Atome bei den Rotationsschwingungen des Moleküls weit größer als bei den Oscillationen der Moleküle gegeneinander oder den Deformationsschwingungen des einzelnen Moleküls. Die C-Atome nehmen daher im zeitlichen Mittel den Raum eines flachen Rotationsellipsoids ein, das bei den zentralen Atomen nach dem kurzen, bei den äußeren nach einem langen Durchmesser projiziert wird, wobei

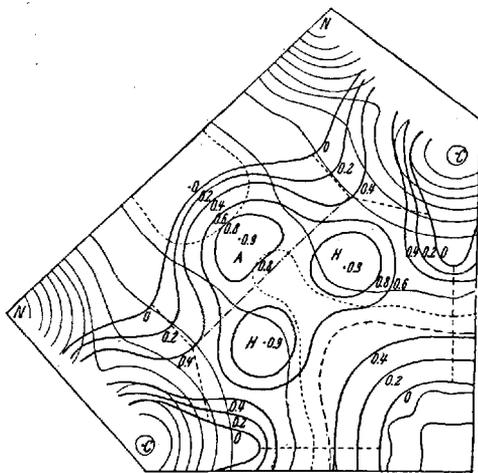


Abb. 28. Hexamethyltetramin, Differenz der gefundenen und der „normalen“ Ladungsdichte, in doppeltem Maßstab der Abb. 27 (Höhenlinien der Differenz stark, Höhenlinien der Gesamtladung schwach; an Hand der letzteren läßt sich die Figur relativ zur Abb. 27 orientieren).

sich natürlich für die zentralen Atome die geringere Flächen-dichte ergibt.

An den Punkten C und B im Molekülzwischenraum findet sich die Elektronendichte als praktisch Null, wie es eigentlich auch bei diesem Bindungstyp zu erwarten ist.

Als besondere Eigentümlichkeiten sind die Ausbuchtung der Höhenlinien bei H und die Ladungsbrücke zwischen benachbarten Molekülen bei A anzusehen. Die Unregelmäßigkeit bei H wird man am natürlichsten als H-Atom deuten. Die Brücke bei A sieht aus wie eine Art Bindung

zwischen Nachbarmolekülen, vielleicht eine Alternativlage des H-Atoms nach Art einer Wasserstoffbindung oder eine schwache Elektronenbindung. Allerdings ist hierfür der Abstand zwischen den Molekülen auffallend groß.

Zur genaueren Untersuchung dieser Elektronenansammlungen wurde von den C- und N-Atomen ein „Normalabfall“ (s. Original) errechnet, und mittels dessen wurden die Elektronenmassen der C- und N-Atome aus dem Elektronendichtebild subtrahiert. Als bleibende Differenz sieht man in der Abb. 28 drei flache, ungefähr kreisförmige Gipfel, entsprechend 2 H-Atomen und einer „Brücke“.

Man kann dieses Diagramm benutzen zu einer Parameterbestimmung der H-Kerne und zu einer Abschätzung der gesamten Elektronenmenge, die sich in der Umgebung dieser Punkte befindet.

Man erhält je H-Atom 0,45, d. h. etwa $\frac{1}{2}$ Elektron, je Brücke 0,38, also etwa $\frac{1}{3}$ Elektron.

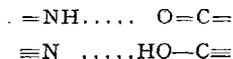
Es lassen sich die räumlichen Parameter der H-Atome festlegen. Aus diesen wurde der Abstand $C-H$ zu $1,175 \text{ \AA}$ ermittelt. Auch die „Brücke“ läßt sich lokalisieren. Sie liegt fast genau auf der Mitte einer geradlinigen Verbindung von dem N-Atom eines Moleküls zum C-Atom eines Nachbarmoleküls.

Gemäß diesem Befund ist das Molekül umgeben von 24 derartigen „Brückenladungen“ von $\frac{1}{6}$ Elektron. Da nur die Hälfte dieser Ladungen dem betrachteten Molekül, die andere Hälfte seinen Nachbarn zuzurechnen ist, so ergibt sich insgesamt je Molekül eine Bindungsladung von ungefähr 2 Elektronen. Es liegt nahe, diese Zahl mit den Nebenvalenzkräften des Hexamethylentetramins zu vergleichen, die gerade zur Bindung eines Moleküls Br_2 , Cl_2 , HCl usw. ausreichen. Nimmt man an, daß bei der Addition das addierte Molekül dissoziiert wird, so sind in der Tat gerade 2 Elektronen zur Bindung erforderlich.

VIII. Wasserstoffbindung.

In besonderen Fällen organischer oder anorganischer Struktur kann ein Wasserstoffatom die Rolle des bindenden Elementes übernehmen. In dieser „Wasserstoffbindung“ nimmt das H-Atom eine Alternativstellung zwischen zwei wasserstoffaffinen Stellen zweier Moleküle ein. Es liegt in diesem Zustand chemischer Bindung stets eine Resonanzstruktur des Moleküls, eine Mesomerie (17) vor, d. h. der Bindungszustand läßt sich nicht mehr durch eine klassische chemische Formel beschreiben. Zwei verschiedene Bindungsstrukturen stehen miteinander im Gleichgewicht.

Sein prägnantestes Beispiel hat dieser Bindungstyp im Eiweiß, wo beim Vorliegen gefalteter Polypeptidketten eine Bindung von einer NH-Gruppe eines Aminosäurebestandteils zu einer CO-Gruppe eines anderen Aminosäurebestandteils der gleichen Molekelkette verläuft, wenn die beiden Aminosäuren durch die Faltung in eine benachbarte Stellung kommen. Unter Verlagerung der Doppelbindung kommt es dann zur Ausbildung der Resonanz:



Ein wesentliches Merkmal dieser Bindungsart ist die Tatsache, daß die Atome — z. B. 2 O-Atome —, die durch das H-Atom miteinander verknüpft sind, im Krystallgitter einen anormal kleinen Abstand voneinander einnehmen. Die FOURIER-Synthese läuft in diesem Falle neben der Ermittlung bindender Elektronenmasse auf eine Präzisionsbestimmung der Punktlagen der Atome hinaus.

Am Beispiel des Oxalsäuredihydrates wurde die Wasserstoffbindung eingehend untersucht. W. H. ZACHARIASEN (39) kommt auf Grund

einer Strukturbestimmung zu dem Schluß, daß im wesentlichen zwar ein Ionengitter vorliegt, gebildet aus Oxalat- und Oxoniumionen, daß aber auch eine Resonanz nach dem Dihydrat anteilig sein könne.

J. M. ROBERTSON und J. WOODWARD (32), (33) führten eine FOURIER-Synthese durch. Sie nehmen eine Wasserstoffbindung zwischen dem

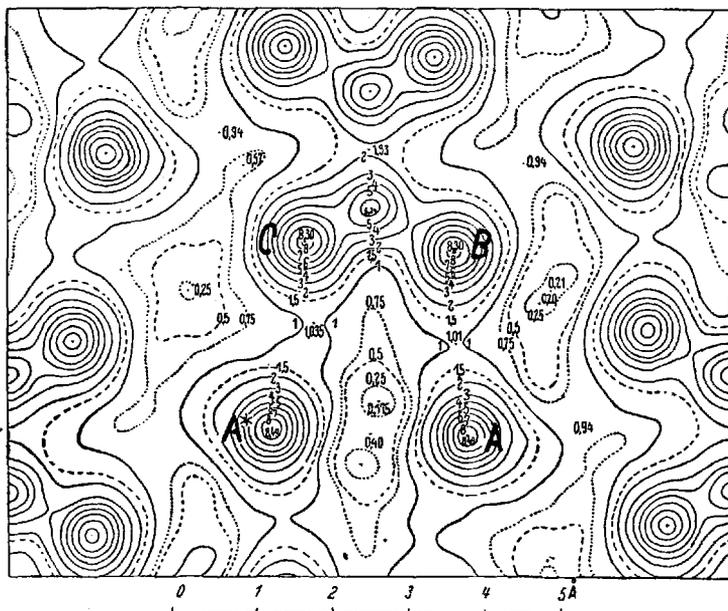
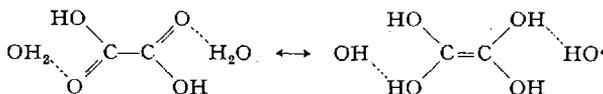


Abb. 29. Oxalsäuredihydrat, Elektronendichte projiziert nach der Richtung der zweizähligen Achse.

Krystallwasser und den Oxalsäuremolekülen an, die sie folgendermaßen formulieren:



Diese Resonanzstruktur leiten sie daraus ab, daß die von ihnen durchgeführte FOURIER-Synthese einen Abstand des Wassermoleküls von dem doppelgebundenen Sauerstoffatom aufweist, der nur etwa 2,5 Å beträgt, also den normalen Abstandswert von 2,8—2,9 Å erheblich unterschreitet. Sie schließen ferner aus der Verschiedenheit der Abstände der beiden Carboxyl-O-Atome von ihrem zentralen C-Atom darauf, daß zwischen einfach- und doppelgebundenem Sauerstoff zu unterscheiden ist. Auf Grund der Parameterbestimmung von ROBERTSON und WOODWARD geht die H-Bindung von dem doppel gebundenen O-Atom aus.

Daneben ist ihnen die Tatsache, daß die 2 Kohlenstoffatome nur 1,43 Å Entfernung voneinander besitzen, ein bündiger Hinweis auf das Vorliegen einer Mesomerie der Oxalsäurestruktur in der von ihnen angegebenen Formulierung.

Die genaue FOURIER-Synthese von R. BRILL, C. HERMANN und CL. PETERS (13), (14) sei an Hand der Abb. 29 und 30 erläutert.

In der Projektion nach (010), vgl. Abb. 29, erkennt man deutlich das Molekül C_2H_4 sowie die isolierten Gipfel, die als Krystallwasser zu deuten sind. Es ist ein merklicher Unterschied vorhanden zwischen den Carboxyl-O-Atomen *C* und *B*, die, abgesehen von ihrer Bindung an das C-Atom, im wesentlichen kugelförmig erscheinen, und dem H_2O -Molekül *A*, das Störungen dieser symmetrischen Form bis hinauf zur Höhenlinie 2 oder 2,5 zeigt, offenbar infolge von bestimmten Vorzugslagen der H-Atome. Eine gewisse Störung der Kugelform ist ferner noch bei dem einen der beiden O-Atome zu erkennen, wo die Höhenlinien 1,5 und 2 deutlich in Richtung auf das nächstbenachbarte H_2O ausgebaut sind. Die gleiche Ausbauchung bemerkt man am gegenüberliegenden H_2O -Molekül *A**. Da — wie sich zeigen wird — auf Grund der Atomabstände an dieser Stelle die H-Bindung zu erwarten ist, scheint deren Kennzeichen im Elektronendichtediagramm somit eine Deformation der beiden verbundenen Atome in Richtung aufeinander zu sein.

Eine sehr genaue Bestimmung der Atomlagen und Diskussion der Fehlerquellen in beiden Arbeitsrichtungen ergab, daß die Schlüsse von ROBERTSON und WOODWARD nicht haltbar sind. In ihrer Synthese verursachten die nicht erfaßten FOURIER-Glieder eine Wellung im Untergrund des Elektronendichtediagramms und dadurch eine Verschiebung der Schwerpunkte der Kohlenstoffatome (25). Deshalb ist die Hauptstütze des Strukturvorschlags von ROBERTSON und WOODWARD nämlich der anormale kurze C—C-Abstand von 1,42 Å, hinfällig. Dieser Abstand erwies sich nach BRILL, HERMANN und PETERS als normale

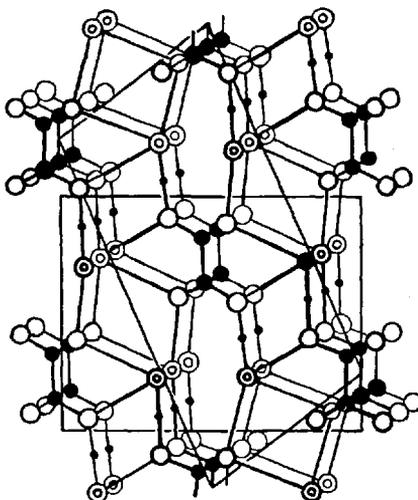


Abb. 30. Oxalsäuredihydrat, Projektion des Gitters nahezu parallel der zweizähligen Achse. Volle Kreise: C; leere Kreise: O und OH; doppelte Kreise: H_2O bzw. H_3O^+ . Die H-Brücke ist durch einen kleinen Punkt in der Mitte markiert. Die kristallographische Zelle ist durch ein Parallelogramm, das in Abb. 29 dargestellte Gebiet durch ein Rechteck angedeutet.

C—C-Einfachbindung von 1,55 Å. Die nachstehende Tabelle 1 bringt die Atomabstände.

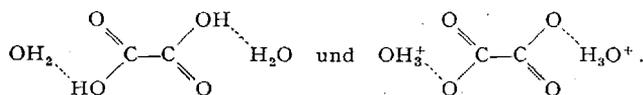
Von den beiden O-Atomen ist O(C) eindeutig das fester an das C-Atom gebundene. Zwischen diesen beiden Atomen muß (im Gegensatz zu dem

Tabelle 1. Atomabstände bei verschiedenen Bindungsarten.

	BRILL, HERMANN und PETERS	ROBERTSON und WOODWARD
C—C.	1,55	1,43
C—O (B).	1,28	1,24
C—O (C).	1,21	1,30
O(B)—H ₂ O.	2,51 2,99	2,52 2,96
O(C)—H ₂ O.		

Schluß von ROBERTSON und WOODWARD) die Doppelbindung liegen. Andererseits geht die Wasserstoffbindung von 2,5 Å Länge von Atom O(B), d. h. von der Hydroxylgruppe der Säuremoleküle aus. Die H-Brücke ist daher nicht im Sinne von ROBERTSON

und WOODWARD aufzufassen, sondern als Wechselstruktur zwischen den Grenzformeln:



Literatur.

1. BIJVOET, J. M., N. H. KOLKMEIJER u. C. H. MACGILLARY: Röntgenanalyse von Krystallen, S. 80, 216. Berlin 1940.
2. BILTZ, W.: Ergebnisse der FOURIER-Analyse und Raumchemie der Metalle. Naturwiss. **26**, 739 (1938).
3. BRAGG, W. H., and W. L. BRAGG: The Crystalline State, S. 224. London 1933.
4. — W. L., R. W. JAMES and C. H. BOSANQUET: The Intensity of Reflexion of X-Rays by Rock-Salt. Phil. Mag. **42**, 1 (1921).
5. BRIEGLEB, G.: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, S. 22. Stuttgart 1937.
6. BRILL, R., H. G. GRIMM, C. HERMANN u. CL. PETERS: Anwendung der röntgenographischen FOURIER-Analyse auf Fragen der chemischen Bindung. Ann. Physik **34**, 393 (1939).
7. — C. HERMANN u. CL. PETERS: Röntgenographische FOURIER-Analyse von Magnesiumoxyd. Z. anorg. allg. Chem. **257**, 151 (1948).
8. — — — Röntgenographische FOURIER-Synthese von Quarz. Ann. Physik **41**, 233 (1941).
9. — — — Studien über chemische Bindung: Quarz. Naturwiss. **27**, 676 (1939).
10. — — — Röntgenographische FOURIER-Synthese von metallischem Magnesium. Ann. Physik **41**, 37 (1942). — Naturwiss. **26**, 479 (1938).
11. — — — Studien über chemische Bindung: Elektronenverteilung im metallischen Aluminium. Naturwiss. **32**, 33 (1944).
12. — — — Studien über chemische Bindung mittels FOURIER-Analyse. Naturwiss. **26**, 29 (1938).

13. BRILL, R., C. HERMANN u. CL. PETERS: Studien über chemische Bindung: Die Wasserstoffbindung im Oxalsäuredihydrat. *Naturwiss.* **27**, 677 (1939).
14. — — — Röntgenographische FOURIER-Synthese von Oxalsäuredihydrat. *Ann. Physik* **42**, 357 (1943).
15. BRINDLEY, G. W.: Asymmetry in Metals of Hexagonal Structure. *Nature (Lond.)* **140**, 461 (1937).
16. COMPTON, A. H.: X-Rays and Electrons, S. 37. London 1927.
17. EISTERT, B.: *Chemismus und Konstitution*, S. 12 u. 220. Stuttgart 1948.
18. EWALD, P. P.: *Krystalle und Röntgenstrahlen*. Berlin 1923.
19. FROMHERZ, H.: Die neueren Vorstellungen von der chemischen Bindung. *Z. angew. Chem.* **49**, 429 (1933).
20. GERLACH, W., u. O. PAULI: Das Gitter des Magnesiumoxyds. *Z. Physik* **7**, 116 (1921).
21. GRIFFITH, R., and P. M. HARRIS: Electron Distribution in Metallic Lithium as Determined from X-Ray Diffraction Measurements. *Physic. Rev.* **59**, 110 (1941).
22. GRIMM, H. G.: *Atombau und Chemie (Atomchemie)*. Handbuch der Physik, Bd. XXIV. Berlin: Springer 1933.
23. — *Anorganische Riesenmoleküle*. *Naturwiss.* **27**, 1 (1939).
24. HERMANN, C.: Methodisches zur FOURIER-Analyse. *Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem.* **46**, 425 (1939).
25. — Untersuchungen über die Trennung nahe benachbarter Maxima. *Ann. Physik* **42**, 378 (1943).
26. HÜCKEL, W.: *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, S. 349. Leipzig 1948.
27. — *Anorganische Strukturchemie*, S. 825. Stuttgart 1948.
28. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Krystallstrukturen, Bd. II. S. 562 u. 571. Berlin 1935.
29. PAULING, L.: *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. New York 1940.
30. PETERS, CL.: Anwendung der röntgenographischen FOURIER-Analyse auf Fragen der chemischen Bindung. *Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem.* **46**, 436 (1940).
31. — Unveröffentlicht.
32. ROBERTSON, J. M., and J. WOODWARD: The Structure of the Carboxyl Group. A Quantitative Investigation of Oxalic Acid Dihydrate by FOURIER-Synthesis from the X-Ray Crystal Data. *J. chem. Soc. London* **1936**, 1817.
33. — — *Trans. Faraday Soc.* **36**, 913 (1940).
34. SAUTER, F.: Gibt es Dichtemaxima der freien Elektronen im Metallgitter? *Naturwiss.* **31**, 302 (1943).
35. SOMMERFELD, A.: Über die FOURIER-Analyse der Krystalle und die Dichte der Metallelektronen. *Naturwiss.* **28**, 769 (1940).
36. WEI, P. H.: The Structure of α -Quartz. *Z. Krystallogr. Abt. A* **92**, 355 (1935).
37. WIRTZ, K.: Wasserstoffbindung, Struktur und Energietransport bei Proteinen. *Z. Naturforsch.* **2b**, 94 (1947).
38. WYKOFF, R. W. G., and R. B. COREY: Spectrometric Measurements on Hexamethylene-Tetramine and Urea. *Z. Krystallogr. Abt. A* **89**, 462 (1934).
39. ZACHARIASEN, W. H.: The Crystal Lattice of Oxalic Acid Dihydrate and the Structure of the Oxalate Radical. *Z. Krystallogr. Abt. A* **89**, 442 (1934).

(Abgeschlossen im Dezember 1949.)

Dr. CLEMENS PETERS, Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.

Wirkungsradien von Atomen in Molekülen. (Atomkalotten und Molekülmodelle.)

Von

GÜNTHER BRIEGLEB.

Mit 37 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Die bisher in der Literatur angegebenen Wirkungsradien von Atomen in Molekülen	642
II. Konstruktion von Atom-Kalottenmodellen	643
III. Allgemeine Grundlagen zur Berechnung von Wirkungsradien gebundener Atome	647
IV. Wirkungsradius der in Molekülen gebundenen Halogenatome	651
1. $r_{w_{\min}}$, r_{w_0} und r_{w_T}	651
2. Richtungsabhängigkeit der Wirkungsradien der am gleichen Zentralatom gebundenen Halogenatome	653
V. Wirkungsradien und Atomkalotten von C, N, O und H in verschiedenen Bindungsarten	656
1. Allgemeine Bemerkungen über Wirkungsradien von σ - und π -Elektronen und deren Richtungsabhängigkeit	656
2. Wirkungsradius und Atomkalotte des Kohlenstoffs in doppelter, aromatischer und dreifacher Bindung	657
3. Wirkungsradius und Atomkalotte des Wasserstoffs in einer C-H-Bindung	659
4. Wirkungsradius und Atomkalotte des Sauerstoffs	661
5. Wirkungsradius und Atomkalotte des Stickstoffs	663
6. Wirkungsradius und Atomkalotte des Wasserstoffs in einer OH- und NH-Bindung	664
VI. Grundsätzliches über die Verwendung der aus Nullpunktvolumen, Gitterabständen und Reibungskoeffizienten berechneten Wirkungsradien bei der Behandlung stereochemischer Probleme	666
VII. Einige Kalotten-Molekülmodelle.	672
Literatur	681

I. Die bisher in der Literatur angegebenen Wirkungsradien von Atomen in Molekülen.

Die Raumbeanspruchung der in einem Molekül gebundenen Atome ist für eine Reihe stereochemischer und reaktionskinetischer Fragen und für physikalisch-chemische Probleme, die mit der wahren Gestalt und Größe der Moleküle im Zusammenhang stehen, von erheblicher Bedeutung. Die Raumbeanspruchung eines im Molekül gebundenen Atoms wird durch den *Wirkungsradius* (W. R.) charakterisiert.

Ein Vergleich der Literaturwerte der Wirkungsradien gebundener Atome zeigt überraschend große Unterschiede in den Angaben verschiedener Autoren (Tabelle 1).

Tabelle 1. Wirkungsradien gebundener Atome nach Angaben verschiedener Autoren, in Å-Einheiten.

	C	N	O	F	Cl	Br	J	S
MAGAT (23)	1,63 ³	1,51	1,36 ⁴	~1,4	1,65	1,63 bis 1,78 ⁵	1,63 bis 1,89 ⁵	—
STUART (37), (38)	1,45	1,35	1,22	1,25	1,58	1,70	1,82	1,54
PAULING (27)	—	1,5	1,40	1,35	1,80	1,95	2,15	1,85
THEILACKER (39)	1,23	1,17	1,13	1,12	1,45	1,62	1,84	1,55
STUART-LEYBOLD (19)	1,375 ¹ 1,325 ²	1,2 bis 1,35 ⁶	1,2 bis 1,22 ⁶	1,25	1,50	1,70	1,80	1,47 bis 1,55 ⁶

¹ Aliphatischer Kohlenstoff; ² aromatischer Kohlenstoff; ³ im CO gebundener Kohlenstoff; ⁴ doppelt gebundener Sauerstoff; ⁵ die höheren Werte werden von MAGAT für wahrscheinlicher gehalten; ⁶ je nach der Bindungsart.

Wir werden aber sehen, daß den in Tabelle 1 von den verschiedenen Autoren angegebenen Wirkungsradien eine jeweils verschiedene Bedeutung zukommt. Zunächst müssen wir im folgenden Abschnitt die Methode zur Konstruktion von Atomkalottenmodellen genauer kritisch untersuchen.

II. Konstruktion von Atomkalottenmodellen.

Wie MAGAT (23) wohl als erster auseinandersetzte, müssen die Atome unter Berücksichtigung ihrer Abstoßungssphäre als Kugeln vom Radius r_w aufgefaßt werden, denen senkrecht zur Valenzrichtung Kappen abgeschnitten sind, derart, daß in dieser Bindungsrichtung beim Zusammenfügen zweier Atome die Atomkerne sich bis auf den röntgenographischen Abstand nähern können (vgl. z. B. Abb. 1).

STUART griff den Gedanken auf und kam bekanntlich auf die fruchtbare Idee, unter Zugrundelegung der in Tabelle 1 in der 5. Horizontalreihe angegebenen Wirkungsradien gebundener Atome, Atommodelle aus Holz aufzubauen, welche die von MAGAT angegebene Kugelkalottenform haben und die, wenn man sie zu Molekülen zusammensetzt, diese in einer der Wirklichkeit nahekommenden Form wiederzugeben vermögen.

Die ersten seinerzeit (1934) konstruierten, heute noch üblichen Modelle waren dem damaligen Stand der Kenntnisse angepaßt. In voller Würdigung dieses Verdienstes STUARTS, der die Kalottenmodelle in die Chemie einführte, scheint es aber heute doch wohl gegeben, diese Kalottenmodelle den heutigen Kenntnissen über innermolekulare Abstände, Ladungsverteilung usw. mehr anzupassen, als es seinerzeit möglich

war, wodurch über das rein *Anschauliche hinaus* — besser als bisher — auch *quantitative* Fragen der Stereochemie heuristisch behandelt werden können.

Man möchte z. B. bei komplizierten, räumlich unebenen Molekülen mit vielen Freiheitsgraden der innermolekularen Rotation der Molekülteile gegeneinander *am Modell* die in den Grenzen der räumlichen Ausdehnung der Atome und Radikalgruppen *möglichen Molekülformen* ausprobieren können. Man wird dann, falls das Modell stereochemische Isomeriemöglichkeiten ergibt, die zu erkennen man auf Grund der

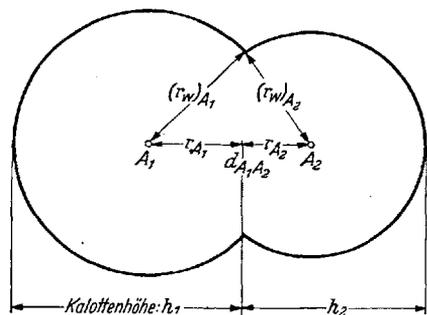


Abb. 1. Modell eines einfachen, zweiatomigen Moleküls nach MAGAT (23). r_w = W. R., d_{AA} = innermolekularer Abstand der kovalent gebundenen Atome. r_A = kovalenter Atomradius nach PAULING (27).

Formelzeichnung auf dem Papier nicht imstande ist, versuchen, die am Modell gefundenen, stereochemischen Formen experimentell zu beweisen (vgl. z. B. Abschn. VII und Abb. 32 bis 36). Oder man gewinnt am Modell neue Anhaltspunkte über Möglichkeiten einer sterischen Behinderung bei der Ausbildung *mesomerer* Formen. Bei Beantwortung dieser Frage ist zu entscheiden, ob die Molekülteile, zwischen denen Mesomerie rein

formelmäßig denkbar wäre, in einer Ebene liegen können oder nicht, was von der sterischen Volumenbeanspruchung von Substituenten abhängt (vgl. dazu die Beispiele S. 676 ff.).

Wir knüpfen folgende Forderungen an die Leistungsfähigkeit von Atomkalotten zum Aufbau von Molekülmodellen:

1. Die Atomkalotte muß nach Möglichkeit die wahren Dimensionen der Wirkungssphären der im Molekül gebundenen Atome wiedergeben. In welchen Grenzen man überhaupt von solchen Wirkungssphären sprechen kann, wird in den folgenden Abschnitten ausführlicher besprochen werden.

2. Beim Zusammenfügen der Atomkalotten muß der Kernabstand der Atome dem wahren innermolekularen Abstand entsprechen, so daß das Molekülmodell winkel- und abstandsgetreu die wahre Molekülform wiedergibt.

Man konstruiert nach MAGAT-STUART die Atomkalotte auf folgende Weise (vgl. Abb. 1):

Dem Mittelpunkte eines Atoms A_1 (z. B. eines Cl-Atoms) umschreibt man eine Kugel vom Radius $(r_w)_{A_1}$ [$(r_w)_{Cl} = 1,55 \text{ \AA}$], und schneidet im Abstand r_{A_1} , der dem mittleren Atomradius des kovalent gebundenen Atoms (nach PAULING) entspricht, eine Kugelhaube ab. ($r_{A_{Cl}} = 0,99 \text{ \AA}$).

Die Differenz: (Kalottenhöhe—Wirkungsradius) ist dann gleich dem PAULINGSchen mittleren Atomradius.

Beim Zusammenfügen zweier Atomkalotten zweier Atome A_1 und A_2 (z. B. einer Cl und einer C_{aliph} -Kalotte) entspricht dann der Abstand der Mittelpunkte dem wahren exp. innermolekularen Atom-Kernabstand: $d_{A_1-A_2}$ ($d_{\text{Cl}-C_{\text{aliph}}} = 1,76 \text{ \AA}$).

Die von der Firma Leybold nach Angaben von STUART hergestellten Atomkalotten werden nach dem genannten Prinzip angefertigt, und zwar im Übersetzungsverhältnis $q = 1 : 2 \cdot 10^8$ bzw. neuerdings im Übersetzungsverhältnis $1 : 1,5 \cdot 10^8$.

Nur die C-Kalotte bildet eine Ausnahme.

Für die Wirkungsradien der C-Atomkalotten sind zwar die Werte der Tabelle 1 im Übersetzungsverhältnis $1 : 2 \cdot 10^8$ bzw. $1 : 1,5 \cdot 10^8$ zugrunde gelegt. Dagegen berechnen sich aus der Differenz Kalottenhöhe und Wirkungsradius nach Angaben von Leybold-STUART für die C-Atome in verschiedener Bindung — aliph., arom., doppelt und dreifach — Atomradien, die zu den PAULINGSchen, experimentell gesicherten, wahren Atomradien in einem anderen Übersetzungsverhältnis stehen als $1 : 2 \cdot 10^8$ bzw. $1 : 1,5 \cdot 10^8$. Das den Leybold-Kalotten zugrunde gelegte Übersetzungsverhältnis für die Atomradien berechnet sich aus

$$q_{rA} = \frac{(\text{Kalottenhöhe} - \text{Wirkungsradius})}{\text{Atomradius nach PAULING}}$$

Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus dieser entnimmt man, daß dieses Übersetzungsverhältnis für die Atomradien ganz unterschiedliche und vom Verhältnis $1 : 2 \cdot 10^8$ bzw. $1 : 1,5 \cdot 10^8$ abweichende Werte hat.

Außerdem wird von STUART die Atomkalotte des aromatisch gebundenen C der Atomkalotte des Äthylenkohlenstoffs gleichgesetzt. Auch das muß bei einer Neukonstruktion der Kalotten geändert werden.

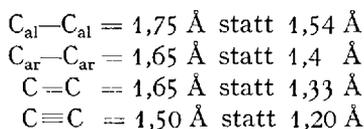
Tabelle 2. Größenverhältnisse der Leybold-Stuart-C-Atomkalotten-Modelle.

		C_{aliph}	C_{atom}	$C=$	$C \equiv$ ¹
Mittlere kovalente Atomradien nach PAULING in Å	}	0,77	0,70	0,665	0,602
(Kalottenhöhe—W.R.) cm nach LEYBOLD-STUART		alt 1,75	1,65	1,65	1,50 ¹
		neu 1,25	1,20	1,20	1,125
$q = \frac{\text{Kalottenhöhe} - \text{W.R.}}{\text{A.R. nach PAULING}}$	}	alt 2,27	2,36	2,48	2,49
nach LEYBOLD-STUART		neu 1,625	1,71	1,805	1,87

¹ Die Atomkalotte des Acetylens ist eine Kugelscheibe (vgl. Abb. 14). Daher steht für (Kalottenhöhe — W.R.) einfach die halbe Scheibendicke und für q das Verhältnis: ($1/2$ Scheibendicke): (A.R. nach PAULING).

Schließlich wurde bisher der Wirkungsradius des doppelt gebundenen C-Atoms ebenso wie der des aromatischen C-Atoms in allen Raumrichtungen gleich $1,325 \text{ \AA}$ gesetzt, wodurch die Atomkalotten eine gleichmäßig runde Form bekommen.¹ Dagegen werden in einer, weiter unten ausführlich beschriebenen, abgeänderten Konstruktion die Wirkungsradien des doppelt gebundenen und aromatischen C-Atoms *in verschiedenen Raumrichtungen verschieden groß* angesetzt, wodurch die C-Atomkalotten in ungesättigten Systemen eine mehr *prismatische* Form erhalten.

Durch die *Uneinheitlichkeit im Übersetzungsverhältnis* beim Übergang von wahren Atomdimensionen zu Atomkalottendimensionen wird in den Kalotten-Molekülmodellen eine *Disproportionierung der wahren Molekülform* verursacht², und die C,C-Abstände erscheinen zu groß. Hält man sich an die Angaben im Leybold-Prospekt, wonach die Modelle die Moleküle in 2 bzw. $1,5 \cdot 10^8$ facher Vergrößerung darstellen, was für die W. R. der anderen Atome auch zutrifft, und beachtet man, daß die Differenz (Kalottenhöhe-W. R.) dem Atomradius der kovalenten Bindung nach PAULING gleich ist, so bekommt man mit den Leybold-Kalotten folgende C,C-Abstände:



Die zu großen innermolekularen Abstände *disproportionieren das Molekülmodell und täuschen falsche stereochemische Verhältnisse vor*.

Dafür lassen sich eine Reihe überzeugende Beispiele anführen, die später ausführlich besprochen werden. Der O...Cl-Abstand im o-Oxy-chlorbenzol wäre im Molekülmodell mit Leybold-Kalotten $3,4 \text{ \AA}$ statt $2,9 \text{ \AA}$, wie er sich mit den neu konstruierten Atom-Kalotten ergibt. Der Abstand $2,9 \text{ \AA}$, entspricht aber der durch Ultrarotmessungen erwiesenen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Cl und OH. Dagegen ist eine solche Wasserstoffbrückenbindung bei einem Abstand von $3,5 \text{ \AA}$ nicht möglich.

Im o-Dichlorbenzol haben im Molekülmodell nach STUART-Leybold die Cl-Atome den Abstand $3,42 \text{ \AA}$, der also noch größer ist als der experimentelle Abstand $3,15 \text{ \AA}$, der bereits schon die Winkelaufspreizung infolge Abstoßung der sich überschneidenden Wirkungssphären enthält (S. 668). Außerdem sei auf die S. 676 (Abb. 33 bis 37) angeführten Beispiele hingewiesen.

¹ Das hat unter anderem auch zur Folge, daß sich nach den bislang verwendeten Kalottenmodellen 2 Benzolkerne bis auf den Abstand $2,65 \text{ \AA}$ mit den Ringebenen parallel aneinanderlagern können — was einer starken Wasserstoffbrückenbindung entspräche — während bei aromatischen Ringsystemen *experimentell* nur Abstände von $> 3,4 \text{ \AA}$ gemessen worden sind.

² Vgl. auch A. LÜTTRINGHAUS (21).

III. Allgemeine Grundlagen zur Berechnung von W. R. gebundener Atome.

Um eine klare Abgrenzung der Gesichtspunkte geben zu können, die für eine Konstruktion von Atomkalotten zum Aufbau von Molekülmodellen maßgebend sind, soll im folgenden kurz einiges größtenteils schon allgemeiner Bekanntes, insbesondere über die Potentiale bei einer Wechselwirkung mit VAN DER WAALSSchen Kräften erläutert werden.

Abb. 2 gibt die Potentialkurve der durch VAN DER WAALSSche Kräfte bedingten Wechselwirkungsenergie zweier Edelgasatome mit kugelsymmetrischem Potentialfeld als Funktion des Abstandes d . [Vgl. dazu vor allem auch K. WOHL (40).]

Gemäß Abb. 2 gibt es 3 charakteristische Abstandsgrößen: d_{\min} ist der Abstand, bei dem die Anziehungskräfte den Abstoßungskräften gleich sind, bei dem also die potentielle Energie ein Minimum hat. d_{\min} ist der mittlere Abstand im kondensierten Zustand bei $T = 0^\circ$ oder der Gitterabstand bei $T = 0^\circ$. d_0 ist der Abstand, bis auf den die Teilchen, ohne eine kinetische Zusatzenergie zu besitzen, bei unendlich langsamer Annäherung zusammenkommen können. d_T ist der Abstand, bis auf den sich 2 Teilchen im Mittel bei der Temperatur T einander nähern können. d_T ist stets kleiner als d_0 , weil sich infolge der kinetischen Energie der Temperaturbewegung die Wirkungssphären der aufeinandertreffenden Stoßpartner durchdringen können. d_T läßt sich aus den gaskinetischen Wirkungsquerschnitten bestimmen, die sich am besten aus Reibungskoeffizienten berechnen lassen (14).

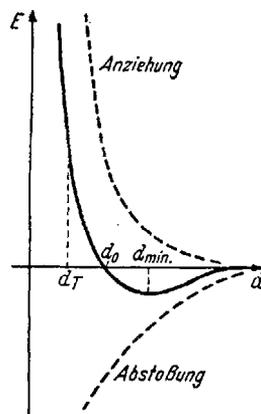


Abb. 2. Potentialverlauf der VAN DER WAALSSchen Wechselwirkung zwischen 2 Atomen als Funktion des Abstands.

In einfachen Fällen kann d_T und ebenso d_0 und d_{\min} aus den Virialkoeffizienten abgeleitet werden, wie WOHL (40) ausführlich gezeigt hat (vgl. dazu weiter unten).

Bei gleichem Partner ist $d_0/2 = r_{w_0}$. (r_{w_0} ist der Wirkungsradius der Abstoßung bezogen auf $T = 0$.) Außerdem ist: $d_T/2 = r_{w_T}$. (r_{w_T} ist der Wirkungsradius der Abstoßung bei T .) Besonders zu bemerken ist noch, daß der Ausdruck „Wirkungsradius“ sich auf die Abstoßungskräfte bezieht.

Wir müssen noch danach fragen, wie die charakteristischen Abstände d bei Molekülen, also z. B. bei O_2 , Cl_2 usw. definiert sind.

Diese einfachen Moleküle haben, bei Berücksichtigung der Wirkungssphären der Atome, die in Abb. 1 gezeichnete Form, wie zum ersten Male von MAGAT (23) und SPERRY und MACK (35) angegeben wurde.

¹ Vgl. auch S. 669, Anmerkung 1.

Man definiert nun das „Molekylvolumen“ als Volumen derjenigen „fiktiven“ Kugel, die dasselbe Volumen hat, wie das Molekül in der in Abb. 1 gezeichneten Form. Daher besteht die Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{4\pi}{3} [(r_w)_{A_1}^3 + (r_w)_{A_2}^3] - \frac{\pi}{3} \{ [(r_w)_{A_1} - r_{A_1}]^2 [2(r_w)_{A_1} + r_{A_1}] - \\ - [(r_w)_{A_2} - r_{A_2}]^2 [2(r_w)_{A_2} + r_{A_2}] \} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

d ist dann der Durchmesser der fiktiven Kugel, die dem Molekylvolumen des zweiatomigen Moleküls gleichgesetzt wird. Entsprechend d_0 , d_T

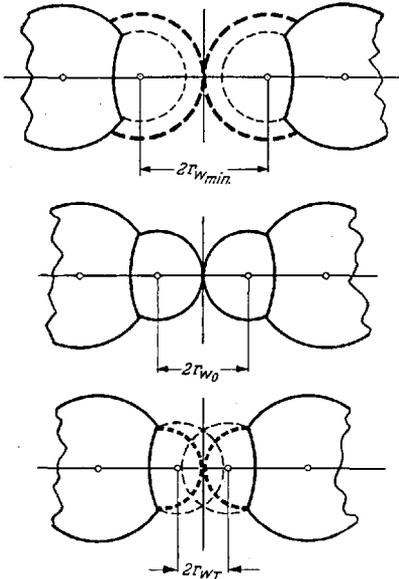


Abb. 3. Veranschaulichung der Bedeutung von $r_{w_{\min}}$, r_{w_0} und r_{w_T} am Modell zweier in verschiedenen Molekülen gebundener Atome im Zustand $E_{AA} = E_{\min}$, $E_{AA} = 0$ und $E_{AA} = E_T$ (Abstoßung).

und d_{\min} gibt es verschiedene effektive Molekylvolumina, denen — gemäß Gl. (1) — jeweils auch bestimmte Wirkungsradien r_{w_0} , r_{w_T} und $r_{w_{\min}}$ entsprechen. Man könnte r_{w_0} als den eigentlichen W.R. eines gebundenen Atoms bezeichnen, da im Abstand $2r_{w_0}$ das Wechselwirkungspotential zweier sich berührender, an verschiedene Moleküle gebundener Atome Null ist. Die Bedeutung von $r_{w_{\min}}$ und r_{w_T} im Vergleich zu r_{w_0} ist für den Fall zweier gleicher, in verschiedenen Molekülen gebundener Atome in Abb. 3 veranschaulicht. Bei T überschneiden sich die durch r_{w_0} gegebenen W. Sphären.

Wie weit d_0 und d_{\min} auseinanderliegen und welchen Wert d_T bei einer bestimmten Temperatur T annimmt, hängt weitgehend von der Steilheit der Potentialkurve, d. h. von der Art und Größe der miteinander konkurrierenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte ab.

Als anziehende VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen kovalent gebundenen Atomen kommen in Frage (6) (9)

a) Störungskräfte 2. Ordnung; Dispersionskräfte nach SLATER-LONDON (20), (31), die sich als Störung der Nullpunktsschwingungen der Atomelektronen beschreiben lassen. $E_{\text{Disp}} = \text{prop} \frac{\alpha^2}{d^6}$.

b) Dipolkräfte: $E_{\text{Dipol}} = \text{prop} \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{d^3}$ und Polkräfte höherer Ordnung.

c) Induktionskräfte $E_{\text{Ind}} = \text{prop} \frac{\alpha^2}{d^6}$.

Abstoßungskräfte kommen zustande:

1. durch Abstoßung der Außenelektronen
 a) infolge rein COULOMBScher Wechselwirkung; b) infolge von wellenmechanischen Austauschkräften zwischen den Elektronen abgesättigter Elektronenpaare.

2. durch die Abstoßung der Effektivladungen zweier Dipole, wenn die sich berührenden Atome einer *polaren* Bindung angehören und gleichen Ladungssinn haben, z. B. bei der Annäherung zweier O-Atome zweier Carbonylgruppen: $-\overset{\rightarrow}{\text{C}}=\overset{\rightarrow}{\text{O}} \dots \overset{\leftarrow}{\text{O}}=\overset{\leftarrow}{\text{C}}-$.

Das Abstoßungspotential fällt insgesamt steil mit hoher Potenz des Abstandes ab:

$$E_{\text{Abst}} = K_1 e^{-K_2 d}.$$

Die *Größe der Wirkungsradien gebundener Atome* hängt von einer Reihe von Faktoren ab:

a) von der Art der Bindung im Molekül; b) vom Partner, dem gegenüber sich der W. R. geltend macht; c) von der Richtung — bezogen auf die Valenzrichtung —, in der sich der Partner nähert, und d) von der Temperatur — wie schon erläutert.

Der unter a) genannte Einfluß macht sich besonders beim Wasserstoff bemerkbar: z. B. ist der Abstand $2 r_{w\text{min}}$ zweier in zwei verschiedenen H_2 -Molekülen gebundener H-Atome 3 \AA und r_{wT} für ($T = 300^\circ$) etwa 2 \AA (11), (37). Dagegen berechnet sich der W. R. einer C-H-Bindung zu $r_{w\text{min}} = 1,01 \text{ \AA}$ und $r_{wT} = 0,95 \text{ \AA}$ (Näheres S. 659 ff.). Das heißt der Abstoßungswall der Abstoßung in Richtung der H-H-Bindung ist im H_2 weicher als der einer C-H-Bindung in Richtung der C-H-Bindung. Man spricht darum am besten nicht vom „W. R.“ des H-Atoms, sondern vom W. R. einer X-H-Bindung in Richtung der X-H-Valenz. Dabei wird der W. R. vom Kernmittelpunkt des H-Kerns gerechnet, der in der Elektronenhülle des Atoms X sitzt.

Wieder ganz andere Verhältnisse treffen wir bei solchen XH-Bindungen an, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, wie z. B. die OH-, NH- und FH-Bindungen. In diesen ist der W. R. des H bzw. der X-H-Bindungen in Richtung der X-H-Valenz besonders klein, so daß die zwischenmolekularen Abstände der zu einer Wasserstoffbrückenbindung $\text{X}-\text{H} \dots \text{X}-$ oder $\text{X}-\text{H} \dots \text{Y}-$ gebundenen Atome $d_{\text{x} \dots \text{x}}$ bzw. $d_{\text{x} \dots \text{y}}$ relativ gering sind (2,5 bis 2,9 \AA), im Vergleich zu den sonst im allgemeinen beobachteten zwischenmolekularen Abständen (3 bis $> 3,5 \text{ \AA}$).

Weiterhin wird zu unterscheiden sein, ob die Atome einfach, doppelt, dreifach oder in einem aromatischen Ringsystem gebunden sind. Es empfiehlt sich z. B. in einer Bindung $-\text{X}=\text{Y}$ (vgl. Abb. 4)

führt. Das zur Hauptsache¹ auf dem Dispersionseffekt beruhende *Anziehungspotential* ist praktisch dasselbe geblieben, so daß durch eine Vergrößerung von E_{Abst} r'_T , r'_0 , r'_{min} größer sind als r_T , r_0 und r_{min} (vgl. dazu Abb. 6).

Auf die S. 649, unter c) erwähnte Richtungsabhängigkeit der W. R. wird weiter unten ausführlicher eingegangen. Die Richtungsabhängigkeit der Wirkungsradien gebundener Atome bedingt, daß die unter Verwendung der W. R. berechneten Atommodelle gebundener Atome nicht immer Kugelcharakter haben, sondern daß die Atommodelle auch prismatisch aussehen können. Zum Beispiel das C-Atommodell des C im doppelt gebundenen oder aromatisch gebundenen Zustand (S. 659).

IV. Wirkungsradien der in Molekülen gebundenen Halogenatome

1. $r_{w\text{min}}$, r_w und r_{wT} .

Die sich berührenden, im Molekül gebundenen Atome seien *unpolar* d. h. die Bindung, an der sie beteiligt sind, soll kein Dipolmoment haben. Dieser Fall ist realisiert, wenn sich 2 Halogen-Atome zweier $(\text{Hal})_2$ -Moleküle mit ihren Wirkungssphären berühren.

Aus der Gas- und Flüssigkeitsdichte bei Temperaturen $T > 0^\circ$ extrapoliert man mit Hilfe der CAILLETET-MATTHIASschen Linie die Dichte: $s_{T=0}$ und berechnet damit das Nullpunkts-„Mol-Volumen“ $(M. V.)_{T=0} = \frac{M}{s_{T=0}}$. Die Moleküle befinden sich in Abständen d_{min} der potentiellen Energie. Man definiert das „Molekülvolumen“: $(V_{\text{min}})_{\text{Mol}} = 4\pi/3 (d_{\text{min}}/2)^3$, das ist das Volumen derjenigen „fiktiven Kugel“, die dasselbe Volumen hat wie das der in Wirklichkeit nicht kugelförmigen $(\text{Hal})_2$ -Moleküle (vgl. S. 648).

Diese „Molekülkugeln“ berühren sich bei $T = 0$ im Abstand d_{min} und haben zwischen sich unausgefüllte Hohlräume. Daher ist das durch N_L dividierte „Mol-Vol.“ nicht gleich dem Molekülvolumen $(V_{\text{min}})_{\text{Mol}}$ sondern $(M. V.)$ muß noch mit der Packungszahl γ multipliziert werden². Es ist:

$$\frac{\gamma}{N_L} (M. V.) = \frac{4\pi}{3} (d_{\text{min}}/2)^3,$$

also

$$d_{\text{min}} = \sqrt[3]{\frac{6 M \cdot \gamma}{s_{T=0} \cdot N_L \cdot \pi}}. \quad (2)$$

Mit $\gamma = 0,74$ kann aus dem M. V. nach Gl. 2 und 1 der Reihe nach d_{min} und $r_{w\text{min}}$ berechnet werden. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 3 wiedergegeben (1. und 2. Horizontalreihe).

¹ Wenn man vom geringeren Anteil des Induktionseffektes absieht.

² γ ist etwa = 0,70, bei leichten Molekülen mit ausgeprägter Nullpunktsbewegung — (insbesondere bei H_2) — bis maximal 0,740 bei schwereren Teilchen. Ob $\gamma = 0,7$ oder 0,74 genommen wird, macht nicht mehr als 1% in d_{min} aus.

Die mittleren Molekülabstände $2r_{wT} = d_T$ bei gewöhnlichen Temperaturen T ergeben sich aus den an Gasen gemessenen Reibungskoeffizienten (14) und stehen in Tabelle 2 in der 3. Horizontalreihe. Aus diesen, an den Halogenen im Gas gemessenen mittleren Wirkungsdurchmessern d_T berechnet sich nach Gl. (1) der W. R. r_{wT} der in den Halogenmolekülen gebundenen Halogenatome (4. Horizontalreihe, Tabelle 3).

Bei dem hier vor allem interessierenden Problem der sterischen Volumenbeanspruchung von Atomen in organischen Molekülen handelt es sich aber durchweg um Moleküle, in denen die Halogene *polar* an andere Atome gebunden sind. Wie sich im Sinne der Abb. 5 abschätzen läßt, ist bei *polar* gebundenen Halogenen die *prozentuale* Abnahme der Wirkungsradien von $r'_{w\min}$ zu r'_{wT} etwa die gleiche wie beim Übergang von $r_{w\min}$ zu r_{wT} .

$$\frac{r'_{w\min} - r'_{wT}}{r'_{w\min}} = \frac{r_{w\min} - r_{wT}}{r_{w\min}} \quad (3)$$

Aus Gl. (3) kann mit den $(r_{w\min} - r_{wT})/r_{w\min}$ -Werten in Tabelle 3 das r'_{wT} der *polar* gebundenen Halogene abgeschätzt werden, da die $r'_{w\min}$ aus den von PAULING angegebenen mittleren Krystallgitterabständen der sich berührenden, kovalent an C gebundenen Halogenatome bekannt sind (Tabelle 1, 3. Horizontalreihe und Tabelle 3, 6. Horizontalreihe) †. Die aus $r'_{w\min}$ nach G. (3) berechneten Wirkungsradien r'_{wT} = polar gebundener Halogenatome sind in der 7. Horizontalreihe der Tabelle 3

Tabelle 3. Wirkungsradien gebundener Halogenatome.

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
$d_{\min} \cdot 10^8$ aus Null-P.-Vol. [Gl. (2)]	—	4,25	4,59	4,81
$r_{w\min} \cdot 10^8$ aus d_{\min} nach Gl. (1)	—	1,76	1,85	1,96
$d_T \cdot 10^8$ aus Reibungskoeffizient	—	3,70	4,04	4,46
$r_{wT} \cdot 10^8$ des Halogens im (Hal) ₂ aus d_T nach Gl. (1)	—	1,51	1,64	(1,71) ¹
$(r_{w\min} - r_{wT})/r_{w\min} \cdot 100$	—	14	11	13
$r'_{w\min} \cdot 10^8$ des polar geb. Hal. aus Gitterabständen nach PAULING	1,35 ² (1,45)	1,8	1,95	2,15
$r'_{wT} \cdot 10^8$ des polar geb. Hal. ber. mit $r'_{w\min}$ nach Gl. (3)	1,30 ³	1,55	1,75	1,90

¹ Korrigiert auf gewöhnliche Temperaturen. ² Der von PAULING angegebene Wert 1,35 Å ist zu klein und entspricht dem F ... F-Abstand der in einer Wasserstoffbrückenbindung gebundenen F-Atome. Der eingeklammerte Wert dürfte besser stimmen (vgl. auch S. 665). ³ Durch Extrapolation geschätzt.

† Siehe Fußnote 1, S. 653.

aufgeführt. Wir sehen aus den Werten Tabelle 3 unter anderem folgendes:

Die $r'_{w_{\min}}$ -Werte des in den Halogenen unpolar gebundenen Halogens sind alle etwas kleiner als die W. R. $r'_{w_{\min}}$ der Halogene in polarer Bindung. Die r'_{w_T} -Werte sind nicht nennenswert verschieden von den von STUART (Tabelle 1) angegebenen W. R. der Halogene¹. STUART setzt:

$$\frac{r'_{w_T}}{r'_{w_{\min}}} = \frac{d_T}{d_{\min}} \approx 0,91$$

und „gleicht die so berechneten r'_{w_T} -Werte untereinander aus“ (38).

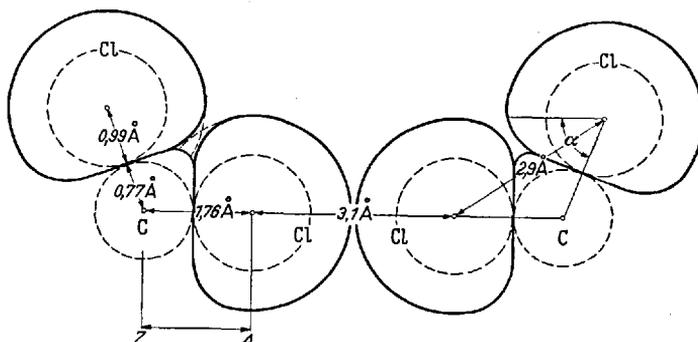


Abb. 7. Charakteristische C-Cl- und Cl-Cl-Abstände bei der Berührung zweier CCl_4 -Moleküle im richtigen Größenverhältnis. Innerer gestrichelter Kreis: Atomradius von C und Cl nach PAULING.

2. Richtungsabhängigkeit der Wirkungsradien der am gleichen Zentralatom gebundenen Halogenatome.

Abb. 7 zeigt folgende charakteristischen Abstände:

a) Innermolekularer Abstand $d_{Z\dots A}$ zwischen den Atomzentren der kovalent miteinander gebundenen Atome Z und A. Zum Beispiel:

$$d_{\text{CCl}} = (0,77 + 0,99) \text{ \AA} = 1,76 \text{ \AA}.$$

b) Innermolekularer Abstand $d_{i_{A\dots A}}$ zwischen 2 am gleichen Zentralatom Z gebundenen Außenatomen A: Zum Beispiel:

$$d_{i_{\text{Cl}\dots\text{Cl}}} (\text{im } \text{CCl}_4) = 2,9 \text{ \AA}.$$

¹ Die Hauptunsicherheit der hier und der von STUART zugrunde gelegten Berechnungsart dürfte dadurch bedingt sein, daß für $r'_{w_{\min}}$ der Hal... Hal-Abstand der in benachbarten Molekülen gebundenen Halogenatome im *Krystallgitter* genommen wird. Im Gitter ist aber jedes Molekül von vielen anderen umgeben. $(d'_{\min})_{\text{kryst}} = 2r'_{w_{\min}}$ entspricht daher dem Minimum der potentiellen Energie des Gesamtsystems. Man müßte aber bei der Berechnung von r'_{w_T} nach Gl. 3 den Minimum-Abstand des Potentialminimums zweier *freier*, sich berührender, mit VAN DER WAALSschen Kräften gebundener Moleküle kennen.

c) Zwischenmolekularer bzw. intermolekularer Abstand $d_{A\dots A}$ zwischen den sich berührenden, in *verschiedenen* Molekülen gebundenen Atomen (z. B. in Abb. 7 $d_{Cl\dots Cl} = 3,1 \text{ \AA}^1$).

d) Schließlich gibt es noch den in Abb. 7 nicht enthaltenen Abstand $d_{Hal\dots Hal}$ zwischen 2 im *gleichen* Molekül, aber an verschiedenen Atomen A_1 und A_2 gebundenen Halogenen (z. B. Abstand der Cl-Atome im 1,2-Dichloräthan, die sich in der cis-Stellung miteinander berühren (vgl. S. 675).

Es zeigt sich, daß die unter b) genannten Abstände $d_{iA\dots A}$ zweier am gleichen Zentralatom gebundener Atome häufig *kleiner* sind als die unter c) genannten Abstände $d_{A\dots A}$. In der linken Hälfte der Abb. 7 sind die sich überschneidenden Wirkungssphären gestrichelt gezeichnet. [Vgl. aber S. 669, Anm. 1.] Es ist aber zu beachten, daß die Wirkungsradien der am *gleichen Zentralatom Z* gebundenen Atome A durch die kovalente Bindung Z—A beeinflußt werden. In einem gewissen Winkelbereich α mit der Valenzrichtung Z—A (vgl. Abb. 7) wird die Wirkungssphäre von A nicht nur durch die an der Bindung Z—A *nicht* beteiligten Außenelektronen von A, sondern auch durch die Bindungselektronen der Z—A-Bindung bedingt, deren hauptsächlichste Ladungsdichte aber um die kovalente Bindungsrichtung Z—A zylindersymmetrisch verteilt ist. Das führt zu einer *Kontraktion* der VAN DER WAALSSchen Wirkungssphäre im Winkelbereich α . Dem ist durch eine birnenförmige Abschnürung der Atomwirkungssphäre in Abb. 7 Rechnung getragen. Demzufolge können sich die Atome unter Umständen — wenn sie am gleichen Atom gebunden sind — einander stärker nähern als den eigentlichen zwischenmolekularen VAN DER WAALSSchen Wirkungsradien entspricht (S. 669).

Dagegen sind die unter *d* genannten Abstände für solche stereochemischen Fragen ausschlaggebend, bei denen es auf die Raumbeanspruchung von Atomen oder charakteristischen Atomgruppen ankommt, die an *verschiedenen* Atomen im *gleichen* Molekül gebunden sind (z. B. behinderte freie Drehbarkeit zweier Cl-Atome in 1,2-Dichloräthan oder in der 2,2'-Dichlor-Diphensäure (vgl. auch S. 676ff.).

Wir wollen den halben mittleren Abstand zweier am *gleichen* Atom gebundener Atome als „verkleinerten“ W. R. durch das Symbol $[r_w]$

¹ Eigentlich müßte in Abb. 7 zwischen 2 verschiedenen W.R. unterschieden werden. Der Cl...Cl-Abstand $3,1 \text{ \AA}$ entspricht $2r_{wT}$ im T-Stoß bei etwa 300° . Handelt es sich dagegen um die Frage, ob sich die Wirkungssphären der am gleichen C gebundenen Halogenatome überschneiden, so ist es nicht richtig, bei den durch die Valenzkraft weitgehend thermisch fixierten Cl-Atomen den W.R. r_{wT} zugrunde zu legen, sondern man müßte besser den innermolekularen Hal-Hal-Abstand mit $2r_{w_{\min}}$ vergleichen. In Abb. 7 ist aber r_{wT} gezeichnet, um den später bei der Konstruktion von Atomkalottenmodellen zugrundegelegten Verhältnissen Rechnung zu tragen (vgl. dazu auch S. 669 und Anm. 1, S. 669).

kennzeichnen. $[r_w]$ hängt, wie nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich ist, weit mehr von der Art der Bindung ab, als es bei den effektiven VAN DER WAALSSchen Wirkungsradien zweier an *verschiedenen* Atomen gebundener Atome der Fall zu sein scheint.

Tabelle 3a. Aus experimentellen Kernabständen erhaltene $[r_w]$ -Werte der Halogene.

Fluor: $r'_{w\min} = 1,45 \text{ \AA}$; $r'_{wT} = 1,30 \text{ \AA}$

	OF ₂	PF ₃	BF ₃
$[r_w] \text{ \AA}$	1,08	1,195	1,125

Chlor: $r'_{w\min} = 1,80 \text{ \AA}$; $r'_{wT} = 1,55 \text{ \AA}$

	CCl ₄	SiCl ₄	BCl ₃	CH ₂ Cl ₂	PCl ₃	AsCl ₃	OCl ₂	SCl ₂	SnCl ₄
$[r_w] \text{ \AA}$	1,45	1,63	1,49	1,615	1,505	1,695	1,4	1,54	1,89

Brom: $r'_{w\min} = 1,95 \text{ \AA}$; $r'_{wT} = 1,75 \text{ \AA}$

	CBr ₄	SiBr ₄	GeBr ₄	CH ₂ Br ₂	BBr ₃	AsBr ₃
$[r_w] \text{ \AA}$	1,58	1,747	1,89	1,805	1,625	1,79

Jod: $r'_{w\min} = 2,15 \text{ \AA}$; $r'_{wT} = 1,90 \text{ \AA}$

	CJ ₄	SnJ ₄	CH ₂ J ₂	IJ ₃	AsJ ₃	SbJ ₃
$[r_w] \text{ \AA}$	1,75	2,15	2,03	1,89	1,96	2,05

Tabelle 3a gibt die experimentellen, aus Kernabständen ermittelten $[r_w]$ in einigen Halogenmolekülen.

Der Vergleich von $[r_w]$ mit $r'_{w\min}$ und r'_{wT} führt zu folgendem Ergebnis:

- Die $[r_w]$ bleiben ausnahmslos unter $r'_{w\min}$.
- Bei F, Cl, und Br sind die meisten $[r_w]$ -Werte sogar kleiner als r'_{wT} , woraus zu ersehen ist, daß die Wirkungssphären beträchtlich zusammengedrückt sind¹.
- Die $[r_w]$ -Werte sind erheblich von der Art der Bindung abhängig, also vom Zentralatom.
- Bei den Tri- und Di-Halogeniden wäre die Möglichkeit gegeben, daß die Halogene einander ausweichen². Bei gleichem Zentralatom ist daher in diesen Verbindungen $[r_w]$ größer als in den Tetrahalogeniden.

¹ Bei größerem Zentralatom z. B. im GeBr₄ berühren sich die Halogenatome wegen des großen Atomradius des Zentralatoms nicht.

² Das ist ja bekanntlich auch der Grund dafür, daß bei N, P und As, bei O oder S als Zentral At. die Valenzwinkel größer sind als 90°, wie nach der quantenmechanischen Berechnung der Ladungsverteilung zu erwarten wäre.

Der Grad des Auseinanderspreizens der Valenzwinkel, als Folge der Abstoßung der sich überschneidenden Wirkungssphären, hängt von der Steifheit der Valenz ab, die sich in der *Deformationsschwingungsfrequenz* dokumentiert. Der Vergleich der Hal... Hal-Abstände in CCl_4 gegenüber CH_2Cl_2 und in CBr_4 gegenüber CH_2Br_2 zeigt recht deutlich die Winkel aufweitung¹ in den unvollständig halogenierten Verbindungen. — Wegen *c* dürfte strenggenommen nur der Hal... Hal-Abstand von Verbindungen mit *gleichem* Zentralatom verglichen werden.

In einer neueren Arbeit berechnet THEILACKER (39) Wirkungsradien nach einem Prinzip, das — soweit es in den untersuchten Fällen Berechtigung hat — offenbar zu den von uns mit $2[r_w]$ bezeichneten innermolekularen Abständen zwischen den an gleichen Zentralatomen gebundenen Atomen führt. Beispielsweise ist $[r_w]$ in CH_2Cl_2 und CHCl_3 $2,93/2 = 1,46 \text{ \AA}$, während THEILACKER den W. R. für das am gleichen Zentralatom gebundene Cl-Atom zu $1,45 \text{ \AA}$ berechnet. Für Br ist $[r_w] = 3,15/2$ bis $3,17/2 \text{ \AA} = 1,58 \text{ \AA}$, und r_w (nach THEILACKER) $= 1,62 \text{ \AA}$.

Die von THEILACKER angegebenen Wirkungsradien (Tabelle 1, 4. Horizontalreihe) sind daher im allgemeinen kleiner als die in Tabelle 3 angegebenen intermolekularen Wirkungsradien r'_{wT} .

V. Wirkungsradien und Atomkalotten von C, N, O und H in verschiedenen Bindungsarten.

1. Allgemeine Bemerkungen über W. R. von σ - und π -Elektronen und deren Richtungsabhängigkeit.

Beim Kohlenstoff sind im vierbindigen Zustand *alle* Außenelektronen auf die 4 Bindungen verteilt, so daß am Kohlenstoffrumpf nur noch die fest gebundenen, kernnahen Elektronen der K-Schale übrigbleiben, die nur einen geringen W. R. nach außen haben. Wie groß der W. R. des Kohlenstoffrumpfes im vierbindigen Zustand ist, läßt sich auf Grund direkter experimenteller Daten nicht angeben.

Man kann daher nicht vom W. R. des aliphatischen Kohlenstoffs sprechen, *sondern nur vom W. R. des Bindungselektronenpaares der σ -Bindung* der an den aliphatischen Kohlenstoff gebundenen Atome (vgl. Abb. 8). Im CH_4 haben wir die 4 Wirkungssphären der 4 CH-Bindungen, von denen der Kohlenstoffrumpf ganz eingehüllt ist. Man vermag nur etwas über den Abstand auszusagen, bis auf den sich 2 an verschiedenen CH_4 -Molekülen gebundene H-Atome in Richtung der Valenz einander nähern können. Daraus läßt sich der W. R. des an C gebundenen H in einer CH-Bindung berechnen. Im Äthan kommt zu den Wirkungssphären der CH-Bindungen die der σ -C—C-Bindung. Diese ist einer *direkten*

¹ Der Valenzwinkel Hal—C—Hal ist bei CHCl_3 und bei CH_2Cl_2 112° statt $109^\circ 27'$.

Messung aus Gitterabständen, Stoßquerschnitten usw. *nicht zugänglich*. Die Ladungsverteilung der σ -Elektronen ist um die Valenzrichtung als Achse quasi zylindersymmetrisch (vgl. Abb. 8). Ihre Wirkung nach außen ist mehr um die Valenzrichtung als Achse konzentriert als die der π -Elektronen einer Doppelbindung oder einer aromatischen Bindung. Die σ -Elektronen sind im Mittel kernnäher als die π -Elektronen; entsprechend ist ihre optische Anregbarkeit ($\lambda < 1500 \text{ \AA}$) geringer als die der π -Elektronen, deren Anregung bei $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ liegt. *Der W. R. der Abstoßung der σ -Elektronen einer einfachen CC-Bindung wird also geringer sein als der W. R. der π -Elektronen*, der — wie weiter unten gezeigt werden wird — mit etwa $1,6 \text{ \AA}$ anzusetzen ist. Der σ -Elektronen-W. R. der C—C-Bindung wird aber *größer* sein als der W. R. einer σ -C—H-Bindung, weil bei der C—H-Bindung das in der Elektronenhülle sitzende Proton die Elektronenhülle versteift und kontrahiert [$(r_{wT})_{CH} = 0,9$ bis $1,0 \text{ \AA}$, vgl. S. 661]. Wir setzen den W. R. der aliphatischen σ -Bindung

$$(r_{wT})_{C\sigma} = 1,3 \text{ \AA} \quad (\text{vgl. a. S. 661}).$$

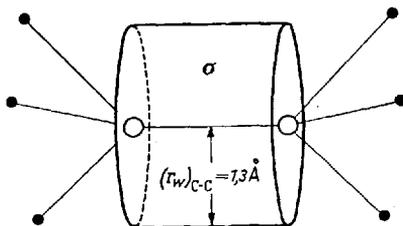


Abb. 8. Wirkungsradien der Bindungselektronen einer σ -Bindung.

Die Daten der aliphatischen C-Atomkalotte sind im Übersetzungsverhältnis $1 : 2,10^8$: $h = 4,14 \text{ cm}$, $r_w = 2,6 \text{ cm}$, $r_A = h - r_w = 1,54 \text{ cm}$. Der Winkel der 4 Flächennormalen ist $109^\circ 27'$.

STUART setzt den W. R. des aliphatischen und aromatisch gebundenen C praktisch gleich, nämlich $1,37 \text{ \AA}$ und $1,325 \text{ \AA}$. Der W. R. des aromatisch gebundenen C ist also sogar etwas kleiner angesetzt worden. STUART unterschied seinerzeit nicht zwischen W. R. von σ - und π -Elektronen.

2. W. R. und Atomkalotten des Kohlenstoffs in doppelter, dreifacher und aromatischer Bindung.

Aus dem Molekülgitter aromatischer Verbindungen ist der VAN DER WAALSsche Abstand aromatisch gebundener C-Atome bekannt. Alle aromatischen Ringsysteme haben in einer Lage, bei der die Ringebenen parallel liegen, einen mittleren VAN DER WAALSSchen Abstand $d_{w\min} \approx 3,7 \text{ \AA}$ ($r_{w\min} \approx 1,85 \text{ \AA}$). In diesem relativ großen Gleichgewichtsabstand kommt zum Ausdruck, daß — anschaulich gesprochen — die π -Elektronen mehr nach außen an die Moleküloberfläche verlagert sind, im Gegensatz zu den mehr um die C,C-Bindung lokalisierten σ -Elektronen einer *aliphatischen* Bindung. Dem entspricht — wie schon erwähnt — die leichtere Lichtanregbarkeit der π -Elektronen.

Im Falle ungesättigter C=C-Bindungen mit π -Elektronen spricht man am besten nicht von den Wirkungsradien der *Atome*, sondern von Wirkungssphären der C=C-Bindung (vgl. dazu Abb. 9 und die später abgebildeten Modelle).

Entsprechend haben die „Wirkungssphären“-Atommodelle der doppelt und aromatisch gebundenen C-Atome prismatische Form (vgl. Abschn. VII) und nicht die Gestalt von Kugeln mit abgeschnittenen Kugelhauben.

Setzen wir entsprechend der Erfahrung r_{wT} der π -Elektronenwolke bei normaler Temperatur etwa um 10% $< r_{w\min}$, so bekommen wir für den W.R. der Abstoßungskräfte der π -Elektronenwolke einer aromatischen Bindung:

$(r_{wT})_{C\pi} \approx 1,6 \text{ \AA}$. Denselben Wert setzen wir für den W. R. der π -Elektronen einer C=C-Doppelbindung (Gitterabstände $2r_{w\min}$ zweier C=C-Bindungen im Äthylengitter $\approx 3,7 \text{ \AA}$).

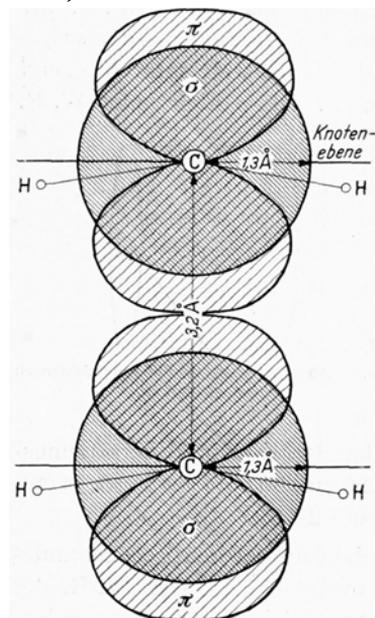


Abb. 9.

Abb. 9. Schema zur Veranschaulichung der Wirkungssphären zweier paralleler C—C-Bindungen mit σ - und π -Elektronen. In der Knotenebene ist die Ladungsdichte Null.

Blickrichtung: Frontal in Richtung der C=C-Achse.

Abb. 10. Schema der Wirkungssphären der π -Elektronen einer C \equiv C-Bindung im Acetylen in einer Schnittebene senkrecht zur C,C-Dreifachbindung.

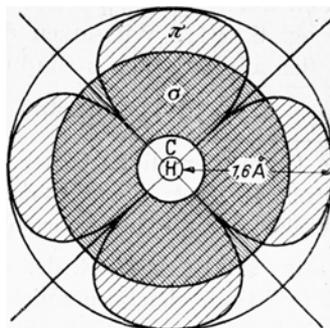


Abb. 10.

Abstoßungswall charakterisierende Wirkungssphäre des π -Elektronensystems des Acetylens praktisch zylindersymmetrisch um die C \equiv C-Bindung liegt. Abb. 10 gibt das Schema der Wirkungssphären mit den Knotenflächen.

Abb. 11, 12 und 13 geben die Konstruktionsmaße der entsprechenden Atomkalotten des aromatisch und des doppelt gebundenen C im Äthylen¹ und in Fünferingen (Cyclopentadien, Furan, Pyrrol usw.) im Übersetzungsverhältnis 1:2 · 10⁸.

Die Maße der Atomkalotten-Scheibe des 3fach gebundenen C sind im Übersetzungsverhältnis 1:2 · 10⁸: Dicke = 2,74 cm, $r_w = 3,2$ cm. Vgl. dazu das Kalottenmolekülmodell des Acetylens Abb. 14 und die Figurenlegende.

¹Die C=—Atomkalotte des doppelt gebundenen C in offenen konjugierten Systemen ist wie Abb. 12. Die eine Seitenfläche hat aber einen Abstand von 1,49 Å statt 1,54 Å. Dieser Abstand entspricht dem $\frac{2}{3}$ -C-C-Abstand z. B. im Butadien.

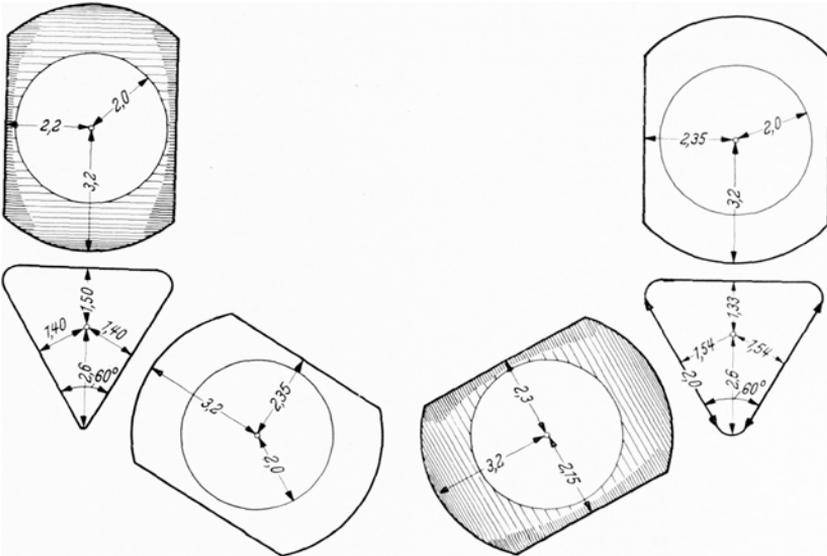


Abb. 11.

Abb. 12.

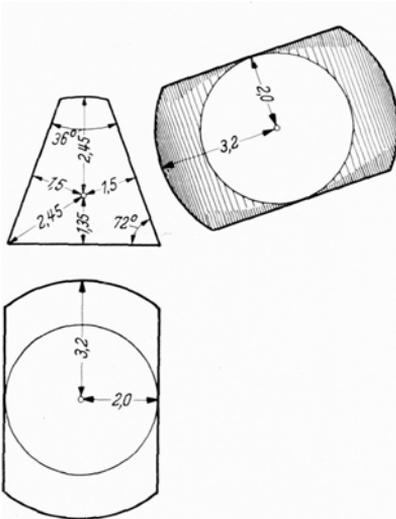


Abb. 13.

Abb. 11. Atomkalotte des aromatisch gebundenen C (schraffierte Fläche ist abgerundet) (vgl. Anm. 1, S. 673).

Abb. 12. Atomkalotte des doppelt gebundenen C in Äthylen (vgl. Anm. 1, S. 672).

Abb. 13. Atomkalotte des doppelt gebundenen C in Fünfferringen.

Abb. 14. Kalotten-Molekülmodell des Acetylens. Die planen Begrenzungsflächen der C≡-Kalottenscheibe haben im Gegensatz zur STUART-Kalottenscheibe haben im Gegensatz zur STUART-Kalottenscheibe verschiedene Durchmesser (4 und 6 cm) und verschiedene Abstände vom Mittelpunkt (1,54 und 1,2 cm).

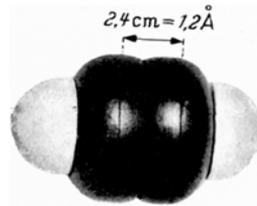


Abb. 14.

3. W. R. und Atomkalotte des Wasserstoffs in einer C—H-Bindung.

Der W.R. einer C—H-Bindung ergibt sich aus den Gitterabständen fester Kohlenwasserstoffe. Zwei CH₁ haben im Gitter den Gleichgewichtsabstand $2r_{\min} = 4,2 \text{ \AA}$. Bedenkt man, daß der spektroskopische CH-Abstand im CH₄

1,09 Å beträgt, so kommt man zu einem W.R. des H in Richtung der C-H-Bindung von $r_{w_{\min}} = 1,01$ Å [vgl. STUART (37) und MACK (22)].

Um aus $r_{w_{\min}}$ den W.R. bei der Temperatur $T = 300^\circ$ zu ermitteln, ist man auf Stoßquerschnittsmessungen angewiesen. Aus dem Stoßquerschnitt von CH_4 $q = 7,72 \cdot 10^{-16}$ berechnen MELLAVEN und MACK (24) den W.R. r_{w_T} des an C gebundenen H unter der Annahme, daß das CH_4 infolge seiner hohen Rotationsfrequenz praktisch eine rotationssymmetrische Wirkungssphäre ausfüllt. Der Kugelradius der Wirkungssphäre ist

$r = \sqrt{\frac{q}{\pi}} = 1,57$ Å. Zieht man davon den C-H-Atomabstand = 1,09 Å ab, so bekäme man für den W.R. des an C gebundenen H $r_{w_T} = 0,48$ Å. Diese Berechnungsart geht aber von der speziellen Annahme aus, daß ein H eines CH_4 -Moleküls immer nur in der in Abb. 15 mit b

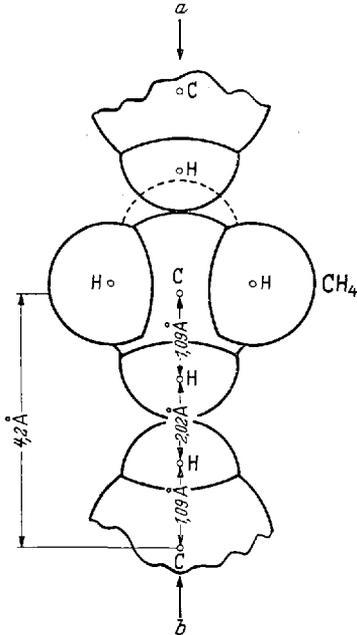


Abb. 15. Schema zur Berechnung des W.R. eines H in einer CH-Bindung.

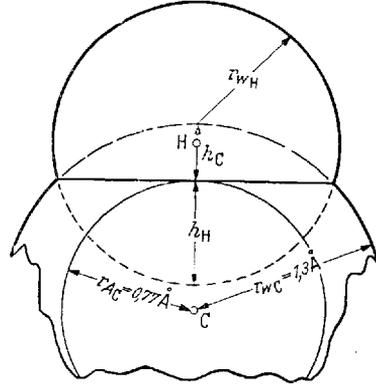


Abb. 16. Schema zur Berechnung des W.R. des H in einer CH-Bindung nach Gl. (4).

gekennzeichneten Richtung mit einem anderen CH_4 -Molekül zusammenstoßen kann. Es erfolgen aber auch Stöße in Richtung a, in der ein H auf die Wirkungssphäre des C-Rumpfes trifft. Daher ist der von MELLAVEN und MACK aus dem experimentellen Stoßquerschnitt berechnete W.R. der CH-Bindung zu klein.

Man kann aber das Volumen des Kalottenmolekülmodells, das aus den Wirkungssphären-Kalotten der 4 H-Atome und der C-Kalotte aufgebaut ist, dem Volumen $\frac{4\pi}{3} 1,57^3$ adäquat setzen, das sich aus dem Stoßquerschnitt ergibt. Das entspricht der für 2atomige Moleküle gültigen Gl. (1), S. 648. Dann berechnet sich $(r_{w_T})_H = x$ für H in einer CH-Bindung nach der Gl. (4) (vgl. dazu Abb. 16).

$$\frac{4\pi}{3} 1,57^3 = 4 \frac{4\pi}{3} x^3 + \frac{4\pi}{3} (r_{w_T})_C^3 - \frac{4\pi}{3} h_C^2 [3(r_{w_T})_C - h_C] - \frac{4\pi}{3} (x - 0,32)^2 (2x + 0,32). \quad (4)$$

Dabei ist $h_C = (1,3 - 0,77) = 0,53$ Å, die Höhe der von der C-Kugel mit $(r_{w_T})_C = 1,3$ Å als Radius abgeschnittenen Kugelhaube und $h_H = (x - 0,32)$ Å die Höhe

der von der H-Kugel mit $r_{wH} = x \text{ \AA}$ abgeschnittenen Kugelhaube. Der Atomradius des kovalent gebundenen C-Atoms ist nach PAULING $0,77 \text{ \AA}$ und der des H = $0,32 \text{ \AA}$.

Aus Gl. (4) berechnet sich der W.R. $(r_{wT})_H$ des an der C-H-Bindung gebundenen H zu $(r_{wT})_H = 0,95 \text{ \AA}$, was gegenüber $r_{wT=0} = 1$ bis $1,1$ eine 6 bis 7%ige Verkleinerung des W.R. unter dem Einfluß der Temperatur bedeutet¹.

Der von STUART in den Atomkalotten verwendete W.R. von H in CH (Tabelle 1) ist $1,05 \text{ \AA}$ und ist der halbe Minimumsabstand $r_{w\min}$ zweier in Krystallgittern aliphatischer Kohlenwasserstoffe gebundener H-Atome, dagegen sind bei der Konstruktion der übrigen STUART-Kalotten die für gewöhnliche Temperaturen aus $r_{w\min}$ umgerechneten r_{wT} zugrunde gelegt (vgl. dazu S. 652 ff.). Der nach Gl. (4) mit $(r_{wT})_{C_{\text{aliph}}} = 1,3 \text{ \AA}$ berechnete W.R. $(r_{wT})_H = 0,95 \text{ \AA}$ für H scheint durchaus plausibel und spricht auch rückwärts für die Richtigkeit des von uns als W.R. des aliphatischen C geschätzten Wertes von $1,3 \text{ \AA}$.

Die Daten der H-Atomkalotte für eine CH-Bindung sind im Übersetzungsverhältnis $1 : 2 \cdot 10^8$: $r_w = 1,90 \text{ cm}$ und $h = 2,54 \text{ cm}$, also praktisch in Übereinstimmung mit den Maßen der LEYBOLD-Kalotten.

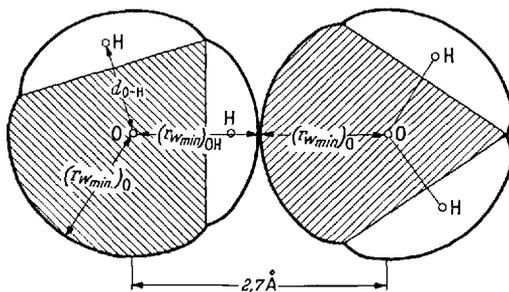


Abb. 17. Kalottenmodell zweier mit einer Wasserstoffbrückenbindung gebundenen H_2O -Moleküle im richtigen Größenverhältnis.

4. W. R. und Atomkalotte des Sauerstoffs.

Der zweibindige Sauerstoff enthält in seiner Außenschale noch vier an der Bindung nicht beteiligte Elektronen, im Gegensatz zum Kohlenstoff, der im vierbindigen Zustand keine Elektronen mehr in der Außenschale hat. Der W.R. r_{wO-} (Abb. 17), der von diesen Elektronenpaaren der Außenschale herrührt, würde sich aus dem Abstand ergeben, bis auf den sich zwei in verschiedenen Molekülen gebundenen O-Atome nähern können. Dieser Abstand ist aus Röntgendaten direkt nicht bekannt, sondern die gemessenen O...O Abstände z. B. in H_2O , in den Alkoholen, in den Fettsäuren und ähnlichen Molekülgittern, sind die O...O-Abstände in einer Wasserstoffbrückenbindung O—H...O (vgl. Abb. 17). Diese Abstände betragen $2,7 \text{ \AA}$ bis $2,8 \text{ \AA}$; dementsprechend gibt PAULING als W.R. $r_{w\min}$ des Sauerstoffs $1,4 \text{ \AA}$ an (Tabelle 1). Dieser W.R. ist aber nur ein scheinbarer. In Wirklichkeit setzt sich der O...O-Abstand in einer O—H...O Wasserstoffbrückenbindung aus den Wirkungsradien r_{wOH} und r_{wO-} zusammen (vgl. Abb. 17), vorausgesetzt, daß überhaupt eine solche Aufteilung berechtigt ist. Wir denken uns eine Kugel, die ein Volumen haben soll, das dem Raumbedarf des H_2O entspricht (vgl. S. 648). Wir vergleichen den Radius einer solchen Kugel mit dem Ionenradius $r_{O^{2-}} = 1,3$ bis $1,4 \text{ \AA}$ eines O^{2-} Ions. Denken wir das H_2O entstanden aus O^{2-} , in dessen Schale 2 Protonen sitzen, so wird der Ionenradius des O^{2-} etwas kontrahiert sein. Wir können also vermuten, daß der W.R. einer OH-Bindung

¹ Die Temperaturabhängigkeit des W.R. des an H gebundenen H in H_2 ist viel größer. Vgl. dazu STUART (37).

$(r_{w_{\min}})_{OH}$ kleiner als $1,35 \text{ \AA}$ sein wird. $(r_{w_{\min}})_{OH}$ würde dann $\approx 1,3 \text{ \AA}$ bis $1,35 \text{ \AA}$ sein, vgl. auch S. 664.

Da röntgenographisch als O ... O-Abstand in einer Wasserstoffbrückenbindung —O—H ... O- $2,7$ bis $2,8 \text{ \AA}$ gemessen ist, ergibt sich aus unseren Überlegungen für den rechten Sauerstoff ein W.R. $(r_{w_{\min}})_{-O}$ zwischen $1,35$ und $1,50 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 17). Im Diketopiperazin ist im Gitter der Abstand $CH_2 \dots O$ gleich $3,32$ und $3,33 \text{ \AA}$, im Glykokoll gleich $3,38$ und $3,52 \text{ \AA}$ gemessen. Zieht man von diesen Abständen den W.R. einer CH_2 -Gruppe $r_{w_{\min}} \approx 2 \text{ \AA}$ ab, so bekommt man in Übereinstimmung mit den eben genannten Werten für $r_{w_{\min}}$ des in organischen Molekülen gebundenen Sauerstoffs $1,3$ bis $1,5 \text{ \AA}$.

Wir nehmen als Mittel $(r_{w_{\min}})_{O-} = 1,4 \text{ \AA}$ †. r_{w_T} ist um 10 bis 15% niedriger, also etwa $1,2$ bis $1,26 \text{ \AA}$. Wir wählen $(r_{w_T})_{O-} = 1,23 \text{ \AA}$. Das entspräche sehr

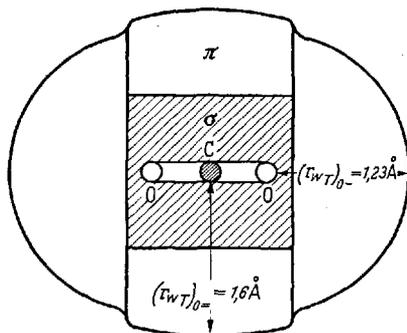


Abb. 18. Schema zur Veranschaulichung der verschiedenen W.R. $r_{w_{O-}}$ und $r_{w_{O=}}$.

genau dem von STUART angenommenen Wert, obwohl seinerzeit die hier bei der Neuberechnung verwendeten Röntgen- daten und Erfahrungen über die sog. Wasserstoffbrückenbindungen noch nicht zur Verfügung standen.

Die Atomkalottendaten des O in Äthern und Alkoholen ist im Größenverhältnis $1 : 2 \cdot 10^4 : r_w = 2,46 \text{ cm}$, $h = 3,8 \text{ cm}$ und der Valenzwinkel $= 110^\circ$. Diese Daten entsprechen denen der Atomkalotte von STUART-LEYBOLD.

Doppelt gebundener Sauerstoff.

Im doppelt gebundenen Sauerstoff z. B. in einer Carbonylgruppe müssen wir den W.R. $(r_{w_T})_{O=}$ der π -Elektronen der

Doppelbindung senkrecht zur Valenzrichtung von dem W.R. $(r_{w_T})_{O-} = 1,23 \text{ \AA}$ der restlichen vier, an der Doppelbindung nicht beteiligten Außenelektronen unterscheiden (vgl. Abb. 18).

Im CO_2 -Gitter ist der kürzeste (C ... O)-Abstand in einer Konstellation Abb. 19 gleich $3,25 \text{ \AA}$.

Ziehen wir von $3,25 \text{ \AA}$ den W.R. $(r_{w_{\min}})_{O-} = 1,40 \text{ \AA}$ ab; so bekommen wir für den W.R. der π -Elektronenwolke senkrecht zur $C=O$ Bindung: $(r_w)_{\min} = 1,85 \text{ \AA}$. Entsprechend ist der O ... O-Abstand im O_2 -Gitter $2 r_{w_{\min}} \approx 2 \cdot 1,8 \text{ \AA}$, und der Abstand der CO-Moleküle im CO-Gitter senkrecht zur CO-Bindung $2 \cdot 1,73 \text{ \AA}$. Wir setzen dementsprechend im Mittel $(r_{w_T})_{O=} = 1,6 \text{ \AA}$ ¹, was dem W.R. der π -Elektronen des doppelt gebundenen C entspricht.

Die Carbonylgruppe kann darum als Ganzes in einer Kalotte dargestellt werden, wie das Abb. 20 näher zeigt (vgl. auch Abb. 22 und 33a).

† Im SO_2 ist der halbe O ... O-Abstand $r_w = 1,28 \text{ \AA}$ im Sinne der auf S. 654 besprochenen Verkleinerung der am gleichen Zentralatom gebundenen Atome.

¹ MAGAT berechnet den W.R. r_{w_O} des in O_2 gebundenen O (Tabelle 1) aus dem Nullpunktsvolumen mit Gl. (1). Er berücksichtigt also nicht den Unterschied in den Wirkungsradien der π - und σ -Elektronen und unterscheidet nicht zwischen W.R. der Bindungselektronen und dem W.R. der an der Bindung nicht beteiligten Elektronen.

5. W. R. und Atomkalotte des Stickstoffs.

Der dreibindige Stickstoff hat in seiner Außenschale noch zwei an der Bindung unbeteiligte Elektronen. Der Abstand, bei dem sich die durch die 2 Außenelektronen bedingten Wirkungssphären zweier Stickstoffatome gerade berühren können, kann mangels geeigneter Daten aus röntgenographischen Gitterabständen nicht direkt abgeleitet werden. Aber ganz entsprechend wie beim Sauerstoff ist der Abstand $N \dots N$ und $N \dots O$ in einer Wasserstoffbrückenbindung $N \dots H-N$ und $N-H \dots O$ bekannt, nämlich $d_{\min N \dots N} = 3,2 \text{ \AA}$ und $d_{\min N \dots O} = 2,8$ bis $3,2 \text{ \AA}$.

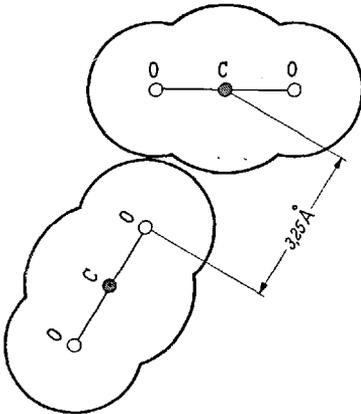


Abb. 19. Kürzester Abstand zwischen C und O zweier verschiedener Moleküle im CO_2 -Gitter.

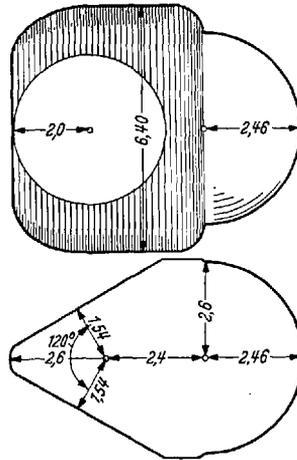


Abb. 20. Konstruktionsplan der Kalotte einer C=O-Gruppe im Übersetzungsverhältnis $1:2 \cdot 10^4$.

Aus $d_{N \dots N} = 3,2 \text{ \AA}$ ergibt sich in entsprechender Weise, wie es beim O ausgeführt wurde, mit dem Ionenradius $N^{3-} = 1,71 \text{ \AA}$ ein W.R. von $(r_{w_{\min}})_N > 1,49 \text{ \AA}$ ($= 3,2 - 1,71$).

Aus dem Abstand $d_{N \dots O} = 2,8$ bis $3,2 \text{ \AA}$ in einer Wasserstoffbrückenbindung $NH \dots O$ folgt mit $(r_{w_{\min}})_O = 1,4 \text{ \AA}$: $(r_{w_{\min}})_{NH} = 1,4$ bis $1,8 \text{ \AA}$. Zieht man diesen Wert von $d_{N \dots N} = 3,2$ in einer Wasserstoffbrückenbindung $N-H \dots N$ ab, so bekommt man: $(r_{w_{\min}})_N = 1,4$ bis $1,8 \text{ \AA}$, also im Mittel $1,6 \text{ \AA}$. Im Diketopiperazin-Gitter ist der Abstand $-CH_2 \dots N = 3,55$ und $3,69 \text{ \AA}$; dem entspräche ein W.R. $(r_{w_{\min}})_N = 1,55$ bis $1,69 \text{ \AA}$, also im Mittel $1,62 \text{ \AA}$. Wir rechnen mit $(r_{w_{\min}})_N \approx 1,6 \text{ \AA}$ oder mit $(r_{w_T})_N \approx 1,4 \text{ \AA}$. STUART gibt in Übereinstimmung damit für diesen Wert $1,35 \text{ \AA}$ (Aminostickstoff).

Bei dreibändigem N mit einer Doppelbindung, z. B. im Pyridin oder in den Diazoverbindungen, geben wir den 4 N-Doppelbindungs-Elektronen wieder einen W.R. von $1,6 \text{ \AA}$, senkrecht zur Valenzrichtung.

Die Maße für die Stickstoff-Atomkalotte des Amino-Stickstoffs im Übersetzungsverhältnis $1:2 \cdot 10^4$ sind ganz entsprechend den Angaben von STUART-LEYBOLD: $r_w = 2,8 \text{ cm}$, $h = 4,2 \text{ cm}$ und Valenzwinkel 115° (räumlich). Die Konstruktionsdaten für das Kalottenmodell der NO_2 -Gruppe sind aus Abb. 21 zu ersehen (vgl. außerdem die Modelle Abb. 36a und 37).

Die Atomkalotte des quaternären Stickstoffs in Sechseringen (z. B. im Methyl-Pyridinium) entspricht völlig der Atomkalotte des C_{ar} (Abb. 11). In der Atomkalotte des tertiären Stickstoffs im Sechsering (N^{\leftarrow}) z. B. im Pyridin ist die Außenseite mit dem an der Bindung nicht beteiligten Elektronenpaar rund, mit einem Zylinder-Radius von 2,6 cm. Das gleiche gilt für die in allem Sonstigen der Abb. 12 entsprechenden N-Kalotte der $>C=N^{\leftarrow}$ -Bindung in den Verbindungen vom Typus der Ketoxime, der Aldoxime und Hydrazone und für die Azoverbindungen. In den Isonitrilen ist der Valenzwinkel $\text{—N}=\text{:}$ 180° . Die Atomkalotte des $N\equiv$ in den Nitrilen hat praktisch das Aussehen wie eine $\text{=C}\cdot\text{H}$ -Kalotte. (Rechte oder linke Hälfte des Acetylen-Modells, Abb. 14; vgl. auch in Abb. 37 die Atomkalotten des N im quaternär-mesomeren Zustand.)

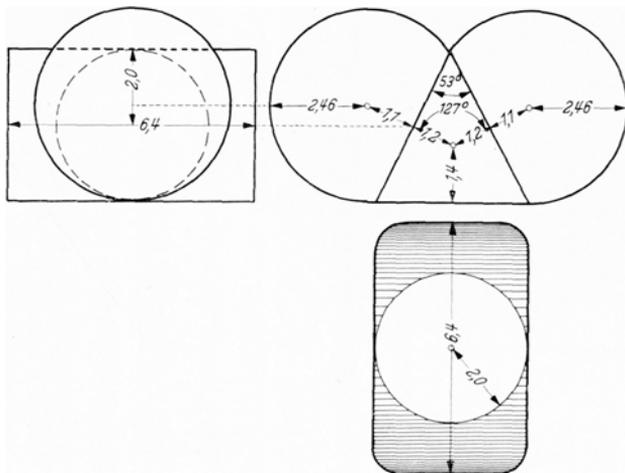


Abb. 21. Konstruktionsplan eines Kalottenmodells der NO_2 -Gruppe.

6. W. R. und Atomkalotte des Wasserstoffs in einer OH- und NH-Bindung.

Würden wir den W.R. des an C gebundenen Wasserstoffs $r_{w_{\min}} = 1,01 \text{ \AA}$ (S. 660) auch für solche Bindungen verwenden, die dafür bekannt sind, daß sie eine Wasserstoffbrückenbindung einzugehen vermögen, also für —OH , —NH und FH , so fänden wir z. B. für den Abstand $\text{O} \dots \text{O}$ in der Wasserstoffbrückenbindung $\text{O—H} \dots \text{O}$ $d_{\min_{\text{O} \dots \text{O}}} = d_{\text{OH}} + (r_{w_{\min}})_{\text{H}} + (r_{w_{\min}})_{\text{O}} = 0,97 + 1,01 + 1,40 = 3,38 \text{ \AA}$, während aber d_{\min} experimentell zu 2,7 bis 2,8 \AA gemessen wurde. Das zeigt deutlich, daß der W.R. des an C gebundenen Wasserstoffs ein anderer ist als in den zu einer Wasserstoffbrückenbindung neigenden Bindungen —OH , —NH und FH , ganz im Sinne der Vorstellungen, die wir uns heute von der Natur einer Wasserstoffbrückenbindung zu machen haben (6). Unter Zugrundelegung der bei allen Abschätzungen über die Größe von Wirkungsradien notwendige Voraussetzung einer angenäherten Additivität der W.R. können wir den W.R. einer Bindung XH in einer Wasserstoffbrückenbindung mit Hilfe der bereits berechneten W.R. von —F , —O und —N abschätzen.

Der experimentell gemessene Abstand $\text{O} \dots \text{O}$ in der Wasserstoffbrücke $\text{—C=O} \dots \text{H—O}$ ist $d_{\min} = 2,7 \text{ \AA}$. Der W.R. für den Carbonylsauerstoff in Richtung der Wasserstoffbrücke ist $(r_{w_{\min}})_{\text{O}} = 1,4 \text{ \AA}$. Somit ist der W.R. einer OH-Bindung in Richtung der Wasserstoffbrückenbindung $(r_{w_{\min}})_{\text{OH}} \approx 1,3 \text{ \AA}$.

Ganz entsprechend bekommt man aus dem F...F-Abstand in einer Wasserstoffbrückenbindung F—H...F: $(d_{\min})_{F...F} = 2,6 \text{ \AA}$ und aus dem W.R. $(r_{w_{\min}})_{\text{F}}$ $\approx 1,45 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 3) für den W.R. einer F—H-Bindung in Richtung der Valenz $(r_{w_{\min}})_{\text{FH}} = 1,15 \text{ \AA}$. Ebenso ergibt sich aus dem experimentellen Wert $(d_{\min})_{\text{N...N}} = 3,2 \text{ \AA}$ in einer Bindung NH...N mit dem W.R. $(r_{w_{\min}})_{\text{N}} = 1,63 \text{ \AA}$ (s. S. 663) ein W.R. $(r_{w_{\min}})_{\text{NH}} = 1,57 \text{ \AA}$.

Bemerkenswert und für eine zur Wasserstoffbrückenbindung befähigte Bindung X—H charakteristisch ist, daß dadurch, daß das Proton in die Elektronenhülle von X eindringt, der W.R. $(r_{w_{\min}})$ von X in Richtung der Valenz X—H kontrahiert erscheint. Dem entspricht eine Abnahme der Refraktion durch Verfestigung der Elektronenhülle (FAJANS-GRIMM). Die oben berechneten XH-Wirkungsradien in einer Wasserstoffbrückenbindung sind definierte Gleichgewichtsabstände in Lagen minimaler potentieller Energie. Bei der Konstruktion einer Wasserstoff-Atomkalotte für ein H in einer X—H-Bindung in einer Wasserstoffbrückenbindung muß aber dem Umstand Rechnung getragen werden, daß die W.R. der übrigen Atomkalotten alle r_{w_T} -Radien sind. Der Kalotten- r_{H} -Radius des H in den X—H-Bindungen F—H, O—H und N—H muß daher so gewählt werden, daß die H-Kalotte des Atoms X aufsetzt, bei Berührung mit einem zweiten X oder einem anderen Atom Y den Mittelpunktsabstand X...X bzw. X...Y ergibt, so wie er experimentell in den Wasserstoffbrückenbindungen X—H...X bzw. X—H...Y gemessen wurde.

Der O...O-Abstand in der Wasserstoffbrückenbindung —C=O...H—O— ist $2,7 \text{ \AA}$. Daher ergibt sich mit $(r_{w_T})_{\text{O}} = 1,23 \text{ \AA}$ (S. 662) und $d_{\text{O—H}} = 0,97 \text{ \AA}$, $r_{w_{\text{H}}} = 0,50 \text{ \AA}$. Auf dieselbe Weise ergibt sich mit dem Abstand $d_{\text{F...F}} \approx 2,6 \text{ \AA}$ in der Wasserstoffbrückenbindung F—H...F und dem Abstand $d_{\text{F—H}} = 0,92 \text{ \AA}$. $r_{w_{\text{H}}} = 0,38 \text{ \AA}$, wenn man für den W.R. des F $1,30 \text{ \AA}$ einsetzt (Tabelle 2). Schließlich folgt ebenso aus dem N...O-Abstand $d_{\text{N...O}} = 2,8 \text{ \AA}$ in der Wasserstoffbrückenbindung N—H...O=C—: $r_{w_{\text{H}}} = 0,56 \text{ \AA}$, wenn man $(r_{w_T})_{\text{O}} = 1,23$ und $r_{\text{N—H}} = 1,01 \text{ \AA}$ setzt.

Im Mittel wählen wir für die Höhe der Wasserstoffatomkalotte in einer Wasserstoffbrückenbindung $h_{\text{H}} = 0,5 \text{ \AA}$. Dementsprechend muß die Höhe der H-Atomkalotte im Übersetzungsverhältnis $1:2 \cdot 10^8 h = 1 \text{ cm}$ betragen. Der

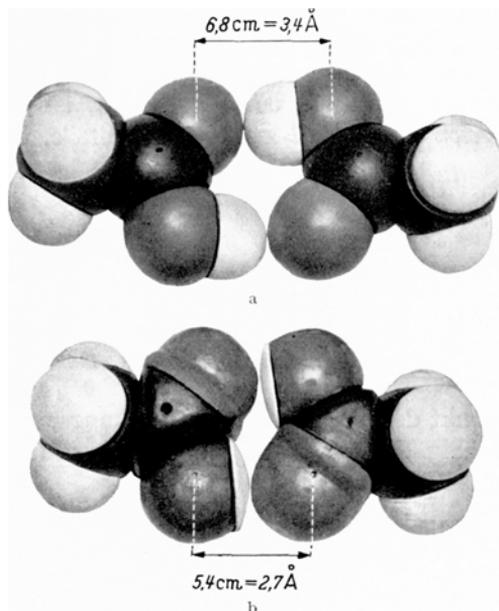


Abb. 22 a u. b. Essigsäure-Doppelmolekül. a Modell mit den bisher üblichen STUART-Atomkalotten. b Modell mit neu berechneten STUART-Atomkalotten.

Krümmungsradius der Kugelfläche der Kalotte beträgt 2,5 cm, so daß der Durchmesser der Basiskreisfläche zum Aufsetzen auf die F, O- und N-Kalotte wieder 4 cm beträgt, wie bei allen anderen Atomkalotten.

Abb. 22a und b zeigt Modelle des Essigsäure-Doppelmoleküls a nach STUART und b auf Grund obiger Neuberechnung von r_{wH} .

VI. Grundsätzliches über die Verwendung der aus Nullpunktsvolumen, Gitterabständen und Reibungskoeffizienten berechneten Wirkungsradien bei der Behandlung stereochemischer Probleme.

Ein wichtiges stereochemisches Problem, bei dem es auf die Raumbeanspruchung gebundener Atome oder bestimmter Atomgruppen ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$ usw.) ankommt, ist das Phänomen der *behinderten freien Drehbarkeit* zweier Molekülteile, die an und für sich nach dem

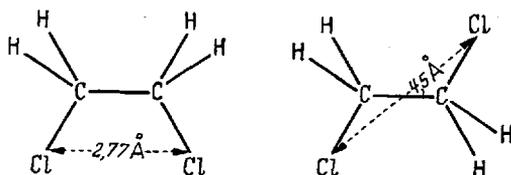


Abb. 23. Abstände Cl—Cl in cis- und trans-1,2-Dichlor-äthan.

Formelbild frei drehbar sein müßten, da sie durch *einfache* σ -Bindung miteinander verbunden sind.

Wir haben zu untersuchen, wie sich dieses Problem vom Stand-

punkt der hier behandelten Wirkungsradien gebundener Atome modellmäßig darstellt. Wir betrachten dazu den Fall des symmetrischen 1,2-Dichloräthans (Abb. 23).

Mit den experimentellen Abständen $\text{C}-\text{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{C} = 1,54 \text{ \AA}$ folgt der $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ -Abstand in cis $2,77 \text{ \AA}$ und in trans $4,5 \text{ \AA}$. Mit dem W. R. $r_{wT} = 1,55 \text{ \AA}$ des an C gebundenen Chlors ergibt sich ein Minimalabstand $\text{Cl} \dots \text{Cl} = 3,1 \text{ \AA}$, bis auf den sich 2 Cl bei gewöhnlichen Temperaturen einander nähern könnten. Es müßten sich also dem Modell entsprechend beim Durchdrehen durch die cis-Stellung die Wirkungssphären der Cl-Atome durchdringen. RAMAN-Spektren (18'), die T -Abhängigkeit von Ultrarotbandenintensitäten (4'b), (26a) und die Größe des scheinbaren Dipolmomentes (30), (25), (32), (1), (3), (26a) ergeben in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Elektronenbeugung (2) und im Einklang mit theoretischen Rechnungen (4'c) eine stabile isomere *trans-Form* (Symmetrie C_{2h}) und ein um etwa 1,1 kcal weniger stabiles Isomer, das nicht der cis-Form entspricht, sondern in welcher die CCl-Bindungen um etwa 60° gegeneinander aus der cis-Form herausgedreht sind [„schiefe“ („gauche“)-Form] (Symmetrie C_2).

Das Hindurchdrehen durch die cis-Lage erfordert die Überwindung einer Abstoßungsenergie von etwa 4 bis 5 kcal¹. Der Verdrehungswinkel

¹ Die Zahl der Moleküle, die eine genügend hohe Schwingungsenergie $> 6 \text{ kcal}$ haben, um durch die cis-Lage durchzuschwingen, und die sich mit einem BOLZMANN-Ansatz abschätzen läßt, ist nur gering.

von 60° der „schiefen“ Form entspricht einem Cl... Cl-Abstand von $3,3 \text{ \AA}$ ¹. Dieser Wert ist etwas größer als es dem doppelten Wirkungsradius r_{wT} des Cl-Atoms (Tabelle 3) entspricht.

Konstruiert man richtig dimensionierte Atomkalotten mit W. R. r_{wT} und mit experimentellen Atomradien nach PAULING (Abschn. V), und baut man mit diesen das Molekülmodell des 1,2-Dichloräthans auf, so zeigt dieses Molekülmodell den experimentellen Erfahrungen entsprechend behinderte Rotation² mit einem Minimalabstand Cl... Cl = $3,1 \text{ \AA}$ (Abb. 33), der dem Abstand der Cl-Atome in der „schiefen“ isomeren Form in guter Näherung entspräche, nicht aber ist das Kalottenmodell in der Lage die stabile Translage im trans-isomeren Zustand wiederzugeben.

Dazu ist prinzipiell noch folgendes zu sagen: *Um eine gewisse Unsicherheit in den Angaben der W. R. gebundener Atome kommt man wohl in keinem Falle herum*, da, wie ausführlich betont, es zu viele Einflüsse gibt, von denen die W. R. abhängen und diese auch, *je nach dem Problem, in verschiedenem Grade in Erscheinung* treten. Dies wird besonders deutlich, wenn wir das soeben erörterte Beispiel des 1,2-Dichloräthans mit dem gleich anschließend zu behandelnden Fall der o-Di-Halogenbenzole vergleichen.

Man wird aber darauf bedacht sein, im Bereich der überhaupt möglichen Genauigkeit die Ergebnisse der Berechnung von Wirkungsradien an bereits experimentell gesicherten stereochemischen Problemen zu überprüfen. Man hat dann zu fordern, daß wenigstens der qualitative Tatbestand — nämlich ob z. B. Drehungsbehinderung vorliegt oder nicht — an einem Molekülmodell zum Ausdruck kommt. Wie Abb. 33 auf S. 675 am Beispiel des 1,2-Dichloräthans zeigt, ist dies prinzipiell möglich. Damit erhalten die in bezug auf die zwischenatomaren Abstände maßstabgerechten Atomkalottenmodelle den heuristischen Wert, in bis jetzt noch unbekanntem, der Beachtung entgangenen Fällen stereochemische Isomere vorauszusagen, oder bei komplizierteren Molekülen zwischen sterisch möglichen und unmöglichen Formen zu unterscheiden (vgl. dazu S. 675 ff.).

Eine ganz andere Frage ist es, ob eine physikalisch-chemisch erwiesene, im Modell zum Ausdruck kommende sterische Behinderung auch mit rein chemischen Methoden nachweisbar ist. Zum Beispiel racemisiert 2,2', 6,6' Dichlor-Diphensäure (I) so rasch, daß eine Zerlegung in optische Antipoden trotz der modellmäßig zu erwartenden

¹ Nach einer leicht aus den Moleküldimensionen trigonometrisch ableitbaren Beziehung: $X = 2 \cdot [4,876 - 2,88 \cdot \cos^2 (180^\circ - \varphi)/2]$, wenn $C-Cl = 1,81 \text{ \AA}$ und $C-C = 1,54 \text{ \AA}$ gesetzt wird.

² Im STUART-Kalottenmodell kommt diese Rotationsbehinderung nicht zum Ausdruck (vgl. dazu S. 675).

Atropisomerie nicht gelingt. Es wäre nun nicht richtig die Wirkungsradien und die Dimensionierung der innermolekularen Atomabstände so zu disproportionieren, daß die F in (I) frei gegeneinander rotieren können, wie das im STUART-LEYBOLD-Kalottenmodell der Fall ist, sondern wir müssen auf alle Fälle an den experimentell gegebenen Moleküldimensionen festhalten. Wir können aber schließen, daß der Energiewall der Abstoßung der F-Atome durch die im Mechanismus noch keineswegs geklärte *chemische* Reaktion der Racemisierung relativ leicht überwunden werden kann. Während also in den neu berechneten Modellen die beim Racemisierungsvorgang zu überwindende *Aktivierungsenergie* zum Ausdruck kommt ist dies bei den STUART-Modellen in der bisherigen Form nicht der Fall.

Beim *o-Di-Halogenbenzol* handelt es sich um das Problem der Raumbeanspruchung von Atomen, die *nicht* gegeneinander frei drehbar, sondern durch die Valenzrichtung mehr oder weniger in einer bestimmten Lage fixiert sind. Wir haben danach zu fragen, ob 2 Atome (z. B. 2 Halogenatome) oder irgendwelche charakteristischen Gruppen (z. B. die NO₂- oder COOH- oder CH₃-Gruppen) in *o*-Stellung überhaupt „Platz haben“, d. h., ob sich nicht ihre Wirkungssphären überschneiden. Tabelle 4 gibt den nach

$$d_{\text{Hal} \dots \text{Hal}} = d_{\text{C-C}} + d_{\text{C-Hal}} \quad (5)$$

berechneten Abstand Hal ... Hal im *o*-Di-Halogenbenzol und dazu die Wirkungsradien $2 \cdot r_{wT}$. Wir sehen, daß sich bei Di-Cl, -Br und Di-Jodbenzol die Wirkungssphären r_{wT} der Halogene überschneiden. Dies ist durchaus im Einklang mit Ergebnissen der Abstandsmessungen durch Elektronenbeugung (8). Man findet bei den *o*-Dihalogenverbindungen einen Hal ... Hal-Abstand, der teilweise erheblich größer ist als der aus den Normalabmessungen des Moleküls zu erwartende (vgl. Tabelle 4). Man kann aus dem vergrößerten Hal ... Hal-Abstand schließen, daß durch eine Überschneidung der Abstoßungssphären eine Winkelaufspreizung eintritt.

Tabelle 4. *Vergrößerung der Hal-Hal-Abstände in o-Dihalogen-Verbindungen.*

	Cl	Br	J
$d_{\text{Hal} \dots \text{Hal}}$ nach Gl. (5) in Å ¹	3,09	3,26	3,45
$2r_{wT}$ nach Tab. 2 in Å	3,10	3,50	3,80
$(d_{\text{Hal} \dots \text{Hal}})_{\text{exp}}$ in Å (8)	3,15	3,80	4,0

Der experimentelle Abstand Hal ... Hal ist größer als 2 mal r_{wT} und nahezu dem Abstand $2r_{w\text{min}}$ (Tabelle 2) gleich. Der experimentell gemessene Hal-Abstand im *o*-Di-Halogen-Benzol ist in der Tat sinngemäß

¹ $d_{\text{Hal-C}_{\text{ar}}}$: Cl (1,69 Å), Br (1,86 Å), J (2,05 Å) und $d_{\text{C-C}_{\text{ar}}} = 1,40$ Å.

ein Abstand *minimaler Potentialenergie*. Die Winkelaufweitung bedeutet nämlich einen Energieaufwand gegen die Valenzdirektionskräfte senkrecht zur Valenzrichtung. Diese Direktionskraft ist — entgegen den Abstoßungskräften zwischen den beiden Halogenatomen — bestrebt, die Valenzen wieder in die Normallage zurückzubiegen. Im experimentell gemessenen Gleichgewichtsabstand halten sich die Abstoßungskräfte zwischen den Wirkungssphären der beiden Halogenatome und die Valenzdirektionskräfte das Gleichgewicht.

In dieser Gleichgewichtslage führen die Halogene Deformationschwingungen mit kleiner Amplitude aus. Der W. R. r_{wT} entspricht aber dem Vorgang eines Zusammenstoßes zweier, in verschiedenen Molekülen gebundener Halogenatome mit der mittleren Temperaturenergie kT . r_{wT} hat also nicht unmittelbar etwas mit der Frage zu tun, ob sich bei den Dihalogenbenzolen die Wirkungssphären überlagern, und in welchem Grade dies zu einer Winkelaufspreizung führt oder nicht.

Da in Tabelle 4 die $(r_{wT})_{\text{Hal}}$ größer sind als die nach (5) berechneten Hal...Hal-Abstände in den o-Dihalogenbenzolen, so könnte man diese Verbindungen aus genau kugelförmigen Kalotten mit den W.R. der Tabelle 4 nicht aufbauen, weil die Halogenketten in o-Stellung keinen Platz hätten. Durch die in Abb. 7 gezeichneten und auf S. 654 begründete birnenförmige Einschnürung an der Kalottenbasisfläche sind die Modelle aber doch aufbaubar¹.

Man muß daher, wenn man sich schon auf eine modellmäßige Darstellung der Moleküle durch Atome mit Wirkungssphären festlegt, eine Kompromißlösung finden, wobei man aus den genannten Gründen den Atomkalotten zum Aufbau von Molekülmodellen generell die W. R. r_{wT} zugrunde legt, wodurch — wie später an charakteristischen Beispielen gezeigt werden wird — wesentliche sterische Effekte immerhin noch zur Darstellung gebracht werden können².

¹ Kommen wir an Hand der an den o-Dihalogenbenzolen gewonnenen Ergebnisse nochmals auf die in Abschnitt IV, 2 an den Halogeniden CCl_4 , CBr_4 usw. angestellten Überlegungen zurück, so ergibt sich, daß auch in diesen Verbindungen die Halogene, die in den genannten Verbindungen allerdings nicht einander ausweichen können, erhebliche Abstoßung aufeinander ausüben werden, was eine Erhöhung des inneren Energieinhalts zur Folge haben wird. Dasselbe gilt auch für die Hexa-Halogenbenzole. Die Abstoßung zwischen den Halogenen wird trotz der auf S. 654 beschriebenen birnenförmigen Abschnürung der Wirkungsradien noch erheblich sein, da wir den Betrachtungen in Abschnitt IV, 2 die Wirkungsradien r_{wT} zugrunde legten. In Wirklichkeit ist aber aus den an den o-Dihalogenbenzolen auseinandergesetzten Gründen der W.R. der Abstoßung $r_{w_{\text{min}}}$ da die Halogene in einer Potentialmulde liegen. r_{wT} bezieht sich aber auf den Stoßvorgang bei der Temperatur T.

² Auf alle Fälle müssen aber die inneren molekularen Atomabstände, d.h. die mittleren PAULINGschen Atomradien, durch die Atomkalotten richtiger wiedergegeben werden (vgl. dazu S. 646 und die Modellbetrachtungen in VII).

Betrachten wir den Einfluß sterischer Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit z. B. bei irgendwelchen Substitutionsreaktionen¹, so dürften in diesen Fällen die Wirkungsradien r_{xT} wohl am besten den wahren Sachverhalt wiedergeben, da es bei reaktionskinetischen Phänomenen auf kinetische Temperaturstöße ankommt. Allerdings sind die dabei wirksamen Energien erheblich größer als kT , da nur solche Stöße zur Reaktion führen können, deren Beträge größer oder gleich der Aktivierungsenergie sind. In der Aktivierungsenergie ist bereits der durch Wirkungssphären zur Anschauung gebrachte Abstößungspotentialwall mit enthalten, der bei einer chemischen Reaktion teilweise durchstoßen werden muß.

Die durch die Elektronenbeugung nachgewiesene Aufspreizung der Valenzwinkel im Dichlor-, Dibrom- und Dijodbenzol infolge einer Abstoßung der Halogene müßte eine Verringerung des inneren Energieinhaltes der Dihalogenide zur Folge haben, also eine Erhöhung der einheitlich auf den Gaszustand bezogenen Verbrennungswärmen.

Dieser Sachverhalt wird durch die Zahlenangaben der Tabelle 5 insofern bestätigt, als im allgemeinen die dort angegebenen Verbrennungswärmen der o-Disubstitutionsprodukte größer sind als die entsprechenden Verbrennungswärmen der p-Disubstitutionsprodukte (wegen der Ausnahmen bei den Jodtoluolen und -phenolen s. unten).

Weiterhin zeigt Tabelle 7, daß es möglich ist, die (auf konstanten Druck und den Gaszustand bezogenen) Verbrennungswärmen der p-Disubstitutionsprodukte additiv aus den entsprechenden Zahlangaben der Tabelle 6 für die Monosubstitutionsprodukte hergeleiteten Gruppeninkrementen zusammensetzen². Da diese Additivität offenbar innerhalb der Fehlergrenzen der calorischen Messungen streng erfüllt ist, kann man die aus Tabelle 5 sich ergebenden Abweichung von der Additivität bei den o-Derivaten als einen für diese typischen Effekt ansehen.

Das o-Dichlorbenzol zeigt nach Tabelle 5 im Einklang mit der nur geringen Spreizung der beiden Cl-Atome innerhalb der Meßfehler keinen „Orthoeffekt“³. Dasselbe gilt aber auch noch beim o-Jod-Toluol und o-Chlor-Toluol, obwohl man wenigstens beim o-Jod-Toluol aus sterischen Gründen eine Erhöhung der Verbrennungswärme gegenüber derjenigen

¹ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von St. GOLDSCHMIDT (12) und W. HÜCKEL (15).

² Die auf den Gaszustand bezogenen Verbrennungswärmen sind aus den gemessenen Verbrennungswärmen mit direkt experimentell gemessenen Sublimationswärmen, Schmelzwärmen usw. berechnet worden, weil man bei einer bloßen Abschätzung der Sublimationswärmen aus Schmelz- und Verdampfungswärmen gemäß der TROUTONschen Regel wohl Abweichungen von der Additivität findet [STUART (36)], die aber nur vorgetäuscht sind.

³ Für die entsprechenden Br-Verbindungen fehlen zuverlässige Daten.

Tabelle 5. *Verbrennungswärmen gasförmiger o- und p-Cl- und J-Derivate des Benzols.*

Substanz	Q kcal (16)	Substanz	Q kcal (16)
o-Dichlorbenzol	718,5	o-Chlorbenzoesäure	757,2
p-Dichlorbenzol	718,8	p-Chlorbenzoesäure	752,7
o-Dijodbenzol	759,8	o-Jodbenzoesäure	780,2
p-Dijodbenzol	756,0	p-Jodbenzoesäure	777,8
o-Chlortoluol	905,7	o-Chlorphenol	705,0
p-Chlortoluol	907,3	p-Chlorphenol	704,1
o-Jodtoluol	926,9	o-Jodphenol	728,7
p-Jodtoluol	928,4	p-Jodphenol	734,2

Tabelle 6. *Verbrennungswärmen bezogen auf den Gaszustand und Gruppeninkremente monosubstituierter Benzole nach KARLSSON (16).*

Substanz	Substituenten	Verbrennungswärme kcal	Δ Q kcal/Mol
Benzol	—	789,4 \pm 0,2	— —
Toluol	—CH ₃	944,8 \pm 0,3	+ 155,4 \pm 0,4
Phenol	—OH	747,8 \pm 0,5	—41,6 \pm 0,6
Benzaldehyd	—CHO	855,5 \pm 0,6	+ 66,1 \pm 0,7
Benzoessäure	—COOH	791,0 \pm 0,2	+ 1,6 \pm 0,3
Methylbenzoat	—COOCH ₃	956,8 \pm 0,6	+ 167,4 \pm 0,7
Chlorbenzol	—Cl	752,0 \pm 0,4	—37,4 \pm 0,5
Jodbenzol	—J	773,4 \pm 0,4	—16,0 \pm 0,5

Tabelle 7. *Verbrennungswärmen von p-Derivaten des Benzols.*

a) theoretisch berechnet unter Annahme der Additivität der in Tabelle 7 angegebenen Gruppeninkremente; b) experimentell.

Substanz	Substituent	Verbrennungswärme in kcal		
		berechnet	experimentell (16)	Differenz %
p-Chlortoluol	Cl, CH ₃	907,4 \pm 0,7	907,3 \pm 0,4	0
p-Chlorphenol	Cl, OH	710,4 \pm 0,8	704,1 \pm 0,4	+ 0,9
p-Chlorbenzaldehyd	Cl, CHO	818,1 \pm 0,9	812,1 \pm 0,3	+ 0,8
p-Chlorbenzoesäure	Cl, COOH	753,6 \pm 0,6	752,7 \pm 0,4	+ 0,1
p-Dichlorbenzol	Cl, Cl	714,6 \pm 0,8	718,8 \pm 0,2	—0,6
β -Chlornaphthalin	Cl	1209,6 \pm 0,6	1210,2 \pm 0,8	0
p-Jodtoluol	J, CH ₃	928,8 \pm 0,7	928,4 \pm 0,5	0
p-Jodphenol	J, OH	731,8 \pm 0,8	734,2 \pm 0,5	—0,3
p-Jodbenzoesäure	J, COOH	775,0 \pm 0,6	777,8 \pm 0,5	—0,4
p-J-Benzs. Methylester	J, COOCH ₃	940,8 \pm 0,8	941,6 \pm 0,4	0
p-Dijodbenzol	J, J	757,4 \pm 0,7	756,0 \pm 0,5	+ 0,2
β -Jodnaphthalin	J	1231,0 \pm 0,5	1232,7 \pm 0,7	—0,1

der p-Verbindung erwarten sollte. Aber offenbar spricht die Verbrennungswärme nicht sehr empfindlich auf die durch eine Überschneidung der Wirkungssphären bewirkte Abstoßung der Halogenatome in o-Stellung an. Es sind ja auch noch andere Effekte überlagert, z.B. Unterschiede in der inneren Mesomerie-Energie der o- und p-Derivate.

Im o-Jodphenol überwiegt die Anziehungsenergie zwischen Jod und der OH-Gruppe, die zur innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung

neigt; diese kommt infolge der hohen Polarisierbarkeit des Jods besonders zur Auswirkung. Das hat zur Folge, daß die Verbrennungswärme des o-Jodphenols kleiner ist als die des p-Jodphenols. Wenn auch aus Gründen der Überlagerung mehrerer Effekte die Ergebnisse der Verbrennungswärmen von o- und p-Derivaten des Benzols nicht so eindeutig interpretiert werden können, so ist doch insbesondere die bei o-Dijodbenzol gefundene, im Vergleich zum p-Dijodbenzol erhöhte Verbrennungswärme durchaus im Einklang mit dem, was man aus der Größe der Wirkungsradien zu erwarten hat.

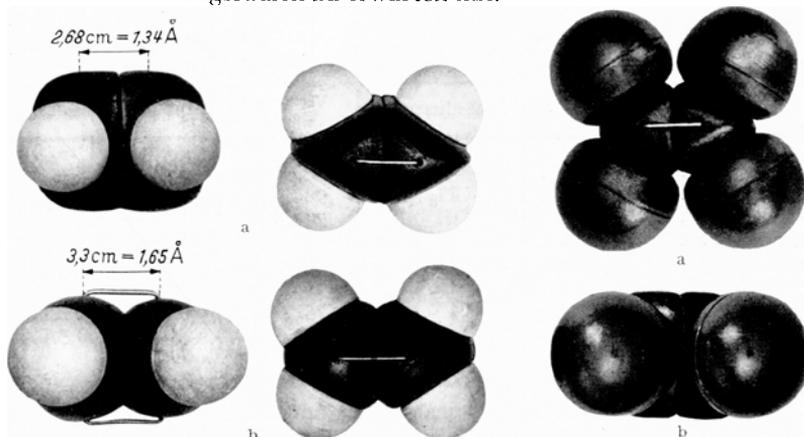


Abb. 24 a u. b. Äthylen; a mit neu berechneten, b mit bisher üblichen STUART-Kalotten¹.

Abb. 25 a u. b. Tetrachloräthylen; a Aufsicht, b von der Seite.

VII. Einige Kalottenmolekülmodelle.

Im folgenden soll an einigen wenigen willkürlich herausgegriffenen Beispielen das Charakteristische der neu konstruierten Kalotten noch einmal anschaulich demonstriert werden, und zwar meist im Vergleich zu den mit den bisher üblichen STUART-LEYBOLD-Kalotten aufgebauten Molekülmodellen.

Äthylen (vgl. Abb. 24).

Der C-C-Abstand im neuen Modell entspricht dem experimentell gemessenen Abstand 1,34 Å im Übersetzungsverhältnis 1 : 2 · 10⁸. Man sieht anschaulich die zur H—C—H-Ebene senkrechte Ebene der π -Elektronen der C=C-Doppelbindung, an die die Substituenten sterisch ungehindert herantreten können.

Dagegen ist im Tetrachloräthylen $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ die π -Elektronenebene von den Elektronensphären der 4 Cl-Atome weitgehend abgeschirmt, was

¹ Nur die Berührungsfläche senkrecht zur Doppelbindung ist als Ganzes eben. Die beiden anderen Prismenflächen zum Aufsetzen der mit σ -Bindungen gebundenen Substituenten sind abgerundet.

bei der Beurteilung der Ursachen für die im Vergleich zu Äthylen veränderte Reaktionsfähigkeit des tetrachlorierten Äthylens wohl mit berücksichtigt werden müßte.

Benzol (vgl. Abb. 26 und 27).

Der Benzolkern ist in der neuen Darstellung gedrungener und gibt alle Abstände maßstabgetreu im Übersetzungsverhältnis $1 : 2 \cdot 10^8$

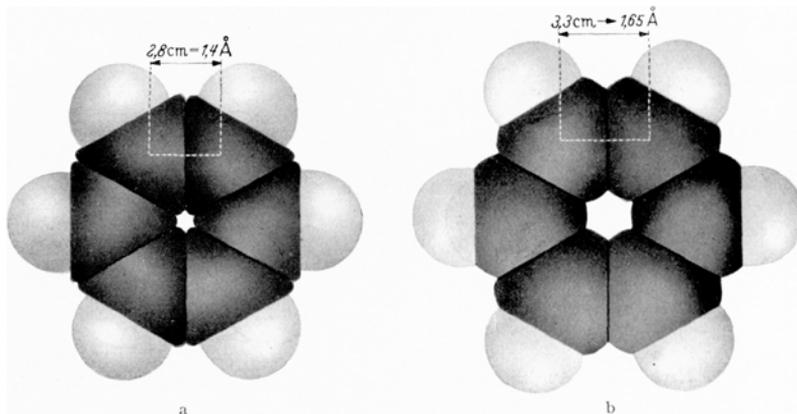


Abb. 26 a u. b. Benzol in Aufsicht; a mit neu berechneten STUART-Kalotten, b mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

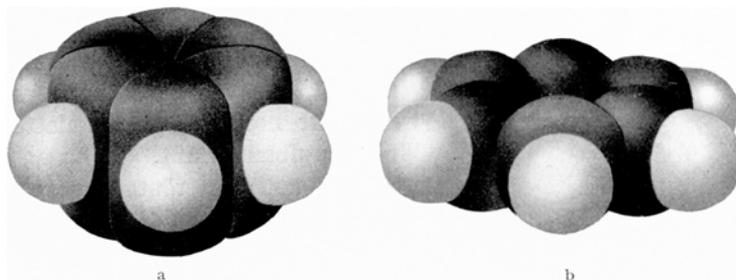


Abb. 27 a u. b. Benzol von der Seite; a mit neu berechneten STUART-Kalotten¹, b mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

wieder $d_{C-C} = 1,4 \text{ \AA}$. Die Dicke des Benzolkerns ($6,4 \text{ cm} \approx 3,2 \text{ \AA}$) trägt der Ausdehnung der π -Elektronenwolke Rechnung, die kontinuierlich über den Ring verteilt ist (vgl. Abschn. V, 2).

¹ Die jeweiligen Begrenzungsflächen, mit denen die C_{ar} -Kalotten zum Benzolkern zusammengesetzt werden, sind als *Ganzes* plan. Die Außenflächen, auf die die Kalotten der am Benzolkern mit σ -Bindungen gebundenen Substituenten aufgesetzt werden, sind abgerundet bis auf eine plane Kreisfläche, mit der sich die Kalotten berühren, und in deren Mittelpunkte die Verbindungsstifte sitzen.

Naphthalin (vgl. Abb. 28).

Cyclooctatetraen (vgl. Abb. 29).

Es wurden in der Literatur 4 mögliche Formen diskutiert¹:

1. Wannenförmig („tub“-form) mit je 2 H-Atomen in cis-Stellung.
2. Sesselförmig („chair“-form“) (halb cis, halb trans). Diese läßt sich modell-

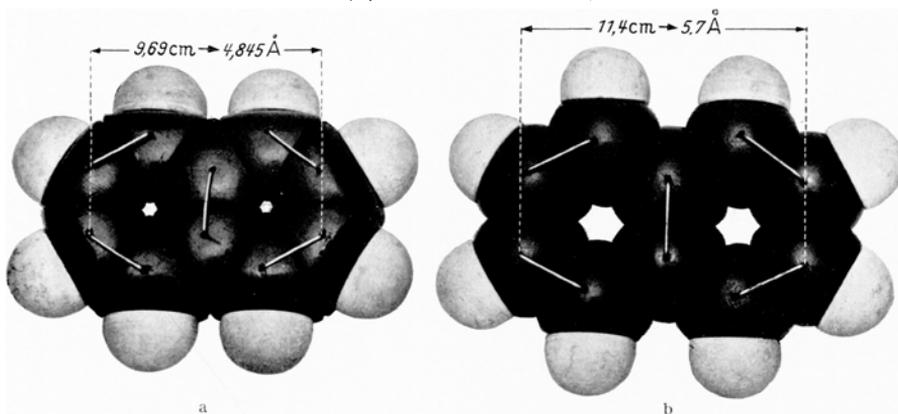


Abb. 28 a u. b. Naphthalin in Aufsicht; a mit neu berechneten STUART-Kalotten, b mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

mäßig mit 2 entkoppelten Doppelbindungen aufbauen, wodurch die beiden trans-Stellungen verdrillt werden. 3. Kronenförmig („Crown“-form“) mit nur trans-Stellungen der Doppelbindungen, die alle verdrillt sein müssen, und 4. die ebene Form, die sich mit normalen Atomkalotten gar nicht aufbauen läßt.

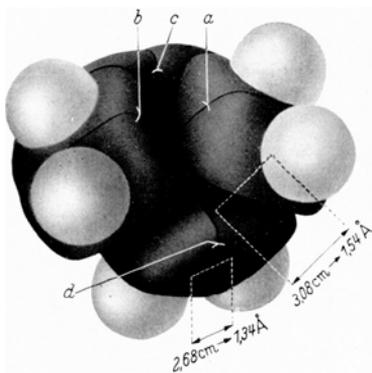


Abb. 29. Cyclooctatetraen in Aufsicht.

Die neuesten röntgenographischen Untersuchungen von MARK, FANKUCHEN und KAUFMAN (17) führten zu dem Ergebnis, daß nur die Wannenförmig („tub“-form“) in Frage kommt, was mit den auf Grund des Kalottenmodells zu erwartenden Möglichkeiten völlig in Einklang steht. Die Wannenförmig ist in der Tat die einzige Molekülform, die

sich mit den Atomkalotten — unter Voraussetzung der nicht freien Drehbarkeit der C=C-Doppelbindung — aufbauen läßt. Ferner ergeben die Röntgenuntersuchungen einen C=C-Abstand von 1,34 Å und einen C—C-Abstand von 1,54 Å, der also genau dem aliphatischen

¹ Herrn Prof. ANSCHÜTZ verdanke ich in diesem Zusammenhang einige anregende Diskussionen.

C—C-Abstand entspricht. Daraus ist zu schließen, daß die C=C-Doppelbindungen voneinander getrennt und nicht miteinander konjugiert sind wie im aromatischen System¹. Dem entspricht der nicht aromatische Charakter des Cyclooctatetraens (29) und der thermochemisch gemessene Energieinhalt, der nur einen geringen Anteil an Resonanzenergie hat (33).

Auch mit diesen Befunden steht das Modell (Abb. 29) im Einklang. Es gibt die richtigen Abstände C—C = 1,54 Å und C=C = 1,34 Å wieder und zeigt außerdem, daß die π -Elektronenebenen zweier benachbarter Doppelbindungen zueinander annähernd senkrecht stehen, so daß eine

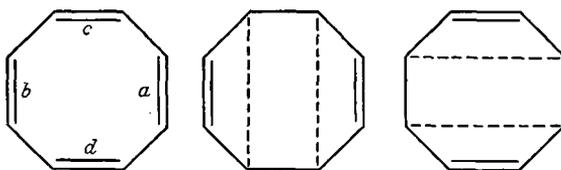


Abb. 30. Mögliche mesomere Grenzformen von Cyclooctatetraen.

Resonanz unmöglich ist. Ferner zeigt das Modell, daß sich die Wirkungssphären der π -Elektronen je zweier gegenüberliegender Doppelbindungen a und b einerseits und c und d andererseits oberhalb bzw. unterhalb der Molekülhorizontalebene berühren.

Man könnte an einen — wenn auch schwachen — mesomeren Effekt nach Art der an Benzol bekannten DEWAR-Formen denken (Abb. 30). Ob damit die — bei der im üblichen Sinne fehlenden Konjugation — auffallende bis in das Sichtbare reichende Lichtabsorption erklärlich wäre, bedarf einer besonderen Überprüfung. Das Doppelbindungssystem wird dadurch, daß sich *eine* Doppelbindung (z. B. b) als solche im Reaktionsknäuel, bei Annäherung eines Reaktionspartners herauslöst, leicht in das aromatische Benzolsystem übergehen können [(vgl. dazu REPPE (29)], ein Prozeß, der durch Gewinn von ~ 40 kcal, der Resonanzenergie des Benzols, unterstützt wird.

Cyclopentadien (vgl. Abb. 31).

1,2-Dichloräthan.

Über die behinderte freie Drehbarkeit der beiden Cl-Atome im Dichloräthan wurde bereits auf S. 666 alles Nötige gesagt. Abb. 32a zeigt, daß die Drehungsbehinderung der beiden Chloratome im Modell mit neu berechneten STUART-Atomkalotten richtig zum Ausdruck gebracht wird.

¹ Der C—C-Abstand zwischen den Doppelbindungen im Butadien beträgt 1,46 Å, derjenige zwischen den beiden Phenylkernen im Diphenyl 1,48 Å.

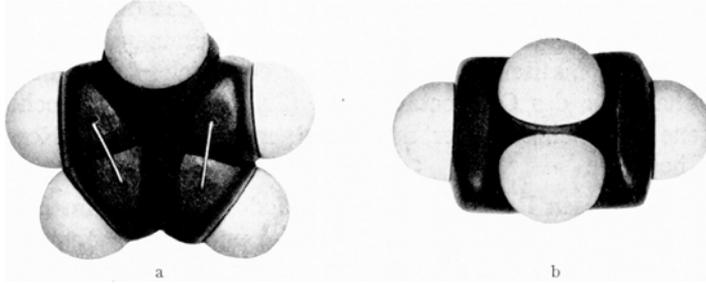


Abb. 31 a u. b. Cyclopentadien; a in Aufsicht, b von der Seite.

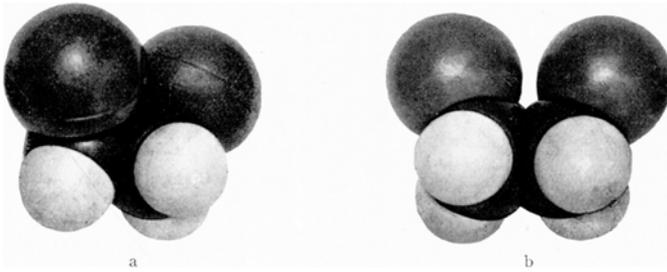


Abb. 32 a u. b. 1,2-Dichlor-äthan; a Modell mit neu berechneten STUART-Kalotten, b Modell mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

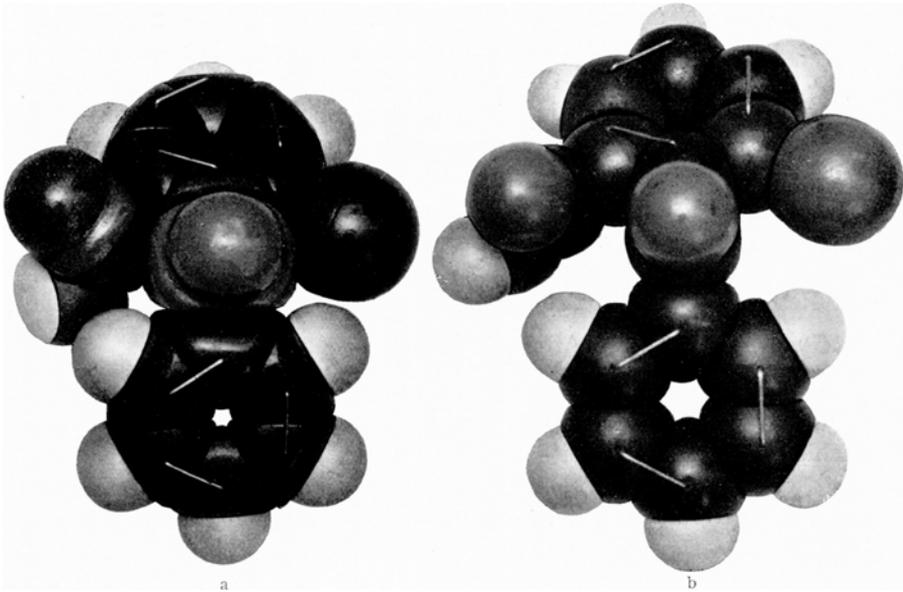
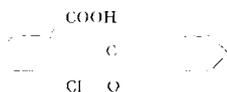


Abb. 33 a u. b. 3-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure; a Modell mit neu berechneten STUART-Kalotten, b Modell mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

3-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure (vgl. Abb. 33).



Man sieht, daß mit den neuen Modellkalotten das Molekül viel kompakter und dichter gepackt erscheint.

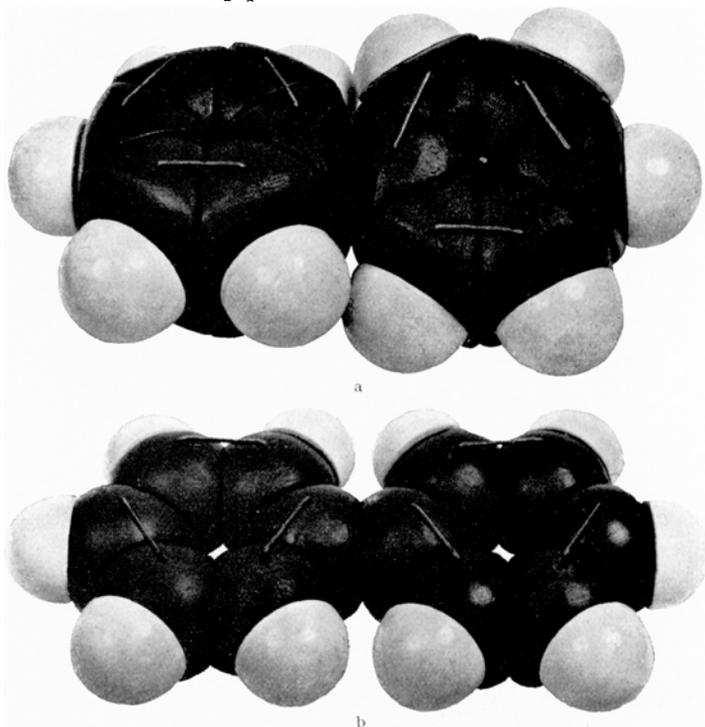


Abb. 34 a u. b. Diphenyl; a Modell mit neu berechneten, b mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

Im STUART-Modell in der bisher üblichen Art ist die C=O-Gruppe am Cl und an der COOH-Gruppe vorbeidrehbar. Dagegen ist im dimensionsgerechten Modell die CO-Gruppe zwischen Cl und COOH so eingebaut, daß sie nicht mehr frei drehbar ist. Somit müßte diese Verbindung wie andere ähnliche Verbindungen eine molekulare Asymmetrie („Dissymmetrie“; „Atrop-Isomerie“) infolge Einschränkung der freien Drehbarkeit zeigen¹.

¹ Versuche zur Trennung in optische Antipoden an Verbindungen dieser Kategorie sind von HYDE und ROGER-ADAMS (15a) unternommen worden, allerdings nur aus einem Lösungsmittel und mit nur einer optisch aktiven Komponente. Trotz starker Veränderungen der Drehung des Brucins bei Anlagerung an die atrope Komponente gelang zunächst keine Trennung. Versuche an entsprechenden Verbindungen sind zusammen mit A. ROEDIG in Angriff genommen.

Diphenyl (vgl. Abb. 34).

Im Modell mit den bisher üblichen Atomkalotten nach STUART sind die beiden Phenylkerne im Diphenyl frei drehbar. Im Modell mit neu berechneten dimensionsgenaueren Atomkalotten berühren sich schwach die Wirkungssphären der H-Atome in o,o'-Stellung. Die dadurch bedingte Unebenheit des Moleküls ist von MERKEL und WIEGAND (26) auf Grund

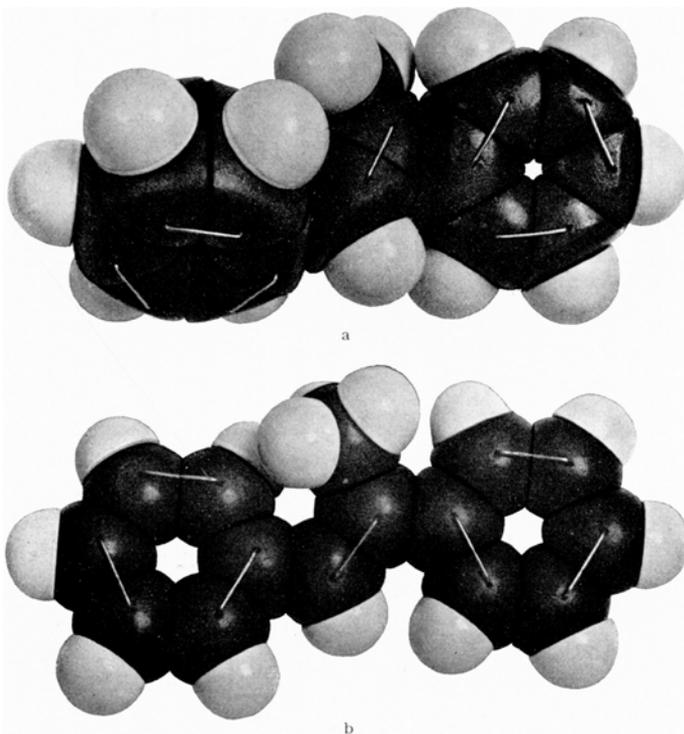
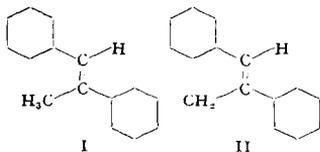


Abb. 35 a u. b. α -Methylstilben-trans; a Modell mit neu berechneten, b mit bisher üblichen STUART-Atomkalotten.

des spektroskopischen Verhaltens des Diphenyls in Hexanlösung nachgewiesen. Für diese Auffassung scheint auch zu sprechen, daß nach den neuesten Berechnungen der Mesomerieenergien von KLAGES (18) das Diphenyl gegenüber der Mesomerieenergie von 2 Benzolkernen keine Erhöhung zeigt. Jedoch werden sich die Wirkungssphären der H-Atome leicht durchdringen können. Dafür spricht die ebene Lage der Phenylkerne im *Krystallgitter* des Diphenyls; dementsprechend ist auch der C—C'-Abstand im Gitter infolge der im Krystallgitter möglichen Mesomerie von 1,54 auf 1,48 Å verkürzt. Das 1,3,5-Triphenylbenzol ist dagegen auch im Gitter uneben (20a) [vgl. auch die Untersuchungen am Diphenylanthracen (13a)].

α -Methyl-stilben-trans
(vgl. Abb. 35).



In α -Methylstilben-trans (I) sind die Phenylkerne nicht in einer Ebene. Die Methylgruppe drängt die Phenylkerne aus der Ebene heraus, was sich optisch z. B. durch Vergleich mit den Absorptionsspektren des ebenen 2-Phenyl-inden (II) nachweisen läßt (39b). Die nicht ebene Form von (I) kommt in den STUART-Kalotten in der bisherigen Art nur schwach zum Ausdruck (Abb. 35 b), zeigt sich aber sehr ausgeprägt im Modell Abb. 35 a mit den neu berechneten Kalotten.

N-Dimethyl-2,4,6-trinitro-anilin (III) (vgl. Abb. 36)¹.

Die Basenkonstante von 2,4,6-Trinitroanilin (IV) ($k_B = 5 \cdot 10^{-24}$) ist viel geringer als die des Anilins. Es überlagern sich zwei Effekte: a) Der auch für die geringe Basizität von Anilin maßgebende Mesomerie-Effekt. b) Die vorwiegend COULOMBSche Feldwirkung der NO_2 -Gruppen, die auch für die Basizitätsverringerng beim Übergang von Anilin zu o-, m- und p-Nitranilin maßgebend ist ($k_B = 7,4 \cdot 10^{-15}$, $1,3 \cdot 10^{-13}$ und $4 \cdot 10^{-12}$).

¹ In Abb. 36 ist die p-ständige NO_2 -Gruppe fortgelassen, da es bei den sterischen Effekten nur auf die zur $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in 0,0' Stellung stehenden NO_2 -Gruppen ankommt.

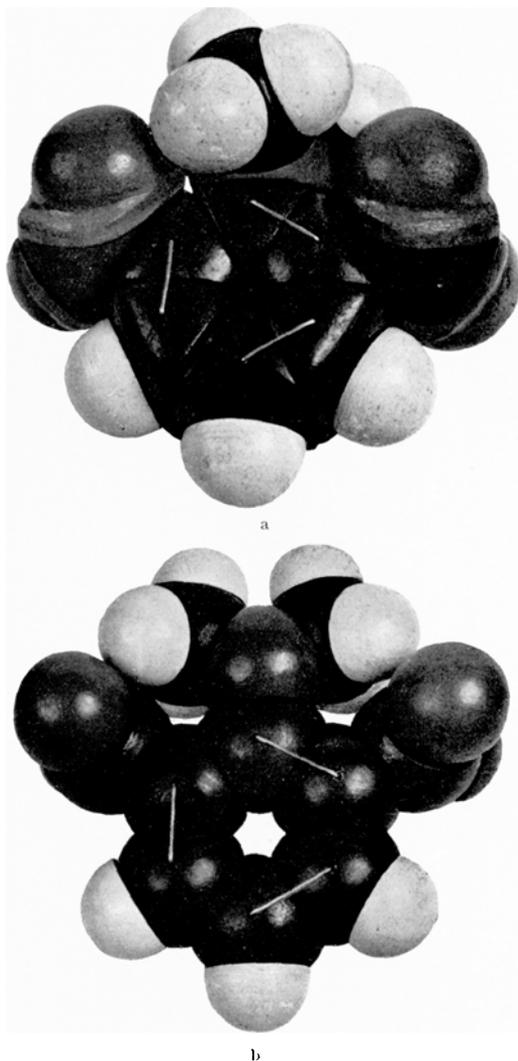


Abb. 36 a u. b. *N,N*-Dimethyl-2,6-dinitro-anilin; a Modell mit neu berechneten, b mit bisher üblichen STUART-Kalotten.

Die geringe Basizität von Anilin und von IV ist durch die im Kation unterdrückte Mesomerie solcher elektromeren Formen zu erklären, an denen π -Elektronen von N beteiligt sind. Der durch den Ausfall der Mesomerie bedingte Unterschied in der inneren Energie hat eine Verringerung der Protonenaffinität der NH_2 -Gruppe im Kation um 6 kcal im Vergleich zu Methylamin zur Folge¹. Die Möglichkeit der Ausbildung einer Mesomerie unter Beteiligung von π -Elektronen des N

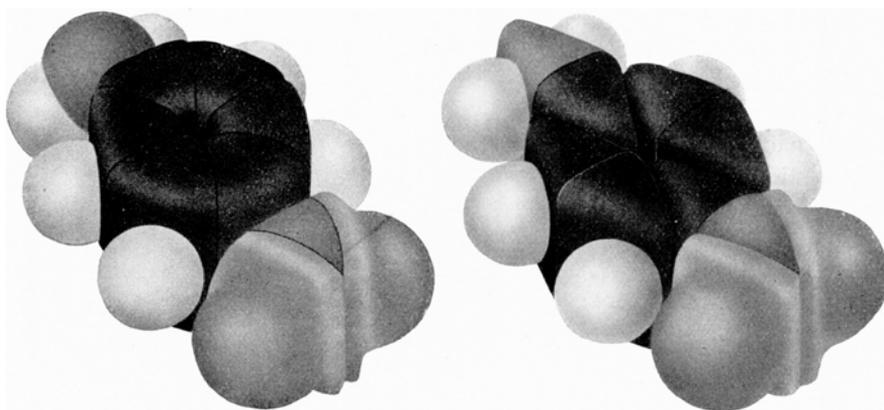
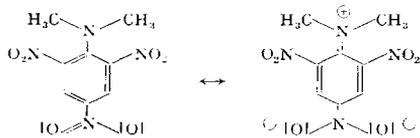


Abb. 37. Mesomere Grenzstände in p-Nitranilin.

ist in III unterdrückt, da sich, wie Abb. 36a zeigt, die $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ -Ebene zur Phenylkern-Ebene senkrecht stellt. Damit entfällt die für die geringe Basizität von Anilin und von (IV) maßgebende Ursache (5). Die Basizität von (III) wird dementsprechend um 5 Zehnerpotenzen größer ($k_B = 2,0 \cdot 10^{-19}$) (13)².

¹ G. BRIEGLEB (5), vgl. auch KLAGES (18), der die Mesomerie für viele organischen Verbindungen thermochemisch aus den Verbrennungswärmen neu berechnet.

² Spektraluntersuchungen an IV und III — (unveröffentlichte Messungen) — zeigen einen prinzipiellen Unterschied in den Absorptionsspektren von IV und III. IV zeigt zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda = 3950 \text{ \AA}$ und 3000 \AA ($\log \chi = 3,63$ und $3,79$), dagegen hat III nur ein Maximum bei $\lambda = 3400 \text{ \AA}$ und $\log \chi = 4,03$.

Im Modell (b) Abb. 36 ist die $N(CH_3)_2$ -Gruppe trotz der benachbarten NO_2 -Gruppen frei drehbar. Nach diesem Modell wäre also ein sterischer Effekt auf die Basizität von (III) im Vergleich zu (IV) nicht zu erwarten¹.

Abb. 37 zeigt schließlich noch am Beispiel des p-Nitranilins die Möglichkeit, mit den Neuberechneten Atomkalotten die verschiedenen mesomeren *Grenzzustände* eines mesomeriefähigen Moleküls darzustellen.

Die Atommassenschwerpunkte bleiben in beiden Grenzzuständen, die sich nur durch die Ladungsverteilung der π -Elektronen unterscheiden, erhalten.

In der Form a) ist im Modell zu erkennen, daß das π -Elektronensystem des Phenylkerns vom Elektronensystem des Stickstoffs der NH_2 - und der NO_2 -Gruppe durch eine σ -Bindung mit einer um die C-Bindung zylindersymmetrischen Ladungsverteilung abgetrennt ist.

In der chinoiden Form b) dagegen haben wir zwei $-C=N$ -Doppelbindungen die mit 2 $C=C$ -Doppelbindungen konjugieren. Die Ebenen maximaler Ladungsdichten der π -Elektronen der $C=N$ -Bindungen und die Ebenen maximaler Ladungsdichte der π -Elektronen der $C=C$ -Bindungen sind alle parallel und senkrecht zur Phenylkernebene, mit der die Winklebenen der $H-N-H$ und $O-N-O$ Valenzen parallel liegen.

An diesem Modell zeigt sich besonders anschaulich der Vorteil einer Berücksichtigung der räumlichen Verschiedenheit der Wirkungsradien der σ - und der π -Elektronen.

Literatur.

1. ALTAR, W.: Rotating Polar Groups in Organic Molecules. J. chem. Physics **3**, 460 (1935).
2. BEACH, J. Y., and U. Y. PALMER: Internal Rotation in Ethylen Chloride. J. chem. Physics **6**, 639 (1938).

¹ In einer neueren Arbeit von WHELAND, BROWNELL und MAYO (39b) wird am 3,5-Dimethyl-4-Nitro-Phenol (VI) gezeigt, daß infolge sterische Behinderung seitens der CH_3 -Gruppen die NO_2 -Gruppe sich nicht parallel zur Phenylkernebene stellen kann, was die Säure-Stärke von VI im Vergleich zu 2,6-Dimethyl-4-Nitro-Phenol (VII), wo keine sterische Behinderung auftritt beträchtlich verringert. Dagegen ist — wie zu erwarten — ein solcher Effekt bei 3,5-Dimethyl-4-Cyan-Phenol im Vergleich zur entsprechenden 2,6-Dimethyl-Verbindung nicht zu beobachten. Im Modell mit den neu berechneten Kalotten kommt der Effekt deutlich zum Ausdruck, dagegen ist in den STUART-Kalotten in der bisherigen Form die NO_2 -Gruppe in VI zwischen den CH_3 -Gruppen völlig frei drehbar. Im übrigen sei noch in diesem Zusammenhang hervorgehoben, daß der Grad der Aufhebung der Mesomerie infolge sterischer Verdrehung z. B. einer NO_2 -Gruppe oder einer $(CH_3)_2N$ -Gruppe oder zweier Phenylkerne gegeneinander vom Winkel der Verdrehung abhängig ist. Vgl. dazu unter anderem ZIEGLER (43) und im Zusammenhang mit dem Problem der Basizitätsänderung durch sterische Behinderung der Mesomerie bei BRIEGLEB (7).

3. BEACH, J. Y., and D. P. STEVENSON: The Dipole Moments of Molecules Containing Two Movable Dipoles. *J. Chem. Physics* **6**, 635 (1938).
4. —, and A. TURKEVITCH: Internal Rotation in Ehtylene, Chlorobromide and Ehtylene Bromide. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 303 (1939).
- 4a. BERNSTEIN, H. J.: (a) Eine Produktregel für cis- und trans-Isomerie. *J. chem. Physics* **17**, 256 (1949). — (b) Energiedifferenz zwischen den Rotationsisomeren von 1,2-Dichloräthan. *J. chem. Physics* **17**, 258 (1949). — (c) Die Potentialschwelle im 1,2-Dichloräthan. *J. chem. Physics* **17**, 262 (1949).
5. BRIEGLEB, G.: Protonenaffinität, Basenstärke und Resonanzenergie einfacher N-Basen. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53**, 350 (1949).
6. — Zwischenmolekulare Kräfte, Stuttgart 1937, und Zwischenmolekulare Kräfte, Karlsruhe 1949, herausgegeben von H. F. FREKSA, B. RAJEWSKY und M. SCHÖN. Ein ausführliches neues Buch über zwischenmolekulare Kräfte ist in Bearbeitung. Vgl. ferner A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik I.
7. — Beispiel einer Basizitätsänderung durch sterische Behinderung mesomerer Effekte. *Angew. Chem.* **62**, 262 (1950).
8. BROCKWAY, L. O., and K. J. PALMER: The Elektron Diffraction Investigation of Seven Chlorbenzenes. *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2181 (1937).
- 8a. DHAR, J.: Röntgenanalyse der Struktur von Diphenyl. *Indian J. Physic* **7**, 43 (1932).
9. EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1943.
10. — Über thermodynamische Untersuchungen im Zusammenhang mit behinderter, innermolekularer Rotation, vgl. bei A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II/1 und *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **52**, 195 (1948). Gehemmte Rotationen in Äther- und Alkohol-Molekeln auf Grund von Molwärmebestimmungen.
11. EYRING, H.: Steric Hindrance and Collision Diameters. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3191 (1932).
12. GOLDSCHMIDT, ST.: Räumlicher Bau von Molekülen und Reaktionsgeschwindigkeit. In FREUDENBERG „Stereochemie“, Leipzig 1933.
13. HAMMET, L. P., and M. A. PAUL: A Series of Simple Basic Indicators. *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 827 (1934).
- 13a. HARTMANN: Über Addition von Maleinsäureanhydrid an phenylsubstituierte Anthracene. *Z. Nat.forsch.* **5a**, 168 (1950).
14. HERZFELD, K. F.: Freie Weglänge und Transporterscheinungen in Gasen. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, herausgegeben von EUCKEN u. WOLF, Bd. **3**, Teil 2, Abschn. III—IV: 1938.
15. HÜCKEL, W.: Theoretische Chemie. Leipzig 1948.
- 15a. HYDE, J. F., and R. ADAMS: Study of the possible Isomery of Certain Analogs of Resolvable Diphenyl Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 2499 (1928).
16. KARLSSON, K. J.: Zur Thermochemie einiger chlor- und jodhaltiger Benzolderivate. Lund 1941. Dissertation.
17. KAUFMAN, H. S.: Structure of Cyclo-octatetraen. *Nature* **161**, 115 (1949). Dort weitere Literaturangaben früherer Arbeiten.
18. KLAGES, F.: Über eine Verbesserung der additiven Berechnung von Verbrennungswärmen und der Berechnung der Mesomerie-Energie aus Verbrennungswärmen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **82**, 359 (1949).
- 18a. KOHLRAUSCH, K. W. F.: RAMAN-Spektren. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik Bd. **9**, Abschn. VI. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.

19. LEYBOLD, E.: Köln-Bayental, Firma: Nach Angaben im Atomkalotten-Prospekt der Firma Leybold.
20. LONDON, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Z. Physik* **63**, 245 (1930).
- 20a. LONGDALE, R.: Nichtplanare arom. Moleküle. *Z. Kristallographie* **97**, 91 (1937).
21. LÜTTRINGHAUS, A.: Molekulare Oberfläche und Schmelzwärme bei Kohlenstoffverbindungen. II. Mitteilung. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **82**, 376 (1949).
22. MACK, E.: The Spacing of Non-Polar Molecules on Crystal Lattices. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2141 (1932).
23. MAGAT, M.: Über die „Wirkungsradien“ gebundener Atome und den Orthoeffekt beim Dipolmoment. *Z. physik. Chem. Abt. B* **16**, 1 (1932).
24. MELLAVEN, R. M., and E. MACK: The Collision Areas and Shapes of Carbon Chain Molecules in the Baseous State. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 888 (1932).
25. MEYER, L.: Die Temperaturabhängigkeit der Molarpolarisation, insbesondere von Stoffen mit frei drehbaren Gruppen. *Z. physik. Chem. Abt. B* **8**, 27 (1930).
26. MERKEL, E., u. CHR. WIEGAND: Ultraviolettabsorption und Molekülbau von Diphenyl in den 3 Aggregatzuständen und von einigen mit ihm verwandten Verbindungen. *Z. Naturforschg* **3b**, 94 (1948).
- 26a. MIZUSHIMA, S. I., Y. MORINO, I. WATANABE, T. SIMANOUTI, and S. YAMAGUCHI: Ramaneffekt, Infrarotabsorption, Dielektrizitätskonstante und Elektronenbeugung in Beziehung zur inneren Rotation. *J. chem. Physics* **17**, 591 (1949). — The Energy Difference between the Rotational Isomers of 1,2-Dichloroethane. *J. chem. Physics* **17**, 663 (1949). — Note on the Produkt Rule for Rotational Isomers *J. chem. Physics* **17**, 663 (1949).
27. PAULING, L.: *The Nature of the Chemical Bond*. New York 1948, Cornell University Press.
28. FITZER, K. S.: Energy Levels and Thermodynamic Funktionen for Molecules with Internal Rotation. *J. chem. Physics* **10**, 428 (1942); **14**, 239 (1946).
29. REPPE, W., SCHLICHTING, K. KLAGER u. T. TOEPEL: Cyclisierende Polymerisation von Acetylen über Cyclooctatetraen. *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).
30. SCHLEEDE, A., u. G. JUNG: Über die Molekularpolarisation von symmetrisch, aber unstart gebauten Molekülen. *Z. physik. Chem. Abt. B* **4**, 207 (1929).
31. SLATER, J. C., and J. G. KIRKWOOD: The VAN DER WAALS Forces in Gases. *Physical Rev.* **31**, 682 (1931).
32. SMYTH T., R. W. DORNT and E. BRIGHT WILSON jr.: Electric Moment and Molecular Structure. IV. The Variation of Electric Moment with Temperature. *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 4242 (1931).
33. ROSSINI, F. D., G. H. JOHNSON and M. PROSEN: *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2068 (1947).
34. SHAUGHNENY, M. T. O., and W. H. RODEBUSH: Ultraviolett Absorption Spectra of Organic Molecules, the Dependence upon Restricted Rotation and Resonance. *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 2906 (1940); **63**, 1658, 3018 (1941).
35. SPERRY, E. H., and H. MACK jr.: The Collision Area of the Baseous Carbon-Tetrachloride Molecule. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 904 (1932).
36. STUART, H. A.: Ableitung des innermolekularen Potentials zwischen den Substituenten eines Benzolringes aus den Verbrennungswärmen. *Physical Rev. (2)* **38**, 1372 (1931).

37. STUART, H. A.: Molekülstruktur. Berlin 1934.
38. — Über neue Molekülmodelle. Z. physik. Chem. Abt. B **27**, 350 (1934).
39. THEILACKER, W.: Wirkungsradien gebundener Atome. Z. Naturforsch. **3 b**, 233 (1948).
- 39a. THOMAS, I. R., and W. D. GRIMM: The Rotational Configuration and Dipole Moments of 1,1,2-Trichloroethane and 1,1,2,2-Tetrachloroethane. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2785 (1949).
- 39b. WHELAND, G. W., R. M. BROWNELL and E. C. MAYO: The Steric Inhibition of Resonance III. Acid Strength of Some Nitro- and Cyanophenols. J. Amer. chem. Soc. **70**, 2493 (1948).
- 39c. WIEGAND, CHR., u. E. MERKEL: Der räumliche Bau des Benzalanilins. Liebigs Ann. Chem. **550**, 175 (1942). — Beziehung zwischen ebenem Bau organischer Verbindungen und ihre optische Absorption. Liebigs Ann. Chem. **557**, 242 (1947).
40. WOHL, K.: Eine empirische Ermittlung des Potentials der VAN DER WAALSschen Kräfte in Molekülnähe. Z. physik. Chem. Abt. B **14**, 36 (1931).
41. WOLFFHARDT, E.: Beiträge zur Verwendung der Atommodelle von H. A. STUART in der organischen Chemie. Ber. dtsh. chem. Ges. **80**, 65 (1947).
42. ZEISE, H.: Spektralphysik und Thermodynamik. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 644 (1941).
43. ZIEGLER, K.: 25 Jahre. Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. Angew. Chem. **61**, 168 (1949).

(Abgeschlossen im Februar 1950).

Prof. Dr. GÜNTHER BRIEGLER, (13a) Würzburg, Chemisches Institut
der Universität, Röntgenring 11.

Esterkondensationen.

Von

HANS HENECKA.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	685
II. Mechanismus. Synionie-Effekt	685
III. Einfluß der CH-Acidität der Methylenkomponente und des Synionie-Effekts	694
IV. Gleichgewichtsbeeinflussung der Esterkondensation	699
1. Gleichgewichtsverschiebung durch reine Massenwirkung	699
2. Gleichgewichtsbeeinflussung durch das Kondensationsmittel	701
3. Natriumamid als Kondensationsmittel	703
4. Natriumhydrid als Kondensationsmittel	708
5. Triphenylmethyl-Natrium als Kondensationsmittel	708
6. GRIGNARD-Verbindungen als Kondensationsmittel	712
7. Ansolvosäuren als Kondensationsmittel	716
V. „Endiolätherspaltung“	718
Literatur	719

I. Einleitung.

Die innerhalb der letzten 10 Jahre auf dem synthetisch so bedeutungsvollen Gebiet der Esterkondensationen erzielten Fortschritte sind nur richtig zu erfassen und zu würdigen unter Zugrundelegung der modernen Anschauungen über den Chemismus dieser Reaktion, die entwickelt wurden von ARNDT und EISERT (4), (5), sowie von HAUSER (33). Einen wesentlichen Fortschritt bei der Klarlegung des eigentlichen Reaktionsgeschehens der Esterkondensation brachte dabei erst die Behandlung des Problems nach den Prinzipien der *Mesomerie*-Lehre. Die nachfolgenden Darlegungen stellen daher einen Beitrag dar zum Ausbau und zur Vertiefung der Lehre von der Mesomerie und gleichzeitig den wohl ersten Versuch, die Chemie der Esterkondensationen nach diesen Gesichtspunkten einheitlich darzustellen.

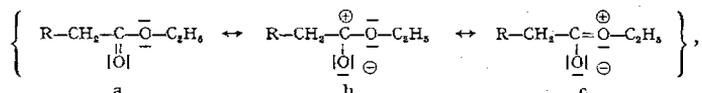
II. Mechanismus. Synionie-Effekt.

Die Esterkondensation ist eine in drei Phasen verlaufende Kondensationsreaktion; der Chemismus der einzelnen Phasen der Reaktion läßt sich am besten am Beispiel der Selbstkondensation eines Fettsäureesters, $R-CH_2-COOC_2H_5$, zum zugehörigen β -Ketocarbonsäureester, $R-CH_2-CO-CH(R)-COOC_2H_5$, zergliedern.

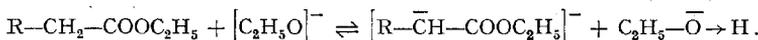
Die experimentelle Grundlage der modernen Auffassung von der die Kondensation auslösenden Startreaktion stellt die bekannte Beobachtung CLAISENS dar, daß peinlichst von jeder Spur Alkohol

befreiter Essigester durch metallisches Natrium nicht verändert wird; die Reaktion kommt vielmehr erst dann in Gang, wenn das Reaktionsmedium bereits eine geringe Menge Alkohol enthält. Das wirksame Agens der Esterkondensation ist daher nicht das metallische Natrium, sondern das durch Einwirkung des Natriums auf Alkohol entstehende Natriumäthylat. Diese Tatsache war bereits W. WISLICENUS (97) bekannt und wurde in neuerer Zeit durch Untersuchungen McELVAINS (27), (87) bestätigt.

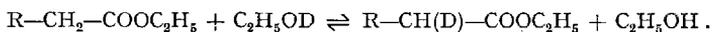
Um nun zu einem Verständnis der ersten Reaktionsphase zu gelangen, muß man zunächst berücksichtigen, daß ein Fettsäureester eine polare Verbindung darstellt, deren elektrische Unsymmetrie durch die Estergruppe bedingt ist. Ein Carbonsäureester ist mesomer zwischen folgenden Grenzzuständen der Elektronenverteilung:



wobei die Elektromerisierung in Richtung auf die Grenzformel b durch das alkalische Medium der Esterkondensation katalytisch begünstigt erscheint. Die Positivierung des Carbonyl-C-Atoms der Carbäthoxy-Gruppe bewirkt nunmehr eine Verstärkung der Polarität der CH-Bindung der α -CH₂-Gruppe, wodurch das Oktett des C-Atoms dieser Gruppe stabilisiert wird und daher eine gewisse Tendenz besteht, die H-Atome der α -CH₂-Gruppe als Proton abzuspalten. Bedingt durch diese CH-Acidität der α -CH₂-Gruppe stellt sich daher zunächst bei Anwesenheit von Natriumäthylat das folgende Gleichgewicht ein:



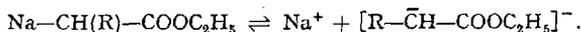
Daß tatsächlich der α -CH₂-Gruppe der Fettsäureester eine gewisse CH-Acidität zukommt, geht aus der Beobachtung von BROWN und EBERLY (17) hervor, die gezeigt haben, daß Fettsäureester unter dem Einfluß von Natriumäthylat mit Deutero-alkohol Wasserstoff-Deuterium-Austausch zeigen:



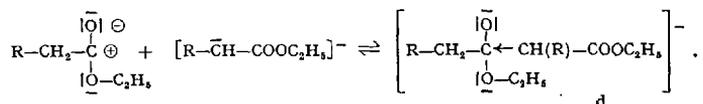
Ebenso ist die von KENYON und YOUNG (57) festgestellte Tatsache, daß optisch-aktive Carbonsäureester RR'CH-COOC₂H₅ unter dem Einfluß von Natriumäthylat rasch racemisieren, nur verständlich bei Annahme einer intermediären Bildung des Carbeniat-Anions des Esters, [RR'C-COOC₂H₅]⁻.

Die erste Stufe der Esterkondensation stellt somit die durch doppelte Umsetzung des Esters mit Natriumäthylat bewirkte Aktivierung der α -CH₂-Gruppe des Carbonsäureesters zum zugehörigen Carbeniat-

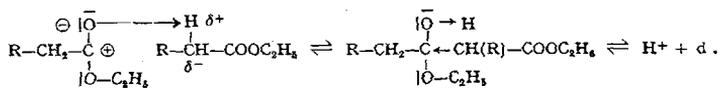
Anion dar, wenn auch das Gleichgewicht dieser Reaktion bei Anwendung von Natriumäthylat weitgehend auf der linken Seite liegt. Ob daneben ein Gleichgewicht mit einer echten metallorganischen Verbindung $\text{Na}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOC}_2\text{H}_5$ besteht, ist für den Ablauf der Synthese belanglos, zumal eine solche Verbindung konstitutionsbedingt wohl weitgehend polarisiert wäre:



Das so in geringer Menge entstehende aktivierte Carbeniat-Anion des als *Methylenkomponente* bezeichneten Estermoleküls stellt sich nun innerhalb des sich bildenden Reaktionsknäuels in ein wenn auch weitgehend auf Seiten der Komponenten liegendes Gleichgewicht mit einem zweiten als *Esterkomponente* bezeichneten Estermolekül dadurch, daß das einsame Elektronenpaar des Carbeniat-Anions eingreift in die Oktettlücke der durch die normale Mesomerie der Carbäthoxy-Gruppe bereitstehenden weitgehend polarisierten Carbonyl-Gruppe unter Bildung des Addukts d:



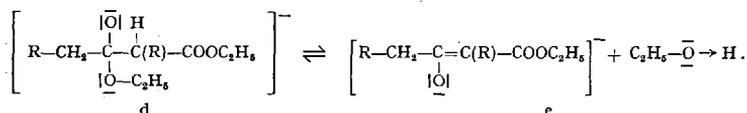
Diese zweite Reaktionsphase der Esterkondensation ist eng verknüpft mit der ersten Stufe der Ausbildung des Carbeniat-Anions des Esters, denn es ist sehr wohl möglich, daß in dem entstehenden Reaktionsknäuel das erste Addukt als Folge einer *Dipolbeeinflussung* zweier Estermoleküle (δ) entsteht, die zu einer Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Estermolekülen führt; durch einfache Elektromerie unter gleichzeitiger Abspaltung eines Protons geht diese Wasserstoffbrücke im Übergangszustand über in das erste anionische Addukt:



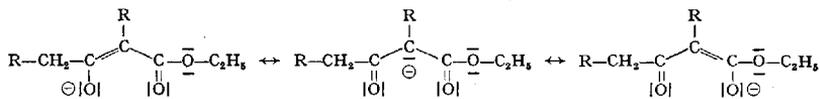
Ein solches Halbketal als Zwischenprodukt der Esterkondensation hatten bereits COX, KROEKER und McELVAIN (24) angenommen, während BODENDORF (14) eine dipol-artige „lockere Additionsverbindung“ formulierte.

Die geschilderten beiden ersten Phasen der Esterkondensation stellen die im Übergangszustand („*transition state*“) sich abspielenden vorbereitenden Stufen dar; die sich einstellenden Gleichgewichte sind nur als ein Vortasten der aktivierten Moleküle in Richtung auf die eigentliche Kondensation zu werten, da die Gleichgewichte weitgehend zu ungunsten des Addukts liegen, nicht zuletzt deshalb, weil die Bildung

des Addukts d infolge der hierdurch eintretenden Blockierung der Mesomerie der Carbäthoxy-Gruppe der Esterkomponente energetisch nicht begünstigt ist. Bedingt jedoch durch den im ersten Addukt durch die Anlagerung wirksam werdenden alternierend-induktiven Effekt bietet sich diesem Addukt eine Möglichkeit zur Stabilisierung durch Abspaltung eines Äthoxyl-Anions zusammen mit dem am α -C-Atom verbliebenen H-Atom als Proton unter Ausbildung des mesomeren Enolat-Anions e des so entstehenden β -Ketocarbonsäureesters:



Die Möglichkeit der Ausbildung dieses Anions e stellt nun die eigentliche treibende Kraft der Reaktion dar, denn dieses Anion ist energetisch begünstigt aus zweierlei Gründen: einmal geschieht die Alkoholabspaltung als Ausfluß des Konjugationsbestrebens des Addukts d; der hauptsächlichste Energiegewinn ist jedoch gegeben durch die ausgeprägte Mesomerie dieses Carbeniat-Enolat-Anions e:



Dieser Mesomerie-Effekt, der wohl treffend in Anlehnung an PRÉVOST und KIRRMANN (79) als *Synionie-Effekt* zu kennzeichnen wäre [vgl. auch KLAGES (58)], bestimmt daher im wesentlichen den Ablauf der Reaktion, denn erst durch die Möglichkeit der Ausbildung dieses energetisch weitgehend begünstigten mesomeren Anions wird das Gleichgewicht $d \rightleftharpoons e$ entscheidend nach der Seite dieses Synions e des β -Ketocarbonsäureesters verschoben. Dieses Gleichgewicht wird um so mehr auf seiten des mesomeren Anions liegen, je höher die CH-Acidität des Ausgangsesters und je ausgeprägter der elektromere Effekt dieses Anions ist.

Nach dem gleichen Chemismus verläuft die Kondensation eines Fettsäureesters bzw. Carbonsäureesters mit einem Keton zu einem β -Diketon, wobei das Keton als Methylenkomponente reagiert.

Der überragende Einfluß des Synionie-Effekts, der den Ablauf der CLAISENSCHEN Esterkondensation beherrscht, ergibt sich auch aus folgender Überlegung: ARNDT und Mitarbeiter (6), (9) haben an Hand eines größeren Versuchsmaterials über die „Beziehungen zwischen Acidität und Enolisierungstendenz“ die Carbonyl-Gruppen enthaltenden Reste hinsichtlich ihrer protonlockernden Wirkung und hinsichtlich ihrer Elektromerisierbarkeit in 2 Reihen eingeordnet.

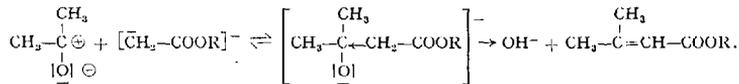
1. Protonlockernde (CH-Acidität erzeugende) Wirkung (A- und F-Effekt)



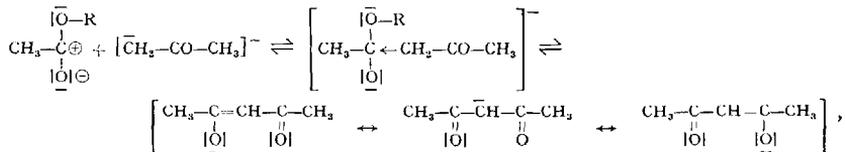
2. Elektromeriefähigkeit (E-Effekt):



Kondensiert man nun ein Keton mit einem Fettsäureester zu einem β -Diketon, beispielsweise Aceton mit Essigester zu Acetylaceton, so müßte man erwarten, daß diejenige Verbindung zur Methylenkomponente der Kondensation wird, die die höchste CH-Acidität besitzt, während als „Esterkomponente“ bzw. deren Äquivalent die Verbindung mit dem größeren elektromeren Effekt reagiert. Würden nur diese beiden Effekte die Esterkondensation beherrschen, dann müßte bei der Kondensation von Aceton mit Essigester das Aceton des höheren E-Effektes der Keto-Carbonyl-Gruppe wegen als Äquivalent der „Esterkomponente“, hingegen der Essigester mit der höheren CH-Acidität als Methylenkomponente reagieren; mit anderen Worten, es müßte β,β -Dimethyl-acrylsäureester und nicht Acetylaceton entstehen:



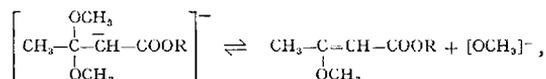
Tatsächlich entsteht jedoch Acetylaceton; das Aceton fungiert also trotz seiner im Vergleich zum Essigester geringeren CH-Acidität als Methylenkomponente, und der Essigester trotz des geringeren elektromeren Effektes der Carballoxy-Gruppe gegenüber der Keto-Gruppe des Acetons als Esterkomponente:



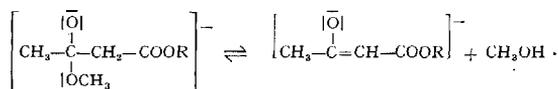
und zwar einzig deswegen, weil der Energiegewinn bei Bildung des weitgehend mesomeren Anions (Synions) des Acetylacetons weit größer ist als der einfache Konjugationseffekt des elektroneutralen Dimethylacrylsäureesters, der allein die Bildung dieser Verbindung begünstigen würde [s. auch (58)].

Der beherrschende Einfluß des geschilderten Synionie-Effektes für den Ablauf der CLAISENSchen Esterkondensation geht weiterhin hervor aus dem von ARNDT und LOEWE (7) angestellten Vergleich des Enoläther-Acetal-Gleichgewichts der β -Ketocarbonsäureester mit den Gleichgewichtsverhältnissen der Esterkondensation: Bei Gegenwart von

Natriummethylat stellt sich zwischen dem Enoläther einer β -Dicarbonylverbindung, Methanol und dem zugehörigen Acetal bzw. Ketal ein Gleichgewicht ein:

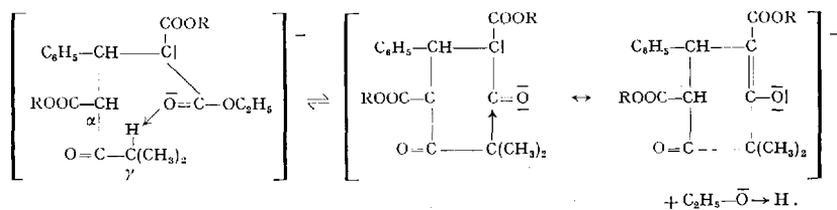


das, wie man leicht erkennt, der entscheidenden Gleichgewichtsreaktion der Esterkondensation durchaus analog ist:



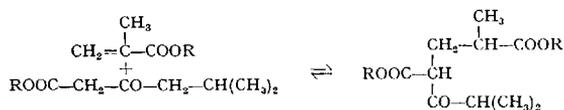
Während nun aber der Enoläther im Gleichgewicht mit dem Acetal beharrt, liegt das entsprechende Gleichgewicht bei der Esterkondensation weitgehend zugunsten des mesomeren Anions, das durch die Synionie energetisch wesentlich begünstigter ist, als der elektroneutrale Enoläther allein durch den Konjugationseffekt.

Wie sich aus dem Chemismus der CLAISSENSCHEN Esterkondensation ergibt, kann diese Reaktion nur dann eintreten, wenn die Methylenelemente die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ besitzt, aus der nacheinander 2 H-Atome als Protonen abgespalten werden. Trotzdem gelingen auch Esterkondensationen von Estern $\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{COOR}$ unter besonderen Umständen, nämlich wenn man ohne Lösungsmittel mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel bei erhöhter Temperatur unter Gleichgewichtsverschiebung durch Entfernung des entstehenden Alkohols arbeitet, und wenn ein Malonester-Derivat vorliegt, das durch eine durch die Kondensation eintretende Cyclisierung in einen β -Ketocarbonsäureester *höherer Acidität und mit höherem Synionie-Effekt* übergehen kann. So fanden DIECKMANN und KRON (25), daß bei der Kondensation von Isovalerylessigester und Benzal-malonester bei Gegenwart von Natriumäthylat aus dem zunächst durch MICHAEL-Addition entstehenden Addukt, dem α -Isobutyryl- β -phenyl- α' -carbäthoxy-glutarsäureester, mit 42% Ausbeute durch innere Esterkondensation der 2,2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexan-1,3-dion-dicarbonsäure-(4,6)-ester entsteht:



Dagegen tritt, wie COX, KROEKER und McELVAIN (24) fanden, eine analoge Cyclisierung des Addukts von Isovalerylessigester an

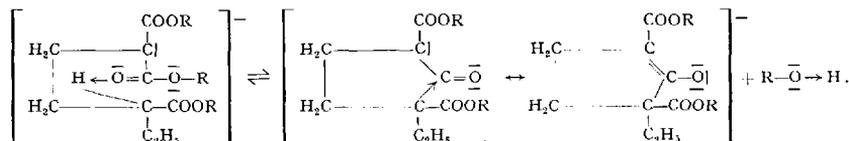
α -Methacrylsäureester nicht ein:



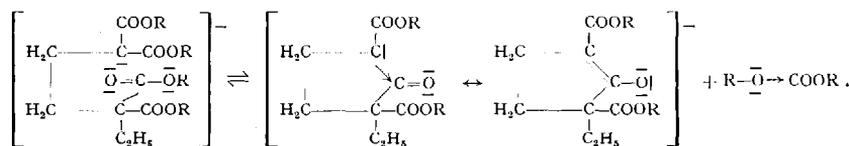
Im erstgenannten Falle tritt die Kondensation deswegen ein, weil die Acidität des Malonester-C-Atoms zweifellos größer ist als die durch den verzweigten α -Substituenten ohnehin geschwächte Acidität des α -C-Atoms der β -Ketocarbonsäureester-Konfiguration der Molekel. Nach der zuerst eintretenden Ionisierung des Malonester-Restes tritt dann sekundär die Esterkondensation zu einem alicyclischen β -Ketocarbonsäureester höherer Acidität und höheren Synionie-Effektes ein. Im zweitgenannten Falle hingegen entsteht durch das Äthylat das Synion des β -Ketocarbonsäure-Restes, in dem eine Aktivierung des γ -CH(CH₃)₂-Restes zur Methylenkomponente unmöglich geworden ist.

Diese „anomalen“ Esterkondensationen sind daher nur dann möglich, wenn ein leicht ionisierbares Malonester-Derivat vorliegt, in dessen Anion dann die eigentliche Kondensation, gesteuert durch den Synionie-Effekt, stattfinden kann. Insgesamt werden also bei solchen Kondensationen, wie bei der eigentlichen CLAISEN-Kondensation, ebenfalls 2 H-Atome, wenn auch von verschiedenen C-Atomen, abgespalten (24); es sind echte CLAISEN-Kondensationen, bei denen lediglich die Aktivierung der Methylenkomponente im bereits gebildeten Anion stattfindet.

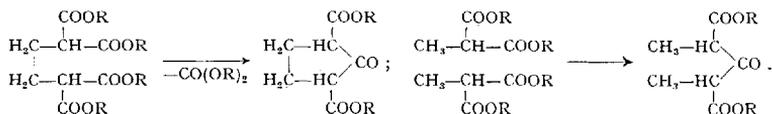
MEINCKE und MCELVAIN (69) konnten weitere einfache Fälle solcher „anomaler“ Esterkondensationen aufzeigen; so geht der α -Äthyl- α' -carbäthoxy-adipinsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat bei 100° unter einem Druck von 200 mm mit 22% Ausbeute über in 2-Äthylcyclopentan-1-on-dicarbonsäure-(2,5)-diäthylester:



Solche DIECKMANN-Kondensationen im Carbeniat-Anion eines Malonester-Derivates können auch unter Abspaltung von Kohlensäureester an Stelle von Alkohol eintreten; derselbe β -Ketocarbonsäureester entsteht auch aus dem α, α' -Dicarbäthoxy- α -äthyl-adipinsäureester nach MCELVAIN (68) unter Abspaltung von Kohlensäureester:

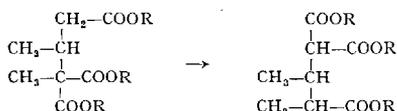


Auch der α,α' -Dicarbäthoxy-adipinsäureester geht, wie MEINCKE, COX und McELVAIN (68) fanden, bei der Einwirkung von Natriumäthylat unter Abspaltung von Kohlensäureester in Cyclopentanon- α,α' -dicarbonsäureester über:

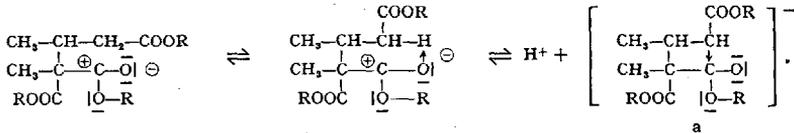


Die Abhängigkeit des Reaktionseintritts der CLAISENSCHEN Esterkondensation vom Wirksamwerden eines ausgeprägten Synionie-Effekts des entstehenden Esters schließt die Bedingung ein, daß Esterkondensation als typische Säure-Basen-Austauschreaktion nur dann eintreten kann, wenn durch die Kondensation im alkalischen Medium eine Säure höherer (CH-)Acidität entstehen kann, als dem Ausgangsester zukommt. Versucht man daher an Stelle dieser innermolekularen Kondensation 2 Molekel Monomethylmalonester durch zwischenmolekulare Esterkondensation in α,α' -Dimethyl-acetondicarbonsäureester überzuführen, so tritt, wie ROLAND und McELVAIN (81) fanden, die erwartete Reaktion nicht ein. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen: da nach allgemeinen Erfahrungen ein monoalkylierter Malonester höhere CH-Acidität besitzt als ein monoalkylierter acyclischer β -Ketocarbonsäureester, ist die zwischenmolekulare Kondensation des Methylmalonsäureesters unmöglich. Bei der Kondensation des α,α' -Dicarbäthoxy-adipinsäureesters hingegen ist diese Grundbedingung erfüllt, da, wie bereits lange bekannt, alicyclischen β -Ketocarbonsäureestern, insonderheit Cyclopentanon- und -hexanon-Derivaten, recht hohe Acidität zukommt. Die Cyclisierung der höhergliedrigen Penta- und Dekamethylen-di-malonester gelingt hingegen wiederum nicht, weil diese vielgliedrigen alicyclischen β -Ketocarbonsäureester wahrscheinlich eine viel geringere Acidität besitzen als die Ausgangsester.

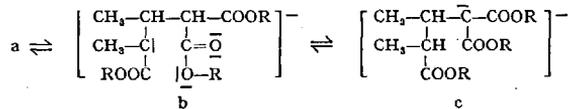
Ein überzeugendes Beispiel für den entscheidenden Einfluß des Synionie-Effekts auf den Ablauf der CLAISENSCHEN Esterkondensation stellen die Folgereaktionen dar, die an MICHAEL-Addukten von Methylmalonester an Crotonsäure- und Tetrolsäureester bei Gegenwart einer molaren Menge Natriumäthylat ausgelöst werden. (71), (72), (74), (50), (23), (82), (30), (54). So geht der bei Gegenwart einer katalytischen Menge Natriumäthylat durch Addition von Methylmalonester an Crotonsäureester entstehende α -Carbäthoxy- α,β -dimethyl-glutarsäureester unter der Einwirkung einer molaren Menge Natriumäthylat in γ -Carbäthoxy- α,β -dimethyl-glutarsäureester über:



Diese Umlagerung ist das Ergebnis einer innermolekularen Esterkondensation, die folgendermaßen zustande kommt: Unter dem Einfluß des Äthylats tritt unter Zwischenbildung einer H-Brücke Abspaltung eines Protons aus der α -CH₂-Gruppe ein — Bildung der Methylenkomponente —, unmittelbar gefolgt von der Bildung des „ersten Addukts“ durch Anteiligerwerden des verbleibenden Elektronenpaars an der Oktettlücke einer polarisierten α -ständigen Carbäthoxy-Gruppe:

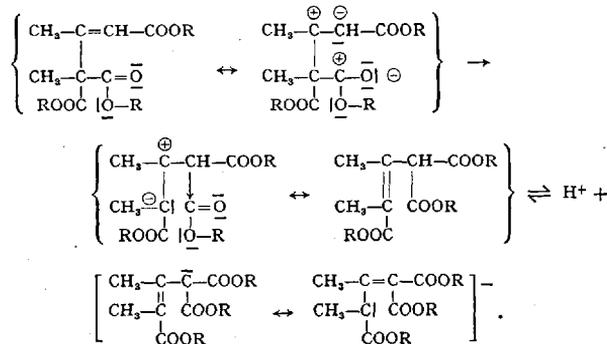


In diesem neu entstandenen β -Dicarbonylsystem a tritt nun alsbald Stabilisierung dadurch ein, daß Lösung der hochpolarisierten Bindung des C-Atoms der reagierenden Carbäthoxy-Gruppe an das α -C-Atom eintritt unter Bildung eines Anions b, das sich sofort zu c tautomerisiert:



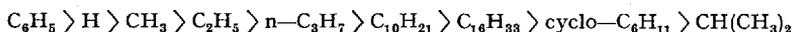
Man erkennt leicht, daß die treibende Kraft dieser nach dem Mechanismus der Esterkondensation verlaufenden Umlagerung in der Möglichkeit der Ausbildung des mesomeren Anions, des Synions, besteht, das bei Gegenwart einer molaren Menge Äthylat energetisch vor dem elektroneutralen MICHAEL-Addukt wesentlich bevorzugt ist.

Noch deutlicher wird der reaktionsbestimmende Einfluß dieses Synionie-Effekts bei der durch eine molare Menge Natriumäthylat bewirkten Umlagerung des Addukts von Methylmalonester an Tetrolsäureester, da hier die nach dem Mechanismus der Esterkondensation verlaufende Isomerisierung sich als Ergebnis einer einfachen Elektromerrie zu erkennen gibt:



III. Einfluß der CH-Acidität der Methylenkomponente und des Synionie-Effektes.

Kondensiert man 2 Fettsäureester zu einem β -Ketocarbonsäureester, so wird immer der Ester höherer CH-Acidität vorwiegend zur Methylenkomponente der Esterkondensation, da der Gewinn an Mesomerie-Energie um so größer ist, je leichter die Bildung des mesomeren *Anions* eintreten kann. Aus der von BROWN und EBERLY (17) ermittelten Reihe der CH-Aciditäten der Fettsäureester $R \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 : R =$



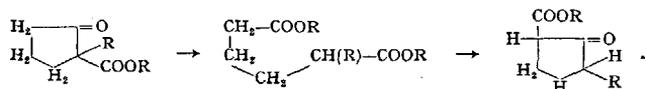
ergibt sich daher ohne weiteres die Konstitution des bei der Kondensation zweier Fettsäureester dieser Reihe zu erwartenden β -Ketocarbonsäureesters. Dieser entscheidende Einfluß der CH-Acidität der Ausgangsester auf den Verlauf der Kondensation stellt auch den Schlüssel dar zur Deutung der alten Versuchsergebnisse A. WAHLB (91), (92), (90), der fand, daß die bei der Kondensation eines Fettsäureesters mit Essigester zu erwartenden β -Ketocarbonsäureester in um so größerer Ausbeute entstehen, je höher molekular der Acylrest ist:

Propionyl-essigester	Ausbeute	13% d. Th.
Butyryl-essigester	Ausbeute	20% d. Th.
n-Valeryl-essigester	Ausbeute	28% d. Th.
n-Heptyl-essigester	Ausbeute	40% d. Th.

Die Erklärung für diese Erscheinung ist einfach: Da mit ansteigender Molekulargröße des Fettsäureesters das α -CH₂-Glied der Kette der Minderung der CH-Acidität wegen zunehmend schwieriger aktivierbar wird als die CH₃-Gruppe des Essigesters, tritt dieser um so mehr als Methylenkomponente in Erscheinung, je geringer die CH-Acidität des gleichzeitig anwesenden Fettsäureesters ist.

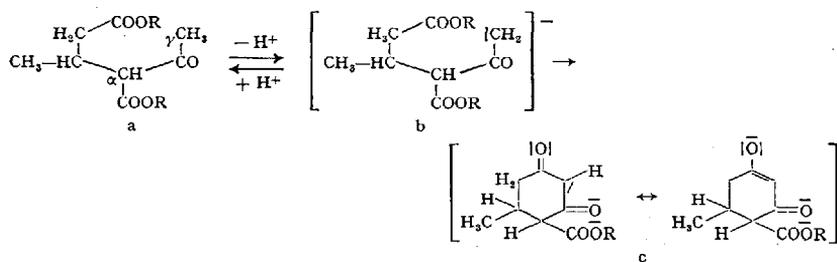
Dem gleichen den Verlauf der Kondensation bestimmenden Einfluß der CH-Acidität unterliegt in besonders ausgeprägtem Maße die innermolekulare Esterkondensation acyclischer Dicarbonsäureester zu alicyclischen β -Ketocarbonsäureestern: die DIECKMANNsche Kondensation. Auch hierbei wird diejenige Carbonester-Gruppe zur Methylenkomponente der Esterkondensation, die die höhere α -CH-Acidität besitzt; es wird also mit anderen Worten immer derjenige β -Ketocarbonsäureester entstehen, dem die höchste im System mögliche CH-Acidität zukommt. Durch DIECKMANN-Kondensation entstehen stets cyclische, d. h. α -monosubstituierte β -Ketocarbonsäureester. Die CH-Acidität eines solchen α -monosubstituierten β -Ketocarbonsäureesters ist nun um so geringer, je näher eine Verzweigung der Kette des Substituenten dem α -C-Atom steht. Wenn daher beispielsweise die Möglichkeit besteht, daß durch DIECKMANN-Kondensation eines Dicarbonsäureesters sowohl ein cyclischer β -Ketocarbonsäureester mit einer $-CH_2$ -Gruppe als

alkoholytisch zu den beiden entsprechenden Carbonsäureestern spaltbar (Umkehrbarkeit der Esterkondensation). Da nun alicyclischen β -Ketocarbonsäureestern ein so hoher Synionie-Effekt zukommt, daß der Ringschluß eines acyclischen Dicarbonsäureesters bereits beim Erhitzen in *alkoholischer* Natriumäthylatlösung eintritt, so ergibt sich hieraus die Möglichkeit, α -substituierte alicyclische β -Ketocarbonsäureester bei Gegenwart einer molaren Menge Natriumäthylat umzulagern, z. B.: (20)



Die CH-Acidität von Ketonen ist im allgemeinen geringer als die CH-Acidität der α -CH₂-Gruppe von Carbonsäureestern. Es ist daher verständlich, daß man Ketone aufgefunden hat, deren CH-Acidität so gering ist, daß sie in *alkoholischer Lösung* bei Gegenwart von Natriumäthylat nicht mehr mit Oxalester kondensierbar sind. Ein solches Keton ist nach HENECKA (49) das 1,3,3-Trimethyl-6-äthyl-cyclohexanon-(5); die Verringerung der CH-Acidität der 4-ständigen CH₂-Gruppe dieser Verbindung ist bedingt durch das 3-ständige quartäre C-Atom.

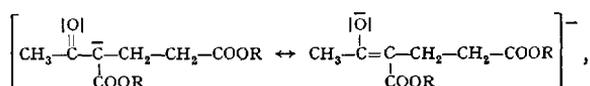
Kondensationsunfähigkeit infolge Verringerung der CH-Acidität kann aber auch eintreten als Folge eines ausgeprägten Synionie-Effekts des zu kondensierenden Esters. Es ist bekannt, daß Enolisierungstendenz und Acidität einer β -Dicarbonyl-Verbindung wesentlich bestimmt werden durch Substitution am α -C-Atom: Je höhermolekular der Substituent ist und je näher insbesondere eine Kettenverzweigung dem α -C-Atom steht, desto geringer sind Acidität und Enolisierungstendenz als Folge einer Störung der Induktion und des elektromeren Effekts. Damit verbunden ist dann naturgemäß ein geringerer Synionie-Effekt des zugehörigen Anions der β -Dicarbonylverbindung. So erklärt sich, daß die VORLÄNDERSCHE Dihydroresorcin-Synthese noch glatt gelingt ausgehend von Acetessigester und Crotonsäureester, da das zunächst entstehende MICHAEL-Addukt a



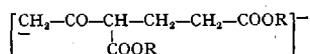
als Folge der α -Substitution des Acetessigesters durch einen an der Verknüpfungsstelle verzweigten Substituenten einen so geringen Synionie-

Effekt zeigt, daß leicht eine Aktivierung der γ -Methyl-Gruppe zur Methylenkomponente b der anschließenden Esterkondensation zu c eintreten kann. Diese Cyclisierung wird also ermöglicht durch den geringen Synionie-Effekt des a entsprechenden Anions und im Ablauf bestimmt durch den ausgesprochenen Synionie-Effekt des Anions c.

Demgegenüber zeigt das Addukt von Acetessigester an Acrylsäureester, der α -Acetylglutarsäureester, keine Neigung, durch innere Esterkondensation in Dihydroresorcincarbonsäureester überzugehen. Dieses Verhalten ist bedingt durch den relativ hohen Synionie-Effekt des Anions des α -Acetylglutarsäureesters,



der es unmöglich macht, daß dieser Ester zur Methylenkomponente einer innermolekularen Esterkondensation



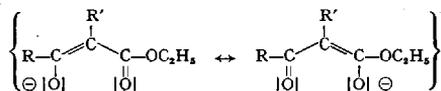
aktivierbar ist [HENECKA (49)].

Die Fähigkeit eines Carbonsäureesters zur Esterkondensation unter dem Einfluß von Natriumäthylat hängt nicht allein von der CH-Acidität des Esters ab, sondern vor allem von der Stärke des Synionie-Effekts des Anions des zu erwartenden β -Ketocarbonsäureesters. Es ist daher verständlich, daß es auch Fettsäureester der Konstitution $\text{R}'\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$ gibt, die keine CLAISENSCHE Esterkondensation mehr eingehen, obwohl eine α - CH_2 -Gruppe vorhanden ist. So gelingt es auch unter verschärften Reaktionsbedingungen nicht, den Isovaleriansäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, mit Hilfe von Natriumäthylat zu α -Isopropyl-isovalerylessigester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, und den tert.-Butylessigester, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, zu α,γ -Di-tert.-butyl-acetessigester, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, zu kondensieren (80). Die Unfähigkeit dieser Ester zur Selbstkondensation wird bedingt durch 2 Faktoren:

1. Weitgehende Zurückdrängung der CH-Acidität des Ausgangsesters durch Substitution der α - CH_2 -Gruppe durch einen verzweigten Substituenten [vgl. BROWN, EBERLY (17)], wodurch die Bildung des Carbeniat-Anions durch Natriumäthylat sehr erschwert wird;

2. α - und γ -Substitution der erwarteten β -Ketocarbonsäureester durch verzweigte Substituenten führt durch Störung der Induktion (Verringerung der CH-Acidität) und durch Störung der Konjugation (Verringerung der Elektromerisierbarkeit) zum völligen Erlöschen der Tendenz zur *cis*-Enolisierung. Die von NESS und McELVAIN (78) festgestellte geringe Enolisierungstendenz dieser auf anderem Wege

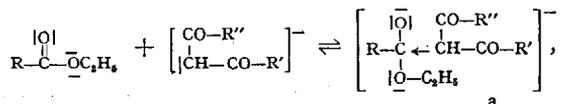
hergestellten Ester in Hexanlösung (2,3—2,6% Enol für den α -Isopropyl-isovalerylessigester und 1,8—2,1% für den α,γ -Di-tert.-butylacetessigester) dürfte, wie HENECKA (48) für den analogen α -Isopropylacetessigester [5,85—6,1% in Hexan (78), 1,02% in Methanol (48)] wahrscheinlich machen konnte, auf eine geringe Resttendenz zur *trans*-Enolisierung zurückzuführen sein. Synionie ist nun aber sehr wahrscheinlich *nur bei cis-Enolisierung* möglich, da dieser Mesomerie-Effekt nur bei ebener Lage



der beteiligten Atome eintreten kann, die nur bei der *cis*-Enolisierung durch die Möglichkeit der Mesomerie erzwungen wird. Es sind also letzten Endes sterische Verhältnisse für die Reaktionsuntüchtigkeit des Isovalerian- und tert.-Butyl-essigsäureesters zur CLAISEN-Kondensation verantwortlich zu machen, da die sperrigen Reste insbesondere der α -Substituenten die Carbonyl-Gruppen in *trans*-Stellung zwingen und durch ihre Raumerfüllung eine Einebnung der Molekel als Voraussetzung für das Wirksamwerden des Synionie-Effekts unmöglich machen.

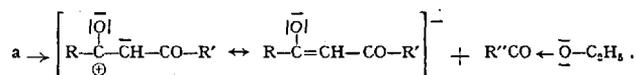
Der reaktionsbestimmende Einfluß des Synionie-Effekts wird weiterhin offenbar bei der bekannten partiellen Hydrolyse der Acylacetessigester. So erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylacetessigester deswegen den Benzoyl-essigester, weil der Synionie-Effekt dieses β -Ketocarbonsäureesters höher ist als beim Acetessigester. Dadurch wird auch verständlich, daß bei der Hydrolyse von Acylacetessigestern ganz allgemein immer der β -Ketocarbonsäureester mit der höchsten im System möglichen Acidität und der höchsten Enolisierungstendenz entsteht.

Auch der von McELVAIN und WEBER (64) aufgefundene Acylaustausch beim Erhitzen des Natriumsalzes einer β -Dicarbonylverbindung mit einem Überschuß eines zweiten Esters wird beherrscht vom Synionie-Effekt. So geht Na-Benzoylacetone beim Erhitzen mit Benzoesäureester unter Abspaltung von Essigester über in Dibenzoylmethan, oder der Natracetessigester beim Erhitzen mit Benzoesäureester in Benzoylessigester. Diese Reaktionen werden verständlich, wenn man annimmt, daß sich zunächst, ähnlich wie bei der CLAISENSCHEN Esterkondensation, in geringer Menge ein instabiles Addukt a bildet,



das sich alsdann unter Abspaltung einer Molekel Carbonsäureester zu der β -Dicarbonylverbindung mit dem höchsten im System möglichen

Synionie-Effekt stabilisiert:



Die außerdem noch mögliche Triacylverbindung $\text{R}-\overset{\text{CO}-\text{R}''}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}'$ bildet sich deswegen nicht, weil diese Verbindung trotz höherer CH-Acidität wegen der Schwächung des elektromeren Effekts durch den raumfüllenden α -Acyl-Rest eine geringere Enolisierungstendenz, mithin also insgesamt einen geringeren Synionie-Effekt besitzt als eine der beiden β -Dicarbonyl-Verbindungen, die sich durch Abspaltung eines Moleküls eines Carbonsäureesters aus dem instabilen Addukt bilden können.

IV. Gleichgewichts-Beeinflussung der Esterkondensation.

1. Gleichgewichtsverschiebung durch reine Massenwirkung.

Dem Charakter der Esterkondensation als einer in 3 Stufen verlaufenden Gleichgewichtsreaktion entsprechend kann man nun rein methodisch wesentliche Verbesserungen dadurch erzielen, daß man mit geeigneten Mitteln die Gleichgewichte der einzelnen Reaktionsstufen in Richtung auf das gewünschte Reaktionsprodukt verschiebt. Da die dritte Reaktionsstufe, die Stabilisierung des ersten Addukts durch Ausbildung des mesomeren Carbeniat-Enolat-Anions, unter Abspaltung von einem Mol Alkohol verläuft, besteht die einfachste Methode der Gleichgewichtsverlagerung darin, den sich absplattend Alkohol laufend aus dem Gleichgewichtsgemisch zu entfernen. Diesen Weg haben mit Erfolg McELVAIN und Mitarbeiter (63), (16) beschritten, die durch Arbeiten bei Temperatur- und Druckbedingungen, die dem Siedepunkt des Esters angepaßt sind, unter steter Entfernung des sich absplattend Alkohols die unter üblichen Bedingungen nur schwierig durchführbaren Esterkondensationen höherer Fettsäureester mit 75 bis 85% Ausbeute verwirklichen konnten. Im einzelnen wurden hierbei folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1. Selbstkondensation von Fettsäureestern unter verschärften Bedingungen.

Carbonsäureester	β -Ketocarbonester	Ausbeute %	Literatur
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	68	(63)
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	81	(63)
$n-\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	76	(63)
$n-\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	77	(16)
$n-\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	80	(16)
$n-\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	78	(16)
$n-\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_7\text{H}_{15}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	74	(16)
$n-\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	84	(16)

Die Gleichgewichtslage der Esterkondensation kann man nun zusätzlich dadurch in Richtung des gewünschten Endproduktes verlagern, daß man den als Esterkomponente fungierenden Ester in größerem Überschuß bzw. direkt als Lösungsmittel benutzt. Auf diese Weise und unter Entfernung des sich abspaltenden Alkohols aus dem Reaktionsgemisch gelangen WALLINGFORD, HOMEYER und JONES Carbonisierungen von Estern zu Malonestern (93), Ketonen zu β -Ketocarbonsäureestern (94) und Nitrilen zu Cyanessigestern (94) mit Hilfe von Kohlensäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat bei erhöhter Temperatur. Die durch die geschilderten Maßnahmen erzielten Ausbeuten sind zum Teil ausgezeichnet, so daß dieser Variation der Esterkondensation hohe praktische Bedeutung zukommt: ($R = C_2H_5$).

Tabelle 2. Erzwungene Carbonisierung von Fettsäureestern zu Malonestern.

Carbonsäureester	Malonester	Ausbeute %
$CH_3 \cdot COOR$	$CH_2(COOR)_2$	25
$n-C_3H_7 \cdot COOR$	$C_2H_5 \cdot CH(COOR)_2$	45
	$(C_2H_5)_2 \cdot C(COOR)_2$	10
$n-C_5H_{11} \cdot COOR$	$C_4H_9 \cdot CH(COOR)_2$	26
	$C_4H_9 \cdot C(C_2H_5)(COOR)_2$	34
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOR$	$(CH_3)_2CH \cdot CH(COOR)_2$	30
	$(CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5)(COOR)_2$	10
$C_{11}H_{23} \cdot COOR$	$C_{10}H_{21} \cdot CH(COOR)_2$	50
$ROOC \cdot (CH_2)_9 \cdot COOR$	$ROOC \cdot (CH_2)_8 \cdot CH(COOR)_2$	60
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOR$	$C_6H_5 \cdot CH(COOR)_2$	86
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOR)_2$	67

Tabelle 3. Erzwungene Carbonisierung von Ketonen zu β -Ketocarbonsäureestern.

Keton	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %
$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$	$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOR$	20
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$	60
$CH_3 \cdot CO \cdot C_5H_{11}(n)$	$C_5H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$	65
$n-C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7(n)$	$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR$	45
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$	66
$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}(n)$	$C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$	74
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$	60
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOR$	45

Tabelle 4. Erzwungene Carbonisierung von Fettsäurenitrilen zu Cyanessigsäureestern.

Nitril	Cyanessigsäureester	Ausbeute %
$CH_3 \cdot CN$	$NC \cdot CH_2 \cdot COOR$	10
$n-C_3H_7 \cdot CN$	$NC \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR$	40
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN$	$NC \cdot CH(CH_2CH_3) \cdot COOR$	47
$C_5H_{11} \cdot CN$	$NC \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOR$	54
$C_{17}H_{35} \cdot CN$	$NC \cdot CH(C_{16}H_{33}) \cdot COOR$	75
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	$NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOR$	78

Die Methode versagt naturgemäß bei solchen Ketonen, die in alkalischem Medium leicht veränderlich sind, wie z. B. Methyl-isopropyl- und isobutyl-keton, Butyrophenon, Phenyl-benzyl-keton oder Cyclohexanon. Als Nebenreaktion tritt gelegentlich, besonders bei der Carbonisierung von Fettsäureestern, zusätzlich Äthylierung des entstandenen Malonesters durch das Diäthylcarbonat ein, eine Reaktion, die WALLINGFORD und JONES (95) weiter verfolgt haben. Besonders bei der Darstellung von β -Ketocarbonsäureestern ist der ausbeutemindernde Einfluß des geringeren Synionie-Effekts α -monosubstituierter β -Ketocarbonsäureester deutlich erkennbar.

Neuerdings beschreibt SCHEIBLER (82 b) eine auf den gleichen Prinzipien der Gleichgewichtsverlagerung — hohe Esterkonzentration, Entfernung des Alkohols aus dem Gleichgewichtsgemisch — beruhende Methode zur Kondensation von Essigester zu Natracetessigester, die zu nahezu quantitativen Ausbeuten führt und die darin besteht, daß man die Reaktion bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Essigester-Überschuß beim Kochpunkt durchführt, den alkoholhaltigen Essigester abdestilliert und laufend durch alkoholfreien Ester ersetzt. Diese Methode wird bereits seit längerer Zeit technisch durchgeführt.

2. Gleichgewichtsbeeinflussung durch das Kondensationsmittel.

Die Startreaktion der Esterkondensation besteht darin, daß ein Molekül eines Carbonsäureesters, eines Ketons oder eines Nitrils dadurch zur Methylenkomponente der anschließenden Kondensationsreaktion wird, daß durch doppelte Umsetzung mit einem salzartigen Kondensationsmittel $B^- Me^+$ das entsprechende Me^+ -Salz des zugehörigen Carbeniat-Anions entsteht. Das Gleichgewicht dieser Startreaktion



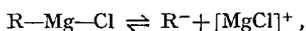
wird desto mehr auf seiten des Carbeniats liegen, je höher die CH-Acidität des Esters, Ketons oder Nitrils als auch insbesondere die Protonaffinität (Basizität) des Anions B^- des Kondensationsmittels ist.

Verwendet man als Kondensationsmittel Natriumäthylat bzw. das Na^+ -Salz des dem angewandten Ester entsprechenden Alkohols, so liegt das Gleichgewicht dieser Startreaktion weitgehend auf seiten der Komponenten. Esterkondensation kann daher nur dann eintreten, wenn die entstehende β -Dicarbonylverbindung eine zur Ionisation genügende CH-Acidität besitzt und gleichzeitig *cis*-enolisieren kann, so daß die bei hohem elektromerem Effekt des Gesamtmoleküls bei der Ionisation freiwerdende Synionie-Energie als gleichgewichtsverlagernder Faktor sich auswirken kann. Verbindungen $R_2CH \cdot COOR'$ können daher unter dem Einfluß von Natriumäthylat die CLAISENSche Esterkondensation nicht mehr eingehen, da der entstehende α, α -disubstituierte

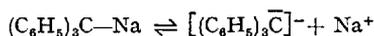
β -Ketocarbonsäureester nicht mehr enolisieren kann, ein Synionie-Effekt daher nicht möglich ist.

Berücksichtigt man, daß die erste und dritte Stufe der CLAISENSchen Esterkondensation Säure-Basen-Austausch-Reaktionen sind, so kann man die hierbei obwaltenden Verhältnisse gut verstehen, wenn man bedenkt, daß Kondensation nur dann eintreten kann, wenn aus den elektroneutralen Komponenten ein Anion entstehen kann von geringerer Protonaffinität (Basizität) als dem Anion des Kondensationsmittels zukommt. Mit anderen Worten: die entstehende β -Dicarbonylverbindung muß stets eine stärkere Säure sein, als die dem Kondensationsmittel entsprechende Säure BH [HAUSER und HUDSON (40)]. Je größer der Unterschied der Basizitäten des Anions des Kondensationsmittels und des Anions der β -Dicarbonylverbindung ist, desto leichter wird Kondensation eintreten.

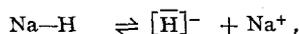
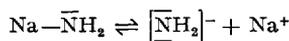
Verwendet man als Kondensationsmittel Verbindungen, deren Anionen eine so hohe Basizität besitzen, daß das Gleichgewicht der Startreaktion weitgehend oder vollkommen auf seiten des Carbeniat-Anions liegt, so werden nunmehr auch Kondensationen der Ester $R_2CH \cdot COOC_2H_5$ durchführbar, da auch die Stabilisierung des ersten Addukts durch Abspaltung von Alkohol allein durch die dem Äthoxyl-Anion überlegene Basizität des Anions des Kondensationsmittels bewirkt wird, auch dann, wenn normale Ionisierung und Enolisierung und dadurch bewirkter Gewinn an Synionie-Energie nicht mehr möglich ist. Solche Kondensationsmittel sind einmal GRIGNARD-Verbindungen,



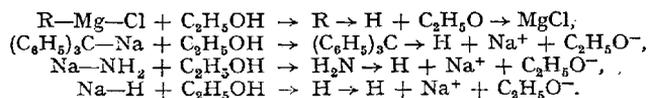
dann Triphenylmethyl-Natrium oder -Kalium



und auch Natriumamid und Natriumhydrid,



Substanzen, deren Anionen stärker basisch sind als das Äthoxyl-Anion, da sie alle mit Alkohol *quantitativ* unter Bildung von BH reagieren:

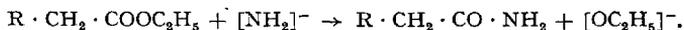


Charakteristisch für die eigentliche CLAISEN-Kondensation ist der reaktionsbestimmende Einfluß des Synionie-Effekts; erzwingt man jedoch die Alkoholabspaltung aus dem ersten Addukt durch die dem Äthoxyl-Anion überlegene Protonaffinität des Anions des Kondensations-

mittels, so liegt eine *allgemeine Esterkondensation* vor, deren Mechanismus wohl zu unterscheiden ist von dem der eigentlichen CLAISEN-Kondensation, welche durch die Synergie des β -Dicarbonyl-Anions gesteuert wird.

3. Natriumamid als Kondensationsmittel.

Das Anion des Natriumamids besitzt eine sehr hohe Protonaffinität; Natriumamid ist daher in seiner Fähigkeit, Carbonsäureester oder Ketone in das zugehörige Carbeniat-Anion überzuführen, dem Natriumäthylat weit überlegen. So war die günstige Wirkung des Natriumamids bei der Kondensation des Acetons mit Essigester zu Acetylaceton bereits CLAISEN bekannt (21). Die Verwendbarkeit des Natriumamids als Kondensationsmittel wird jedoch wesentlich eingeschränkt durch eine unerwünschte Nebenreaktion, der Bildung des Säureamids aus dem Carbonsäureester:



HAUSER, LEVINE und KIBLER (42) haben nun gefunden, daß die Amidbildung umso mehr gegenüber der Bildung des Carbeniat-Anions zurücktritt, je höher einerseits die CH-Acidität des Carbonsäureesters ist, und je höhermolekular und raumfüllender der Alkoholrest des Esters gewählt wird. So entsteht unter Einwirkung von Natriumamid als Hauptprodukt intermediär das zugehörige Carbeniat-Anion beim relativ stark aciden Phenyllessigsäureäthylester, beim Propionsäure-tert.-butylester und selbst beim nur wenig aciden Isovaleriansäure-tert.-butylester. Carbeniat-Anion- und Amidbildung halten sich die Waage beim Propionsäure- und n-Buttersäure-äthylester, während beim Isovaleriansäure-äthylester die Amidbildung überwiegt. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der entsprechenden Ester und der von BROWN und EBERLY (17) ermittelten Abhängigkeit der CH-Acidität von der Substitution der α -CH₂-Gruppe der Carbonsäureester.

Die genannten Ergebnisse wurden erhalten bei Versuchen, Carbonsäureester bei Gegenwart von Natriumamid mit fester Kohlensäure zu Malonsäure-halbestern zu carbonisieren. Dabei wurden folgende Ausbeuten erzielt (s. Tabelle 5).

Das Ausmaß der Bildung des Carbeniat-Anions wurde hierbei aus der Menge des als Nebenprodukt durch Selbstkondensation erhaltenen β -Ketocarbonsäureesters ermittelt.

Unter den auf diesem Wege leicht darstellbaren Malonsäurehalbestern ist insbesondere der tert.-Butylester, wie BRESLOW, BAUMGARTEN und HAUSER (15) fanden, durch eine bemerkenswerte Reaktion ausgezeichnet: Beim Erhitzen wird dieser Halbester nicht decarboxyliert, sondern es tritt bereits bei Temperaturen unter 100° Zerfall ein in Malonsäure und Isobutylen:

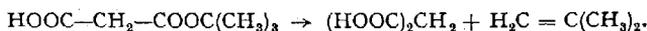
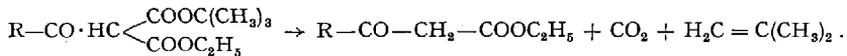


Tabelle 5. Carbonisierung von Fettsäureestern zu Malonsäurehalbestern.

Ester	Malonsäurehalbester	Ausbeute %	Carbeniat- Anion %
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	30	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7(\text{n})$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7$	54	63
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	56	70
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	60—70	87
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}(\text{n})$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$	57	73
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	74	74
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$	22	—
$\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	48	81
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	18	22

Diesen leichten Zerfall zeigen auch Acylmalonsäureäthyl-tert.-butylester, die sich daher in kochendem Benzol bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure in β -Ketocarbonsäureester überführen lassen:



Diese besondere Spaltungsreaktion ist weitgehend variierbar, da auch Acylmonoalkylmalonsäureäthyl-tert.-butylester dieser Reaktion zugänglich sind.

Ein besonders reaktionsfähiges Natriumamid erhält man nach HAUSER und Mitarbeiter (36), (41), (43), wenn man zunächst Natrium in flüssigem Ammoniak löst, eine ätherische Lösung des zu acylierenden Esters zusetzt und das Ammoniak allmählich durch Äther ersetzt. Hiermit gelingen auch Selbstkondensationen von Carbonsäureestern in befriedigender Ausbeute, wenn man die Amidbildung durch Wahl von Estern höherer Alkohole zurückdrängt (86):

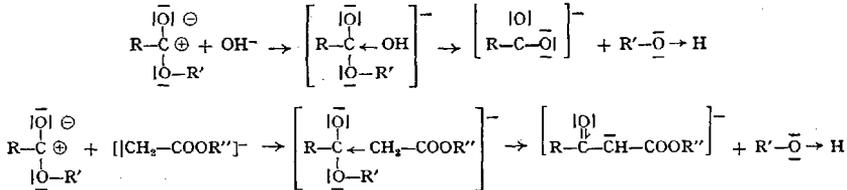
Tabelle 6. Selbstkondensation von Fettsäureestern durch Natriumamid.

Carbonsäureester	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %	Literatur
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	23	(86)
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7(\text{n})$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7$	61	(86)
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	57	(86)
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	40—50	(53)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	52	(86)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	82	(86)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	—	(86)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	11	(53) (KNH ₂)

Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß der Isovaleriansäure-tert.-butylester mit Kaliumamid zu 11% den α -Isopropyl-isovalerylessigester gibt, während der entsprechende Äthylester in das Amid übergeht.

Kondensiert man zwei verschiedene Carbonsäureester zu einem β -Ketocarbonsäureester, so wird man desto höhere Ausbeute erhalten,

je höher die CH-Acidität des als Methylenkomponente fungierenden Esters ist, und je leichter das Anion des Alkohols der Esterkomponente aus dem ersten instabilen Addukt sich abspaltet. Ausgehend von der Erwägung, daß die Stabilisierung des ersten Addukts der Esterkondensation und die alkalische Verseifung eines Carbonsäureesters nach analogem Mechanismus verlaufen:



fanden HAUSER und Mitarbeiter (44), daß die Ausbeuten bei solchen Esterkondensationen um so günstiger liegen, je leichter verseifbar die Estergruppe der Esterkomponente ist. So steigt die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung vom Benzoesäureäthylester über den entsprechenden Methylester zum Phenylester im Verhältnis 1:3:13 an. Dementsprechend erhält man bei der Kondensation dieser Ester mit Cyclohexanon unter dem Einfluß von Natriumamid folgende Ausbeuten an Benzoyl-cyclohexanon-(2):

Benzoesäure-äthylester	10% Ausbeute
Benzoesäure-methylester	47% Ausbeute
Benzoesäure-phenylester	69% Ausbeute

Eine weitere Gleichgewichtsverschiebung bei solchen Kondensationen zu β -Diketonen erzielt man durch Anwendung von 2 Mol Natriumamid je Mol Carbonsäureester und Keton, da in diesem Falle der sich abspaltende Alkohol durch Festlegung als Natriumalkoholat aus dem

Tabelle 7. Acylierung von Ketonen zu β -Diketonen mit Natriumamid.

Carbonsäureäthylester	Keton	β -Diketon	Ausbeute %
Propionsäure	Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	60
Isobuttersäure.	Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30
Laurinsäure.	Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	76
Hexahydrobenzoesäure.	Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ (cyclo)	62
Essigsäure	Methyläthyl	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	40
Phenylessigsäure.	Methyläthyl	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	54
Benzoesäure	Methyläthyl	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	42
Essigsäure	Methylisobutyl	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	59
Essigsäure	Methyl-n-amyl	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	61
Propionsäure	Acetophenon	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	55
Benzoesäure	Acetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	70
Essigsäure	Diäthylketon	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	45
Propionsäure	Diäthylketon	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	28
Essigsäure	Cyclohexanon	2-Acetylcyclohexanon	35
Propionsäure	Cyclohexanon	2-Propionylcyclohexanon	4

Gleichgewicht herausgeleitet wird. Die Brauchbarkeit dieser Methode haben HAUSER und Mitarbeiter an einer größeren Anzahl Synthesen von β -Diketonen erprobt (61), (36) (s. Tabelle 7).

Unter Beachtung der als wesentlich erkannten Reaktionsbedingungen — feinverteiltes, frisches Natriumamid in doppelter Menge, Phenylester als Esterkomponente, schwer verseifbarer Ester als Methylenkomponente — gelangen auch die sonst nur schwierig durchführbaren Esterkondensationen zweier verschiedener Carbonsäureester in befriedigenden Ausbeuten (86). Es wurden mit dieser Methodik die folgenden Ergebnisse erzielt:

Tabelle 8. Kondensation zweier Ester mit Natriumamid.

Esterkomponente $R=C_6H_5$	Methylenkomponente	β -Ketoester	Ausbeute %
$CH_3 \cdot COOR$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$	54
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$	55
$C_6H_5 \cdot COOR$	$CH_3 \cdot COOCH(CH_3)_2$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOCH(CH_3)_2$	60
$C_6H_5 \cdot COOR$	$C_2H_5 \cdot COOCH(CH_3)_2$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOCH(CH_3)_2$	32
$C_6H_5 \cdot COOR$	$C_2H_5 \cdot COOC(CH_3)_3$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC(CH_3)_3$	53

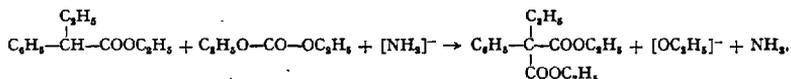
Einen besonderen Erfolg konnten MUNCH-PETERSEN und HAUSER (77) durch die Wahl von Phenylestern als Esterkomponente bei der durch Natriumamid ausgelösten Acylierung von α -Alkoxy- und α -Aryloxyketonen und -estern erzielen. Während es nicht gelingt, α -Methoxy- oder α -Phenoxy-acetophenon mit Carbonsäureäthylestern unter dem Einfluß von Natriumamid zu kondensieren, gelangen diese Reaktionen bei der Anwendung von Carbonsäure-phenyl-estern. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Tabelle 9. Acylierung von Methoxy- und Phenoxyketonen.

Esterkomponente $R=C_6H_5$	Methylenkomponente	β -Diketon	Ausbeute %
$C_6H_5 \cdot COOR$	$CH_3OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OCH_3) \cdot COC_6H_5$	26
$C_6H_5 \cdot COOR$	$C_6H_5OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COC_6H_5$	59
$C_2H_5 \cdot COOR$	$CH_3OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(OCH_3) \cdot COC_6H_5$	25
$C_2H_5 \cdot COOR$	$C_6H_5OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COC_6H_5$	50

WALLINGFORD und Mitarbeiter (93) hatten, wie bereits erwähnt, durch Kondensation von Diäthylcarbonat mit Carbonsäureestern bei Gegenwart von Natriumäthylat bei höherer Temperatur unter Entfernung des sich abspaltenden Alkohols monosubstituierte Malonester in guten Ausbeuten erhalten. HAUSER und Mitarbeiter (46) konnten nun zeigen, daß solche Kondensationen auch leicht mit aktivem Natriumamid in siedendem Äther gelingen. Man erhält auf diese Weise den

Phenylmalonester durch Acylierung des Phenylesterges mit Kohlen- säureester mit 64% Ausbeute. Für die Natriumamid-Kondensationen besonders kennzeichnend ist, daß nach dieser Methode auch der α -Phenyl-buttersäureester mit 40% Ausbeute in den elektroneutralen Phenyl-äthyl-malonester überführbar ist, was mit Natriumäthylat nicht gelingt. Bei der Deutung des Mechanismus der Esterkondensation war darauf hingewiesen worden, daß sich aus den elektroneutralen Kom- ponenten immer ein Anion bildet, das schwächer basisch ist als das Anion des Kondensationsmittels. Dieses schwächer basische Anion ist bei der Carbonisierung des α -Phenyl-buttersäureesters das Äthoxyl-Anion; der Phenyl-äthyl-malonester ist gewissermaßen nur „Nebenprodukt“ dieser Kondensation:



Mit Hilfe von feinverteiltem Natriumamid gelingen auch Acylie- rungen von Carbonsäurenitrilen, die unter dem Einfluß von Natrium- äthylat nur bei Nitrilen höherer Acidität wie Benzylcyanid oder mit Oxalester als Esterkomponente gelingen. Diese Erweiterung der Ester- kondensation wurde wohl gleichzeitig von LETTRÉ, MEINERS und WICHMANN (59) und von LEVINE und HAUSER (62) aufgefunden. Es wurden folgende Kondensationen verwirklicht:

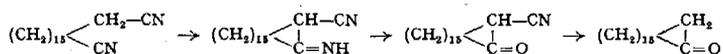
Tabelle 10. *Acylierung von Carbonsäurenitrilen.*

Methylen- komponente	Esterkomponente	β -Carbonylnitril	Ausbeute %	Literatur
$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	70	(59)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	40	(62)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	75	(59)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	83	(59)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	60	(59)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$	57	(59)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$	53	(59)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$	30	(59)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COCH}_3$	68	(62)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$	60	(62)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$	61	(62)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	69	(62)

Sinkt die Acidität des Nitrils wie beim Caprylnitril zu stark ab, so entsteht unter der Wirkung des Natriumamids über das zugehörige Amidin das entsprechende Carbonsäureamid.

Dem Natriumamid vergleichbar wirken auch andere Alkali-amide. So konnte ZIEGLER (99), (100), (101) durch Anwendung von Lithium- diäthyl- bzw. phenyl-äthyl-amid, $\text{Li-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ einen besonderen Erfolg bei der der DIECKMANNschen Kondensation analogen Cyclisierung

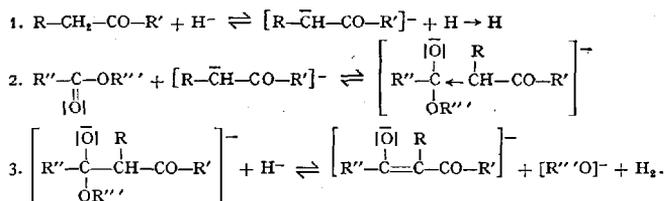
langkettiger *w,w'*-Dinitrile erzielen. Arbeitet man, um die Kettenpolymerisation möglichst auszuschließen, in großer Verdünnung, so gelingt es, mit den genannten Kondensationsmitteln den 17-gliedrigen Ring des Cycloheptadekanons mit einer Ausbeute von 70% zu erhalten:



Auf diese Weise gelang auch die Synthese des rac. Muskons (102).

4. Natriumhydrid als Kondensationsmittel (89).

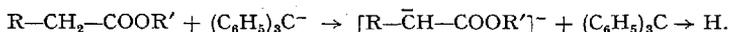
Ähnlich dem Natriumamid wirkt auch Natriumhydrid als Kondensationsmittel. Die Reaktion verläuft nach folgendem Mechanismus:



Daß tatsächlich das Natriumhydrid und nicht das entstehende Natriumäthylat als Kondensationsmittel fungiert, geht daraus hervor, daß der mit Hilfe von Natriumäthylat selbst bei höherer Temperatur nicht kondensierbare Isovaleriansäureester (80) durch Natriumhydrid bei 90–100° zu etwa 60% in α -Isopropyl-isovalerylessigester übergeht. Das Natriumhydrid scheint dem Natriumamid in der Aktivität ungefähr gleich zu sein, da die Kondensation von Benzoesäuremethylester mit Cyclohexanon 41% Ausbeute an Benzoyl-cyclohexanon-(2) ergibt gegenüber 47% mit Natriumamid. Dem Natriumamid ist das Natriumhydrid jedoch deswegen vorzuziehen, weil mit ihm Nebenreaktionen analog der Amidbildung durch Natriumamid praktisch nicht eintreten können.

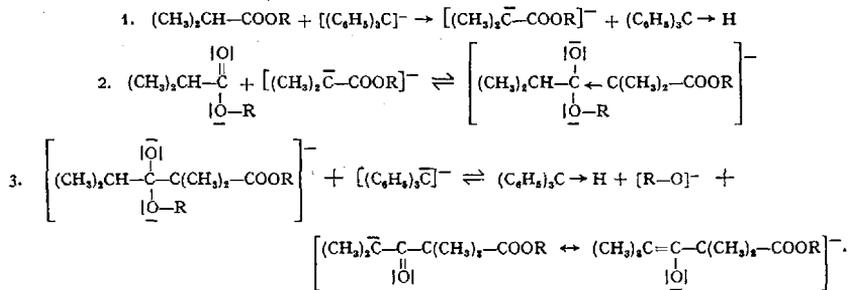
5. Triphenyl-methyl-Natrium als Kondensationsmittel.

Ein sehr wirksames Agens zur Durchführung allgemeiner Esterkondensationen stellt das Triphenyl-methyl-Natrium dar, dessen Anion eine hohe Protonaffinität besitzt. So war durch die Untersuchungen W. SCHLENKS (84), (85), (83) und EUGEN MÜLLERS (76) bereits gezeigt worden, daß Carbonsäureester $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}'$ mit Triphenyl-methyl-Natrium quantitativ die Natrium-carbeniate bilden:

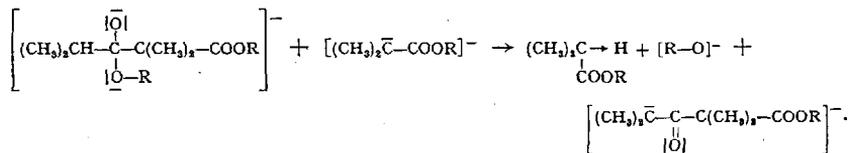


Führt man daher Esterkondensationen unter dem Einfluß von Triphenyl-methyl-Natrium durch, so liegt das Gleichgewicht dieser Startreaktion völlig auf seiten des Carbeniat-Anions. Zugleich wird aber

auch das Gleichgewicht der dritten Stufe der Esterkondensation wesentlich dadurch beeinflußt, daß nunmehr dank der dem Äthoxyl-Anion weit überlegenen Basizität des Triphenyl-methyl-Anions die Stabilisierung des ersten Addukts auch dann gelingt, wenn der entstehende β -Ketocarbonsäureester einen nur geringen oder überhaupt keinen Synergie-Effekt mehr zeigt. Der Bereich dieser Synthesen von β -Dicarbonylverbindungen mit Hilfe von Triphenyl-methyl-Natrium als Kondensationsmittel geht daher über den der eigentlichen CLAISENSchen Esterkondensation hinaus, da nunmehr auch Kondensationen der Ester $R_2CH \cdot COOR'$ zu α, α -disubstituierten β -Ketocarbonsäureestern $R_2CH \cdot CO \cdot C(R_2) \cdot COOR'$ möglich geworden sind. Ein typisches Beispiel hierfür ist die erstmalig von HAUSER und RENFROW jr. (43) mit einer Ausbeute von 45–60% durchgeführte Kondensation von Isobuttersäureester zu α, α -Dimethyl-isobutyrylessigester. Diese für die allgemeine Esterkondensation typische Reaktion verläuft nach folgendem Mechanismus:



Bei Anwendung einer geringeren Menge Triphenyl-methyl-Natrium kann die Stabilisierung auch durch das reichlich vorhandene Carbeniat-Anion des Esters bewirkt werden:



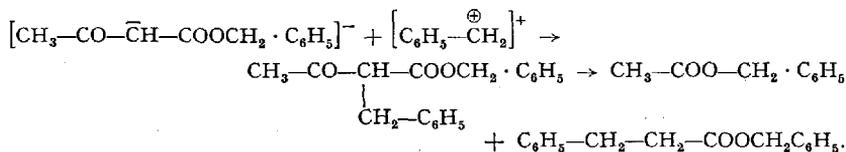
Das allgemeine Prinzip der Esterkondensationen, daß sich aus zwei elektroneutralen Komponenten unter dem Einfluß einer Base immer das im System mögliche am schwächsten basische Anion bildet, ist auch bei diesen Kondensationen gewahrt: Das Äthoxyl-Anion ist schwächer basisch als das Triphenyl-methyl-Anion; das entstehende Carbeniat-Anion des an sich elektroneutralen α, α -disubstituierten β -Ketocarbonsäureesters ist nur „Nebenprodukt“ dieses Säure-Basen-Austausches.

Das Triphenyl-methyl-Natrium hat sich ganz allgemein als sehr wertvolles Kondensationsmittel zur Selbstkondensation von Fettsäureestern erwiesen, wie die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse zeigen:

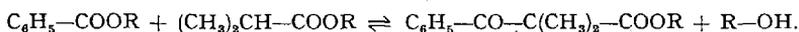
Tabelle 11. Selbstkondensation von Fettsäureestern durch Triphenyl-methyl-Natrium.

Carbonsäureester	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %	Literatur
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	81	(40)
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	63	(40)
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	63	(52)
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	25	(40)

Besonders beachtenswert ist neben der glatten Selbstkondensation des Isovaleriansäureesters, daß Benzylacetat unter dem Einfluß von Triphenyl-methyl-Natrium das normale Kondensationsprodukt gibt, während beim Erhitzen mit Natrium bzw. Natrium-benzylat der β -Phenyl-propionsäureester neben anderen Produkten entsteht. Diese „anomale“ Reaktion kommt dadurch zustande, daß der zunächst durch normale Esterkondensation entstehende Acetessigsäure-benzylester bei der relativ hohen Reaktionstemperatur von etwa 170° durch Benzylacetat benzyliert wird zu α -Benzyl-acetessigsäure-benzylester, der alsdann durch den anwesenden Benzylalkohol unter dem Einfluß von Natrium-benzylat alkoholtytisch unter Abspaltung von Benzylacetat in den Benzylester der Hydrozimtsäure übergeht:

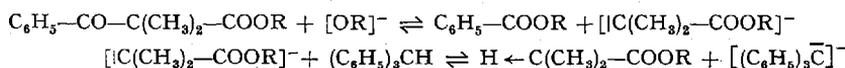


Die quantitative Bildung des Carbeniat-Anions des Fettsäureesters bei der Einwirkung von Triphenyl-methyl-Natrium ermöglicht auch, Kondensationen verschiedener Ester durchzuführen. So erhielten HAUSER und HUDSON jr. (39) durch Kondensation von Benzoesäureester mit Isobuttersäureester den α, α -Dimethyl-benzoylessigester:

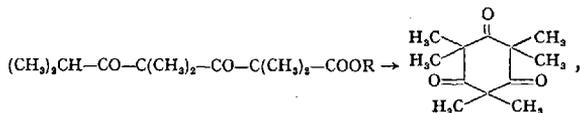


Es ist nun besonders bemerkenswert, daß man diesen Ester mit etwa 38% Ausbeute nur dann erhält, wenn man den Ansatz nach spätestens $\frac{1}{2}$ Std ansäuert. Bei längerem Stehen hingegen erhält man Benzoesäureester zurück neben Isobutyryl-isobuttersäureester und dem nächst höheren Acylierungsprodukt, dem Di-isobutyryl-isobuttersäureester. Diese Reaktion ist wohl so zu deuten, daß sich zunächst das Carbeniat-Anion des Isobuttersäureesters durch Alkohololyse zurückbildet,

das sich nunmehr mit gebildetem Triphenyl-methan unter Bildung des Triphenyl-methyl-Anions ins Gleichgewicht setzt, welches dann seinerseits die Kondensation zu Isobutyryl-isobuttersäureester bewirkt:



Der daneben durch zweimalige Isobutyrylierung entstehende Diisobutyryl-isobuttersäureester läßt sich durch Triphenyl-methyl-Natrium zu Hexamethyl-phloroglucin kondensieren:



während die Acetylverbindung des Isobutyryl-isobuttersäureesters dieser Reaktion nicht zugänglich ist (38).

Die Brauchbarkeit des Triphenyl-methyl-Natriums zur Kondensation zweier verschiedener Ester erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Tabelle 12. Kondensation verschiedener Ester durch Triphenyl-methyl-Natrium.

Esterkomponente	Methylenkomponente	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %	Literatur
HCOOC_2H_5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{HCO} \cdot \text{C(CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	16	(52)
$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{C(CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	61	(52)
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$	30	(1)
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{p})$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	44	(1)

Wie die beiden letztgenannten Kondensationen zeigen, bewährt sich auch bei der Anwendung von Triphenyl-methyl-Natrium die von HAUSER bei den Natriumamid-Kondensationen erfolgreich angewandte Kombination: leicht verseifbarer Ester als Esterkomponente und schwer verseifbarer Ester als Methylenkomponente.

Auch Acylierungen von Fettsäureestern mit Kohlensäureester zu Malonestern sind mit Hilfe von Triphenyl-methyl-Natrium mit Erfolg durchführbar; HAUSER, ABRAMOVITCH und ADAMS (34) erzielten folgende Carbonisierungen mit Diäthylcarbonat:

Tabelle 13. Carbonisierung von Fettsäureestern zu Malonestern mit Diäthylcarbonat und Triphenyl-methyl-Natrium.

Methylenkomponente	Malonester	Ausbeute %
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	47
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	54
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	72

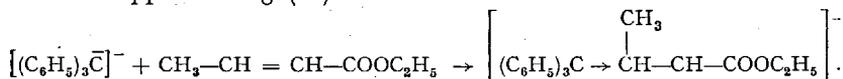
Die überwiegende Bildung des Carbeniat-Anions der Esterkomponente durch Triphenyl-methyl-Natrium ermöglicht auch die Acylierung von Fettsäureestern mit Säurechloriden. Diese Reaktion war bereits von SCHLENK und Mitarbeitern (83) durchgeführt worden und wurde von HAUSER und HUDSON jr. (52) verallgemeinert. Der Bereich solcher Acylierungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Tabelle 14. *Acylierung von Carbonsäureestern mit Säurechloriden.*

Säurechlorid	Methylenkomponente	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %	Literatur
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	51	(52)
$n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	58	(52)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	55/74	(52)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	50/65	(52)
$\text{Cl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	75	(52)
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	15	(52)
		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	39	(52)
$n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COCl}$	$(\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	49	(52)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOCH}_3$	34	(83)

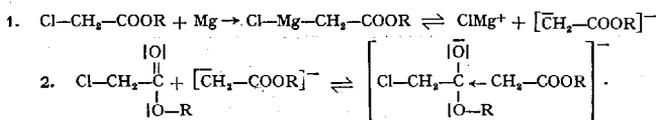
Als Kondensationsmittel besonders geeignet erwies sich das Triphenyl-methyl-Kalium, da es im Gegensatz zum Na-Salz in kochendem Äther beständig ist (60).

α, β -Ungesättigte Carbonsäureester wie Crotonsäureester geben mit Triphenyl-methyl-Natrium nicht das Carbeniat-Anion, sondern Addition an die Doppelbindung (65):

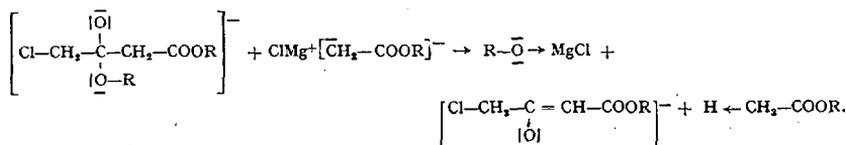


6. GRIGNARD-Verbindungen als Kondensationsmittel.

Die GRIGNARD-Variation der Esterkondensation ist schon lange bekannt. So erhielt ALEXANDROW (3) durch Einwirkung von Magnesium auf Chloressigester den γ -Chlor-acetessigester. Im Lichte moderner Anschauungen entsteht bei dieser Umsetzung zunächst aus Magnesium und Chloressigester die normale GRIGNARD-Verbindung. Das Anion dieser an sich hochpolarisierten Verbindung fungiert bei der anschließenden Kondensation im Übergangszustand als Carbeniat-Anion der Methylenkomponente, das mit einer weiteren als Esterkomponente reagierenden Molekel des Chloressigesters das erste instabile Addukt bildet:



Dank der dem Äthoxyl-Anion überlegenen Basizität des Carbeniat-Anions der durch die Startreaktion entstehenden GRIGNARD-Verbindung erfolgt nun die Stabilisierung:



Die GRIGNARD-Variation der Esterkondensation gehört daher zur Gruppe der *allgemeinen* Esterkondensationen, die auch dann zustande kommen, wenn der Ausgangsester die Konstitution Hal- CR_2 - COOC_2H_5 besitzt.

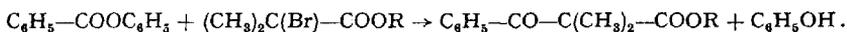
Neben dieser Selbstkondensation der α -Halogenfettsäureester gelingt aber auch die Kondensation von α -Halogenfettsäureestern mit anderen Carbonsäureestern zu β -Ketocarbonsäureestern, eine Reaktion, die in neuerer Zeit MONTAGNE (75) eingehend studiert hat. Bei Durchführung dieser Reaktion ist es naturgemäß zweckmäßig, den als Esterkomponente eingesetzten Ester in größerem Überschuß anzuwenden. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tabelle 15. GRIGNARD-Kondensation von α -Bromfettsäureestern mit Carbonsäureestern.

Esterkomponente	α -Bromfettsäureester	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	30
$n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	11
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	23
$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	gering
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	65
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	70
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	gering
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	20

Ausgehend von geeigneten Halogenketonen gelingt auch die Synthese von β -Diketonen auf metallorganischem Wege: So erhielten FUSON, TUGATE, FISHER (29) durch Kondensation von Acetomesitylenmagnesiumbromid mit Carbonsäurechloriden oder -estern die zugehörigen β -Diketone.

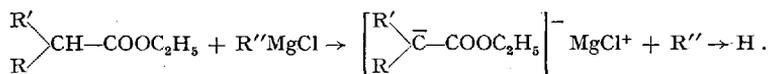
An Stelle des Magnesiums kann man bei diesen Kondensationen auch metallisches Zink oder Aluminium anwenden: BLOOM und HAUSER (13) gelangten durch Kondensation von Bromisobuttersäureester mit Phenylbenzoat unter dem Einfluß von metallischem Zink mit 52% Ausbeute zum α,α -Dimethylbenzoylessigester:



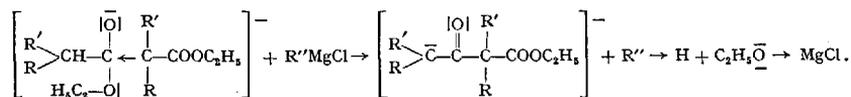
Diese Reaktion gelingt nur mit dem leicht verseifbaren Phenyl-ester; Benzoessäureäthylester reagiert nicht. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese Synthese einen Sonderfall der REFORMATSKY-Reaktion darstellt — ein Hinweis auf die Wesensgleichheit des Chemismus der Esterkondensation und der Aldolkondensation, als deren Abwandlung die REFORMATSKY-Reaktion aufzufassen ist.

Die bereits von BLAISE (12) entdeckte Variation der metallorganischen Kondensation eines Halogenfettsäureesters — Ersatz des als Esterkomponente reagierenden Carbonsäureesters durch das zugehörige Nitril — wurde in neuerer Zeit von A. HOREAU und J. JACQUES (51) eingehend studiert, und es wurde gefunden, daß auch diese Reaktion mit Bromisobuttersäureester gelingt.

Neben diesen von Halogenfettsäureestern ausgehenden Synthesen kennt man nun eine besonders elegante Variation der metallorganischen Esterkondensation, die darin besteht, daß nunmehr eine normale GRIGNARD-Verbindung $R'MgCl$ direkt als Kondensationsmittel eines halogenfreien Esters benutzt wird, wobei in erster Phase aus dem Carbonsäureester die $MgCl^+$ -Verbindung des Carbeniat-Anions des Esters entsteht unter Vereinigung des abgespaltenen Protons mit dem aus der zugesetzten GRIGNARD-Verbindung freiwerdenden Anion zum Kohlenwasserstoff:



Die Stabilisierung des in zweiter Phase entstehenden ersten Addukts erfolgt analog früheren Beispielen durch Einwirkung der GRIGNARD-Verbindung:



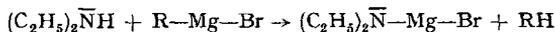
Gemäß dem geschilderten Chemismus entsteht nach SPIELMAN und SCHMIDT (88) aus Isobuttersäureester durch Einwirkung von Mesityl-Mg-bromid mit 26% Ausbeute der α,α -Dimethyl-isobutyrylessigsäureester; mit dem gleichen Kondensationsmittel gelingen auch die Selbstkondensationen des Isovaleriansäureesters (51% Ausbeute) und des tert.-Butylelessigsäureesters (32% Ausbeute), die des geringen Synionie-Effekts der Anionen der entstehenden β -Ketocarbonsäureester mit Natriumäthylat nach CLAISEN nicht durchführbar sind.

Dieses Beispiel zeigt bereits, daß es zweckmäßig ist, einen möglichst verzweigten, raumfüllenden Rest als Anion der GRIGNARD-Verbindung zu wählen, um unerwünschte Nebenreaktionen mit der Carbäthoxy-Gruppe zu vermeiden. So gelingt die Selbstkondensation des aciden

Phenyllessigsäureesters nach CONANT und BLATT (22) mit *Isopropyl*-Mg-bromid mit 94% Ausbeute, während nach HAUSER und Mitarbeitern (45) bei Anwendung von *Äthyl*-Mg-bromid die Ausbeute auf 8% absinkt. Ebenso erfolgreich erwies sich daher das *tert.*-Butyl-Mg-chlorid als Kondensationsmittel bei Esterkondensationen (103).

Nebenreaktionen an der Carbonester-Gruppe werden auch dann vermieden, wenn man den Ester eines höheren, insbesondere eines verzweigten, raumfüllenden Alkohols wählt: während Essigsäureäthylester ausschließlich mit dem GRIGNARD-Reagens an der Carbäthoxy-Gruppe reagiert, gelingt die Selbstkondensation des Essigsäure-*tert.*-butylesters zu Acetessigsäure-*tert.*-butylester mit 40 bis 50% Ausbeute mittels Isopropyl-Mg-bromid (53).

Da dem Azeniat-Anion $[\text{NH}_2]^-$ eine sehr hohe Protonaffinität zukommt, lag der Gedanke nahe, die Einwirkungsprodukte insbesondere sekundärer Amine auf normale Alkyl-Mg-halogenide, wie z. B. das Diäthylamino-Mg-bromid

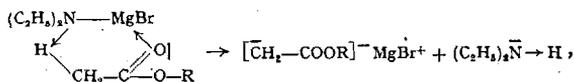


als Kondensationsmittel bei Esterkondensationen zu versuchen. Tatsächlich gelang es HAUSER und WALKER jr. (47), zu zeigen, daß mit Hilfe von Diäthylamino-Mg-Bromid Selbstkondensationen von Fettsäureestern durchführbar sind, wobei die noch mögliche Amidbildung sich nur beim Buttersäureäthylester störend bemerkbar machte, während der *tert.*-Butylester leicht kondensierte. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 16. Selbstkondensationen von Fettsäureestern durch Diäthylamino-magnesium-bromid.

Carbonsäureester	β -Ketocarbonsäureester	Ausbeute %
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}(\text{n})$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$	35
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	55
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	36
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	76
$n-\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	53
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	62

Es wurde bereits bei der Deutung des Chemismus der Esterkondensation darauf hingewiesen, daß der Bildung des Carbeniat-Anions eine gegenseitige Dipolbeeinflussung im Reaktionsknäuel sehr wahrscheinlich vorausgeht. Dies trifft nun insbesondere zu für die Aktivierung eines Carbonsäureesters durch ein Dialkylamino-Mg-halogenid zum Carbeniat-Anion der anschließenden Kondensation. Diese Reaktion wird wahrscheinlich eingeleitet durch Ausbildung eines cyclischen Koordinations-Komplexes:



der alsdann disproportioniert zu Diäthylamin und dem Carbeniat-Anion (47).

Während Isobuttersäure- und Isovaleriansäureester durch Diäthylamino-Mg-Bromid nicht kondensierbar sind, gelingen diese Reaktionen mit dem komplexeren Di-isopropylamino-Mg-bromid, mit dem FROSTICK jr. und HAUSER (28) folgende Ergebnisse erzielten:

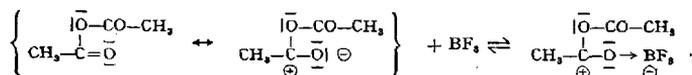
Tabelle 17. Selbstkondensationen von Fettsäureestern durch Di-isopropylamino-magnesium-bromid.

Carbonsäureester R=C, H ₁	β-Ketocarbonsäureester	Ausbeute %
C ₂ H ₅ ·COOR	C ₂ H ₅ ·CO·CH(CH ₃)·COOR	73
n-C ₃ H ₇ ·COOR	C ₃ H ₇ ·CO·CH(C ₂ H ₅)·COOR	65
(CH ₃) ₂ CH·COOR	(CH ₃) ₂ CH·CO·C(CH ₃) ₂ ·COOR	48—55
(CH ₃) ₂ CH·CH ₂ ·COOR	(CH ₃) ₂ CH·CH ₂ ·CO·CH(CH ₃) ₂ ·COOR	61—71
C ₁₁ H ₂₃ ·COOCH ₃	C ₁₁ H ₂₃ ·CO·CH(C ₁₀ H ₂₁)·COOCH ₃	92
C ₆ H ₅ O·CH ₂ COOR	C ₆ H ₅ O·CH ₂ ·CO·CH(OC ₆ H ₅)·COOR	76 (77)

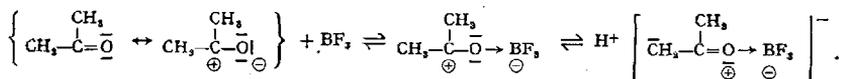
Das leicht zugängliche und leicht zu handhabende Di-isopropylamino-Mg-Bromid stellt somit ein wertvolles Kondensationsmittel zur Durchführung von Esterkondensationen dar; daneben scheint es auch zu Acylierungen mittels Säurechloriden geeignet, da das Reaktionsprodukt von Diphenylessigester mit Di-isopropylamino-Mg-bromid beim Behandeln mit Benzoylchlorid zu 38% in α,α-Diphenyl-benzoylessigester übergeht (28).

7. Ansolvosäuren als Kondensationsmittel.

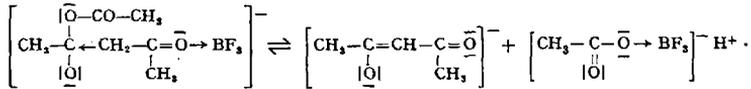
Die von MEERWEIN (66) entdeckte Eignung der Ansolvosäuren, vornehmlich des Bortrifluorids, zur Kondensation von Fettsäureanhydriden mit sich selbst oder mit Ketonen zu β-Diketonen führt auf einen Chemismus, der ebenfalls zu den allgemeinen Esterkondensationen gehört. Die Funktion der Esterkomponente übernimmt hierbei das Fettsäureanhydrid, das durch das BF₃ zur Carbenium-Grenzanordnung aktiviert wird:



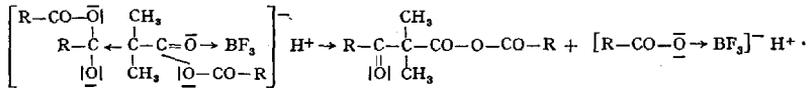
Gleichzeitig wird das Keton in ähnlicher Weise zum Carbeniat-Anion der Methylenkomponente aktiviert:



Die Stabilisierung des im Übergangszustand gebildeten ersten Addukts erfolgt leicht durch die hohe Bildungstendenz der hochaciden Borfluorid-essigsäure:



Die treibende Kraft der Reaktion stellt neben dem Synionie-Effekt diese energetisch begünstigte Bildung der Borfluorid-carbonsäure dar. Die Tendenz zur Bildung dieser hochaciden Verbindungen ist so stark, daß sie zur Steuerung dieser Kondensationen auch dann genügt, wenn der entstehenden β -Dicarbonylverbindung ein Synionie-Effekt nicht mehr zukommt. Es ist deshalb erklärlich, daß BF_3 auch die Selbstkondensation des Isobuttersäureanhydrids bewirkt: $[\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2]$



Der zweite Isobutyrylrest des Isobuttersäureanhydrids unterliegt danach der gleichen Reaktion, so daß das Endprodukt dieser Reaktion die BF_3 -Verbindung des α, α -Dimethyl-isobutyryl-acetanhydrids darstellt, das bei der Hydrolyse mit 81,5% Ausbeute in Isobutyron übergeht.

Die Kondensation von Ketonen mit Carbonsäureanhydriden unter dem Einfluß von Borfluorid haben in neuerer Zeit HAUSER und ADAMS (35), (37) eingehend untersucht. Während bei der Kondensation unsymmetrischer Ketone $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---R}$ mit Carbonsäureestern als Reaktionshauptprodukt die geradkettigen β -Diketone, $\text{R}'\text{---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_2\text{---R}$, entstehen, überwiegen bemerkenswerterweise bei der BF_3 -Kondensation zumeist die Acylierungsprodukte der α -Methylen-Gruppe, $\text{CH}_3\text{---CO---CH}(\text{R})\text{---CO---R}'$, wie die folgende Auswahl der mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigt:

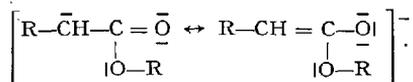
Tabelle 18. BF_3 -Kondensation von Ketonen mit Carbonsäureanhydriden.

Anhydrid der	Keton	β -Diketon	Ausbeute %
Essigsäure . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	32
n-Caprinsäure .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$	64
Essigsäure . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{n})$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	53
		$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	6
Propionsäure .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	47
		$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$	4
Essigsäure . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	16
		$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	25
Propionsäure .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	26
		$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	17
Essigsäure . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	41

Diese BF_3 -Methode der Kondensation unsymmetrischer Ketone mit Säureanhydriden zu α -monosubstituierten β -Diketonen stellt eine wertvolle Erweiterung der experimentellen Methodik dar, da sich die β -Diketone ihrer geringen CH-Acidität wegen im allgemeinen nach den üblichen Methoden nur schwer α -alkylieren lassen.

V. Endiolätherspaltung.

Die moderne Anschauung vom Mechanismus der Esterkondensation gründet sich auf die experimentell gesicherte Tatsache, daß die Aktivierung der Methylenkomponente in der Ausbildung des Carbeniat-Anions einer Carbonylverbindung $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}'$ besteht. Dieses Anion ist nun wie das Anion einer β -Dicarbonylverbindung mesomer zwischen den Grenzzuständen der Carbeniat- und der Enolat-Verteilung der Elektronenanordnung, die im Falle eines Carbonsäureesters folgendermaßen zu formulieren ist:



Bei der eigentlichen Esterkondensation reagiert nun, da das Ester-Anion bei der CLAISEN-Kondensation immer nur in geringer Konzentration neben einem großen Überschuß der Esterkomponente im Gleichgewicht vorhanden ist, das Anion der Methylenkomponente ausschließlich aus der energiereicheren und reaktionsfähigeren Carbeniat-Grenzanordnung heraus.

Es ist nun durchaus denkbar, daß bei besonderen Reaktionsbedingungen, insbesondere bei tieferen Temperaturen als zur Alkoholabsplattung aus dem ersten Addukt nötig sind, auch eine Reaktion aus der energieärmeren Enolat-Grenzanordnung heraus eintreten kann.

Vor rund 25 Jahren hatte nun H. SCHEIBLER in einer Reihe bekannter Arbeiten eine Reaktion von „Natrium-Essigester“ mit Essigester beschrieben, die bei niedriger Temperatur zunächst zu einem „primären Additionsprodukt“ beider Komponenten führen sollte, aus dem bereits beim Lösen in Wasser unter Abspaltung von Natriumacetat eine flüchtige, bei $76-78^\circ$ siedende Flüssigkeit entsteht, die damals als Ketenacetal angesprochen wurde. Nachdem nun BEYERSTEDT und McELVAIN gezeigt hatten, daß diese SCHEIBLERSche Substanz mit dem bei 124 bis 126° siedenden Ketenacetal nicht identisch sein konnte, und nachdem es weder SNELL und McELVAIN (87 a), (87 b), noch ADICKES und MEISTER (2 a) gelungen war, die SCHEIBLERSchen Versuche zu reproduzieren, erachtete man als ziemlich feststehend, daß SCHEIBLER ein experimenteller Irrtum unterlaufen war.

In einer in allerjüngster Zeit erschienenen Arbeit bestätigt nun SCHEIBLER (82a) erneut seine damaligen experimentellen Befunde. Danach soll die bei 76° siedende ungesättigte Verbindung aus Natriumäthylat und Essigester mit 15%, aus Triphenylcarbinol-Kalium und Essigester mit 50% Ausbeute entstehen. Weiterhin wird versucht, wahrscheinlich zu machen, daß die bei diesen besonderen Versuchsbedingungen entstandene Substanz das cis-1,2-Diäthoxy-äthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$, darstellt. Die Bildung dieser Verbindung wird von SCHEIBLER (82 b) als irreversible Konkurrenzreaktion der Esterkondensation gedeutet, die aus einem „chinhydronartigen Zwischenprodukt“ vor sich gehen soll.

Es erscheint somit nicht unwahrscheinlich, daß hier eine an sich mögliche Simultanreaktion aus der Enolat-Grenzanordnung des Essigester-Anions heraus vorliegen könnte, die eine Ergänzung und Abrundung der modernen Auffassung vom Wesen der Esterkondensation darstellen würde. Da jedoch auch die neuerlich

mitgeteilten Beweise für die Natur der von SCHEIBLER erhaltenen Verbindung als nicht ausreichend erscheinen, ist eine Behandlung dieser Reaktion nach den Prinzipien der modernen Mesomerielehre so lange verfrüht, als die einwandfreie Reproduzierbarkeit der SCHEIBLERSchen Versuche von dritter Seite nicht bewiesen wurde und als vor allem weitere und überzeugende Konstitutionsbeweise nicht vorliegen.

Literatur.

1. ABRAMOVITCH, B., and CH. R. HAUSER: Condensations. XVII. The Acylation of the Anions of Certain Alkyl Esters with Phenyl Esters. A New Method for the Preparation of Ethyl Propionylacetate and Certain Related β -Keto Esters. *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2271 (1942).
2. ADICKES, F. (G. HINDERER): Herstellung einiger Säureester, III. *J. pr.* (2) **150**, 89 (1938).
- 2a. —, u. M. MEISTER: Esterkondensation und Ketenacetale. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 2191 (1935).
3. ALEXANDROW, D. K.: Darstellungsmethode des γ -Chloracetessigesters. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 1024 (1913).
4. ARNDT, F., u. B. EISTERT: Über den Chemismus der CLAISEN-Kondensation. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 2386 (1936).
5. — — Zum Chemismus der Synthese des Acetessigesters. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1547 (1938).
6. —, u. L. LOEWE: Zur Rolle der Cyangruppe in tautomeren Systemen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1629 (1938).
7. — — Stereoisomere Enoläther, Acetale und CLAISEN-Kondensation. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1631 (1938).
8. — — Stereoisomere Enoläther, Acetale und CLAISEN-Kondensation. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 1635 (Fußnote 7a) (1938).
9. — H. SCHOLZ u. E. FROBEL: Beziehungen zwischen Acidität und Tautomerie. IV. Die Rolle der Cyangruppe. *Liebigs Ann. Chem.* **521**, 111 (1935).
10. AVISON, A. W. D., F. BERGEL, A. COHEN and J. W. HAWORTH: Thiophanone Derivatives. *Nature* **154** II, 459 (1944).
11. BAKA, B. R., M. V. QUENY, S. R. SAFIR and S. BERNSTEIN: Biotin. I. 2-Alkyl-thiophane-3,4-dicarboxylic acid. *J. org. Chem.* **12**, 138 (1947).
12. BLAISE, E. E.: Nouvelles réactions des dérivés organo-metalliques (II). — Éthers α -alcoyl- β -cétoniques. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **132**, 478 (1901).
13. BLOOM, M. S., and CH. R. HAUSER: The Use of Certain Phenyl Esters in the Reformatsky Reaction. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 152, (1944).
14. BODENDORF, K.: Über den Mechanismus von Aldehyd-, Keton- und Esterkondensationen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1338 (1934).
15. BRESLOW, D. S., E. BAUMGARTEN and CH. R. HAUSER: A New Synthesis of β -Keto Esters of the Type $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1286 (1944).
16. BRIESE, R. R., and S. M. McELVAIN: The Acetoacetic Ester Condensation. V. The Condensation of Higher Esters. *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 1697 (1933).
17. BROWN, W. G., and K. EBERLY: Hydrogen Exchange Reactions of Esters in Relation to Reactivity in Condensation Reactions. *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 113 (1940).
18. CHAKRAVARTI, R. N.: Studies in the Camphor Quinone Rearrangement. Part III. Synthesis of 2,3-Dimethylcyclohexan-1-one-4-carboxylic Acid and 3,6-Dimethylcyclohexan-1-one-4-carboxylic Acid. *J. Indian chem. Soc.* **21**, 322 (1944).

19. CHAKRAVARTI, R. N.: The Course of Cyclisation in the Formation of Alicyclic Rings. Part I. Effect of Alkyl Groups on the Cyclisation of Polycarboxylic Acids. *J. chem. Soc. (London)* **1947**, 1028.
20. CHATTERJEE, N. N., B. K. DAS and G. N. BARPUJARI: Experiments on the Synthesis of Keto-Acids. Action of Sodium Ethoxide on Diethylcyclopentanone-2-Carboxylate-2-Acetate. *J. Indian chem. Soc.* **17**, 161 (1940).
21. CLAISEN, L.: Über den Verlauf der Natracetessigester-Synthese. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **38**, 695 (1905).
22. CONANT, J. B., and A. H. BLATT: The Action of the Grignard Reagent on Highly Branched Carbonyl Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1227 (1929).
23. CONNOR, R., and D. B. ANDREWS: The Michael Condensation. II. The Reactivity of the Addendum. *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2713 (1934).
24. COX, R. F. B., E. H. KROEKER and S. M. McELVAIN: The Aceto-acetic Ester Condensation. VI. A Study of the Mechanism of the Reaction. *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1173 (1934).
25. DIECKMANN, W., u. A. KRON: Über die Acetessigester-Kondensation und ihre Umkehrung. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 1260 (1908).
26. FARMER, E. H., S. C. GHOSAL and G. A. R. KON: The Michael Reaction with Acetylenic Esters. *J. chem. Soc. (London)* **1936**, 1804.
27. FISHER, N., and S. M. McELVAIN: The Acetoacetic Ester Condensation. VII. The Condensation of Various Alkyl Acetates. *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1766 (1934).
28. FROSTICK, F. C. jr., and CH. R. HAUSER: Condensation of Esters by Diisopropyl-aminomagnesium Bromide and Certain Related Reagents. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1350 (1949).
29. FUSON, R. C., W. O. TUGATE and C. H. FISHER: Reactions of Bromomagnesium Enolates of Mesityl Ketones. II. Condensation. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2362 (1939).
30. GARDNER, J. A., and H. N. RYDON: Studies on the Michael Reaction. Part II. The Nature of the Condensation Produkt from Ethyl Benzylmalonate and Ethyl Fumarate. *J. chem. Soc. (London)* **1938**, 42.
31. GIDVANI, B. S., and G. A. R. KON: The Structure of the Glutaconic Acids and Esters. Part VI. Derivatives of β -Phenylglutaconic Acid. *J. chem. Soc. (London)* **1932**, 2443.
32. — — and C. R. WRIGHT: The Structure of the Glutaconic Acids and Esters. Part VII. α -Carbomethoxyglutaconic Esters. *J. chem. Soc. (London)* **1932**, 1027.
33. HAUSER, CH. R.: Condensations Brought About by Bases III. The General Course of the CLAISEN-Type of Condensation. *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1957 (1938).
34. — B. ABRAMOVITCH and J. T. ADAMS: Condensations XVIII. The Acylation of the Anions of Certain Esters with Ethyl Carbonate. *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2714 (1942).
35. —, and J. T. ADAMS: The Acetylation of Certain Unsymmetrical Aliphatic Ketones with Acetic Anhydride in the Presence of Boron Trifluoride. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 345 (1944).
36. — — The Acylation of Methyl Ketones with Aliphatic Esters to β -Diketones of the Type RCOCH_2COR . *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1230 (1944).
37. — — The Acylation of Ketones and Aliphatic Anhydrides by Means of Boron Trifluoride. Synthesis of β -Diketones. *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 284 (1945).

38. HAUSER, CH. R., and B. E. HUDSON jr.: Condensations Brought About by Bases. VII. The Acylation of Ethyl Isobutyryl-isobutyrate and the Cyclization of a 3,5-Diketo-Ester by Means of Sodium Triphenylmethyl. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3567 (1939).
39. — — Condensations Brought About by Bases. VIII. The Conversion of Ethyl Benzoyl-diethylacetate to Ethyl Benzoate and Ethyl Isobutyryl-isobutyrate in the Presence of Sodium Ethoxide and Triphenylmethane. The Reversibility of the Claisen Type of Condensation. *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 62 (1940).
40. — — The Acetoacetic Ester Condensation and Certain Related Reactions. *Organic Reactions*, Volume I, Chapter 9, 270. New York 1942.
41. —, and R. LEVINE: The Carboethoxylation and Carbonation of Ketones Using Sodium Amide. Synthesis of β -Keto Esters. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1768 (1944).
42. — — and R. F. KIBLER: Proportion of Ester Anions and Amide from Esters and Sodium Amide. — Carbonation of Esters. Synthesis of Malonic Acid Derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 26 (1946).
43. —, and W. B. RENFROW jr.: Certain Condensations Brought About by Bases. I. The Condensation of Ethyl Isobutyrate to Ethyl Isobutyryl-isobutyrate. *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1823 (1937).
44. — B. J. RINGLER, F. W. SWAMER and D. F. THOMPSON: Claisen Benzoylation of Certain Methylene Ketones with Phenyl Benzoate by Sodium Amide Methode. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2649 (1947).
45. — P. O. SAPERSTEIN and J. C. SHIVERS: Types of Reactions of Carboxylic Esters with Grignard Reagents. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 606 (1948).
46. — H. G. WALKER, R. LEVINE and R. F. KIBLER: The Carboethoxylation of Ethyl Phenylacetate and of Ethyl- α -Phenyl-n-butyrate using Sodium Amide. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 672 (1946).
47. — — Condensation of Certain Esters by Means of Diethylaminomagnesium Bromide. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 295 (1947).
48. HENECKA, H.: Zur Kenntnis der β -Dicarbonyl-Verbindungen, II. Mitteil.: *cis-trans*-Isomerie der Enole. *Chem. Ber.* **81**, 189 (1948).
49. — Zur Kenntnis der β -Dicarbonyl-Verbindungen, III Mitteil.: CH-Acidität, elektromerer Effekt und Reaktionsfähigkeit. *Chem. Ber.* **81**, 197 (1948).
50. HOLDEN, N. E., and A. LAPWORTH: The Additive Components of Ethyl Sodiomalonnate and Related Compounds. *J. chem. Soc. (London)* **1931**, 2368.
51. HOREAU, A., et J. JACQUES: Action des esters α -bromés sur les nitriles. Étude de la réaction de Blaise. *Bull. Soc. chim. France* (5) **14**, 58 (1947).
52. HUDSON, B. E., and CH. R. HAUSER: Condensations. XVI. Various Acylations and Alkylations of the Sodium Enolates of Aliphatic Esters. Methods for the Synthesis of α,α -Disubstituted β -Keto Esters and of Certain Other Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3156 (1941).
53. — J. C. SHIVERS and CH. R. HAUSER: Condensations. XX. Certain Acetoacetic Esters Condensations Effected by Means of Sodium or Potassium Amide and Isopropylmagnesium Bromides. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 2051 (1943).
54. INGOLD, CH. K., and H. N. RYDON: Validity of Holden and Lapworths Theory of the Mechanism of Abnormal Michael Additions. *J. chem. Soc. (London)* **1935**, 857.
55. IVANOV, D. A., et A. SPASSOFF: Condensation des phénylacétate et parachlor-phénylacétate d'éthyle au moyen des halogénures d-isopropyl-magnésien. *Bull. Soc. chim. France* (4) **49**, 375 (1931).

56. KARRER, P., u. H. SCHMID: Über das Thiophan-3-on. *Helv. chim. Acta* **27**, 116 (1944).
57. KENYON, J., and D. P. YOUNG: The Racemisation of Carboxylic Esters by Sodium Ethoxide and its Bearing on Claisen's Condensation. *J. chem. Soc. (London)* **1940**, 216.
58. KLAGES, F.: Über eine Verbesserung der additiven Berechnung von Verbrennungswärmen und der Berechnung der Mesomerie-Energie aus Verbrennungswärmen. *Chem. Ber.* **82**, 358 (1949).
59. LETTRÉ, H., W. MEINERS u. H. WICHMANN: Zur Kondensation von aliphatischen Nitrilen mit Estern, Aldehyden und Ketonen. *Naturwiss.* **33**, 157 (1946).
60. LEVINE, R., E. BAUMGARTEN and CH. R. HAUSER: The Preparation of Potassium Triphenylmethide and its Use in Certain Condensations. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1230 (1944).
61. — J. A. CONROY, J. T. ADAMS and CH. R. HAUSER: The Acylation of Ketones with Esters to Form β -Diketones by the Sodium Amide Methode. *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1510 (1945).
62. —, and CH. R. HAUSER: The Acylation and Carbethoxylation of Nitriles in the Presence of Sodium Amide. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 760 (1946).
63. McELVAIN, S. M.: Some Observations on the Acetoacetic Ester Condensation. *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 3124 (1929).
64. —, and K. H. WEBER: Acyl Exchanges between Esters and 1,3-Diketones and β -Keto-esters. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2192 (1941).
65. McPHEE, W. D., and E. G. LINDSTROM: The Reaction of Triphenylmethylsodium with Esters of α,β -Unsaturated Acids. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 2177 (1943).
66. MEERWEIN, H., u. W. PANNWITZ: Die Molekülverbindungen des Borfluorids mit dem Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren. *J. pr. (2)* **141**, 123 (1934).
67. —, u. D. VOSSEN: Synthese von Ketonen und β -Diketonen mit Hilfe von Borfluorid. *J. pr. (2)* **141**, 149 (1934).
68. MEINCKE, E. R., R. F. B. COX and S. M. McELVAIN: The Cyclization of Certain Ethylene Dimalonic Esters by Sodium Ethoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1133 (1935).
69. —, and S. M. McELVAIN: The Acetoacetic Ester Condensation. X. The Condensation of Ethyl α -Ethyl- α' -carbethoxy-adipate. *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1443 (1935).
70. MICHAEL, A.: On the Course of Addition of Malonic Enolates to α,β -Unsaturated Esters. *J. org. Chem.* **2**, 303 (1937).
71. —, u. J. ROSS: On the Course of Addition of Sodium Enol Alkyl Malonic Esters to α,β -unsaturated Esters. *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 4598 (1930).
72. — — The Course of Addition of Sodium Enol Alkylmalonic and Sodium Enol Alkylcyanacetic Esters to Unsaturated Esters. *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 1150 (1931).
73. — — The Partition Principle as Applied to the Structure of Enolic Sodium Derivatives of 1,3-Diketones and β -Keto Esters. *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2394 (1931).
74. — — The Course of Addition of the Sodium Enolates of Malonic and Methylmalonic Ester to Benzalacetophenone and to Crotonic Ester. *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 1632 (1933).
75. MONTAGNE, M.: Condensation des éthers α -bromés avec la magnésium (2e mémoire), préparation de quelques esters β -cétoniques de types divers. *Bull. Soc. chim. France (5)* **13**, 63 (1946).

76. MÜLLER, EUGEN, H. GAWLICK u. KREUTZMANN: Zur Kenntnis der PERKINSchen Synthese. II. Mitteilung. Liebigs Ann. Chem. **515**, 97 (1934).
77. MUNCH-PETERSEN, J., and CH. R. HAUSER: Acylations of Certain α -Alkoxy and α -Aryloxy Ketones and Esters. J. Amer. chem. Soc. **71**, 770 (1949).
78. NESS, A. B., and S. M. McELVAIN: The Enol Content of Some β -Keto Esters. J. Amer. chem. Soc. **60**, 2243 (1938).
79. PRÉVOST, CH., et A. KIRRMANN: Essai d'une théorie des réactions organiques. (Premier mémoire). Bull. Soc. chim. France (4) **49**, 226 (1931).
80. ROBERTS, D. C., and S. M. McELVAIN: The Acetoacetic Ester Condensation. XI. The Extent of the Condensation of Certain Monosubstituted Acetic Esters. J. Amer. chem. Soc. **59**, 2007 (1937).
81. ROLAND, J. R., and S. M. McELVAIN: The Reaction of Certain Monosubstituted Malonic Esters and Methylene Dimalonic Esters with Sodium Ethoxide. J. Amer. chem. Soc. **59**, 132 (1937).
82. RYDON, H. N.: Studies on the Michael Reaction. Part I. The Condensation of Ethyl Benzylmalonate with Ethyl Fumarate. J. chem. Soc. (London) **1935**, 420.
- 82a. SCHEIBLER, H., u. H. BAGANZ: Die stereoisomeren 1,2-Diäthoxyäthene. — Konstitutionsaufklärung der aus Essigsäureäthylester entstandenen, mit Keten-diäthylacetal isomeren Verbindung. Liebigs Ann. Chem. **565**, 157 (1950).
- 82b. — Über die beiden Konkurrenzreaktionen: Acetessigester-Kondensation und Äthendioläther-Spaltung. Liebigs Ann. Chem. **565**, 176 (1950).
83. SCHLENK, W., H. HILLEMANN u. J. RODLOFF: Über Reindarstellung und Reaktionen einiger kristallisierter Enolate. Liebigs Ann. Chem. **487**, 135 (1931).
84. —, u. E. MARCUS: Über Metalladditionen an freie Radikale. (Über Triarylmethyle. XII.). Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1664 (1914).
85. —, u. R. OCHS: Zur Kenntnis des Triphenylmethyl-Natriums. Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 608 (1916).
86. SHIVERS, J. C., M. L. DILLON and CH. R. HAUSER: Acylation of Esters with Esters to Form β -Keto Esters Using Sodium Amide. J. Amer. chem. Soc. **69**, 119 (1947).
87. SNELL, J. M., and S. M. McELVAIN: The Acetoacetic Ester Condensation. II. The Reaction of Aliphatic Esters with Sodium. J. Amer. chem. Soc. **53**, 750 (1931).
- 87a. — — The Acetoacetic Ester Condensation. IV. The Reaction Product of Certain Aliphatic Esters and Sodium Ethoxide. J. Amer. chem. Soc. **55**, 416 (1933).
- 87b. — — Further Remarks on the Preparation of Ketene Acetal. J. Amer. chem. Soc. **55**, 427 (1933).
88. SPIELMAN, M. A., and M. T. SCHMIDT: Mesitylmagnesium Bromide as a Reagent in the Acetoacetic Ester Condensation. J. Amer. chem. Soc. **59**, 2009 (1937).
89. SWAMER, F. W., and CH. R. HAUSER: The Action of Sodium Hydride on Certain Carbonyl Compounds. Condensations and Reductions. J. Amer. chem. Soc. **68**, 2647 (1946).
90. WAHL, A.: Sur la condensation de l'éther acétique avec les homologues supérieures. Ann. Chimie (8) **23**, 550 (1911).
91. —, et M. DOLL: Préparation des éthers acylacétiques. Bull. Soc. chim. France (4) **13**, 265 (1913).
92. —, et A. HALLER: Sur la condensation de l'éther acétique avec ses homologues supérieures. C. R. hebdomadaire des séances Acad. Sci. **152**, 95 (1911).

93. WALLINGFORD, V. H., A. H. HOMEYER and D. M. JONES: Alkyl Carbonates in Synthetic Organic Chemistry. I. Condensation with Organic Esters. Synthesis of Malonic Esters. J. Amer. chem. Soc. **63**, 2056 (1941).
94. — — — Alkyl Carbonates in Synthetic Organic Chemistry. II. Condensations with Ketones. Synthesis of β -Keto Esters. J. Amer. chem. Soc. **63**, 2252 (1941).
95. —, and D. M. JONES: Alkyl Carbonates in Organic Chemistry. IV. Alkylation of Malonic Esters by Alkyl Carbonates. J. Amer. chem. Soc. **64**, 578 (1942).
96. — — and A. H. HOMEYER: Alkyl Carbonates in Organic Chemistry. III. Condensation with Nitriles. Synthesis of α -Cyano Esters. J. Amer. chem. Soc. **64**, 576 (1942).
97. WISLICENUS, W.: Über die Synthese von Ketonsäureestern. Liebigs Ann. Chem. **246**, 310 (1888).
98. WOODWARD, R. B., and R. H. EASTMAN: Tetrahydrothiophene („Thiophane“) Derivatives. J. Amer. chem. Soc. **68**, 2229 (1946).
99. ZIEGLER, K., u. R. AURNHAMMER: Über vielgliedrige Ringsysteme. V. Die Bildungstendenz cyclischer Verbindungen. Liebigs Ann. Chem. **513**, 43 (1934).
100. — H. EBERLE u. H. OHLINGER: Über vielgliedrige Ringsysteme. I. Die präparativ ergiebige Synthese der Polymethylenketone mit mehr als 6 Ringgliedern. Liebigs Ann. Chem. **504**, 94 (1933).
101. —, u. A. LÜTTRINGHAUS: Über vielgliedrige Ringsysteme. III. Meta- u. para-Ringschlüsse in der Benzolreihe. Liebigs Ann. Chem. **511**, 1 (1934).
102. —, u. K. WEBER: Über vielgliedrige Ringsysteme. IV. Die Synthese des rac. Muscons. Liebigs Ann. Chem. **512**, 164 (1934).
103. ZOOK, H. D., W. J. MCALEER and L. HORWIN: Claisen Condensation by *t*-Butylmagnesium Chloride. J. Amer. chem. Soc. **68**, 2404 (1946).

(Abgeschlossen im Januar 1950.)

Den Herren S. M. McELVAIN und CH. R. HAUSER bin ich für freundliche und bereitwillige Überlassung einer größeren Anzahl Sonderdrucke ihrer einschlägigen Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

Dr. HANS HENECKA, Wuppertal-Elberfeld,
Wiss.-chem. Laboratorium der Bayer-Forschungsstätten.